橡胶工业手册

HANDBOOK OF RUBBER INDUSTRY

第六册

第八分册

成品方面

橡胶工业出版社

82.4073
4771
8

橡胶工业手册

修 订 版

第八分册

试 验 方 法

刘植榕 汤华远 郑亚丽 主编

化学工业出版社

059100

（京）新登字039号

内 容 提 要

本分册系对《橡胶工业手册》第六分册（上、下册）（试验方法）一书进行删增修订的。全分册共分三篇。第一篇介绍各种橡胶、配合剂和硫化橡胶的化学分析方法，增补了新型助剂和热塑性弹性体等分析方法；第二篇介绍仪器分析方法，增补了原子吸收光谱和X射线衍射分析方法；第三篇介绍试样制备、未硫化橡胶、硫化橡胶和骨架材料的物理性能试验，增补了其它物理性能试验、试验数据的数理统计分析以及电子计算机在物理性能试验中的应用。

本书主要供橡胶工业从事化学分析和物理性能试验的工人、技术人员以及管理干部使用，也可供有关部门工作人员和高等院校师生参考。

橡胶工业手册
修 订 版
第 八 分 册
试 验 方 法
刘植榕 汤华远 郑亚丽 主编

责任编辑：周伟斌 宋向雁
封面设计：季玉芳
封面题字：张玉崑
*
化学工业出版社出版发行
（北京和平里七区十六号楼）
化学工业出版社印刷厂印刷
平谷后罗庄装订厂装订
新华书店北京发行所经销
*
开本787×1092 1/16印张57 3/4插页2字数1693千字
1992年9月第1版 1992年9月北京第1次印刷
印 数 1— 5800
ISBN 7-5025-1023-0/TQ·597
定 价51.60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　周鸣岱　周俊伟
金晟娟　郑亚丽　赵光贤　钟延壎　姜志悌　涂毓贤　奚怀耀　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	副主编	
第 一 分册	谢遂志	刘登祥	周鸣岱
第 二 分册	王梦蛟	奚怀耀	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

本分册编写人员

第一篇

第一章　肖　健　董蕙珍　刘子楷　郑稻林　吴佩芝

第二章　贾乃诚　董蕙珍　于宝林　戴美英　谯先明　吴佩芝　刘子楷

第三章　张廷祯　殷人寿　马艳梅

附　录　谯先明

第二篇

第一章　许春瑄　张宗权　周青山

第二章　游心影　周青山　蔡善同

第三章　张　涛

第四章　张　涛　裘建民

第三篇

第一章　倪维钧

第二章　刘植榕

第三章　马隆芳　刘鹏起

第四章　郑亚丽

第五章　刘植榕

第六章　褚佩荣

第七章　王贵一

第八章　李金忠　李玉松　陈经盛　欧　戈

第九章　严松风

第十章　袁守才

第十一章　居隐翰

第十二章　王贵一

第十三章　黄仁河

第十四章　陈振宝

第十五章　王贵一

第十六章　郑亚丽

第十七章　曾令斌

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

图 2 3 7 不同改性剂改性的软质聚氯乙烯的两相分散形态

A —PVC Evaloy741；B—PVC P83；C—PVC CPE；D PVC EVA；E—PVC 块状NBR；F- PVC 粉末NBR

图3－2－78　各种橡胶并用和橡胶塑料并用体系经高锰酸钾染色后的相结构形态

(a)－不同橡胶并用体系的相结构形态，其中1.2.3.4为NBR／EPDM为70／30的并用胶不加均匀剂分别混炼1.3.5.10min后的效果，放大倍数为普通透射显微镜100倍（1～10同）；5.6.7.8为上述并用胶加入均匀剂后，分别混炼1.3.5.10min后的效果；9.10为NR／NBR并用体系不同并用比为50／50、20／80的相结构形态；(b)－不同橡胶塑料并用体系的相结构形态，其中1.2分别为NBR／PVC为70／30、BR／CPE为70／30放大倍数为普通透射显微镜100倍；3.4分别为SBR／PP为60／40、SBR／PP为15／85放大倍数为200倍；(c)浅色胶料填料分散状态，1.2.3.4为陶土在NR／BR并用体系混炼时间不同（电流最大时、拐点、拐点后延迟30s、拐点否延迟1min）的分射状态，放大倍数为普通显微镜斜光反射放大40倍

注：图3－2－78 (a)和(b)中红棕色暗相为不饱和度较高的相

目　　录

第一篇　化学分析

第一章　橡胶分析方法

第一节　橡胶通用分析方法……1
一、外观……1
二、取样……1
三、相对密度测定……2
四、加热减量测定……3
五、挥发物含量测定……3
六、水分测定……4
七、灰分测定……5
八、溶剂抽出物测定……5
九、不饱和度测定……7
十、凝胶含量测定……8
十一、橡胶色泽测定……10
十二、分子量及分子量分布测定……10
第二节　天然橡胶分析方法……18
一、杂质含量测定……18
二、塑性保持率测定……19
三、华莱士塑性值和加速贮藏硬化值测定……19
四、硫化特性测定……20
五、天然橡胶的试验配方和硫化特性的评价……21
六、水溶物测定……22
七、橡胶烃含量测定……23
八、氮含量测定……23
九、铜含量测定……24
十、锰含量测定……25
十一、铁含量测定……26
第三节　合成橡胶分析方法……27
一、丁苯橡胶分析……27
（一）有机酸含量测定……27
（二）皂含量测定……28
（三）用元素分析法测定丁二烯和苯乙烯……29
（四）充油丁苯橡胶油含量测定……30
（五）丁苯橡胶中防老剂含量测定……31
二、顺丁橡胶分析……35
（一）防老剂264含量测定……35
（二）顺式－1,4结构含量测定……36
三、乙丙橡胶分析……37
（一）丙烯含量测定……37
（二）不饱和度测定……38
（三）防老剂264含量测定……38
四、氯丁橡胶分析……38
（一）盐酸含量测定……38
（二）总氯含量测定……39
（三）总硫含量测定……39
（四）游离硫含量测定（亚硫酸钠法）……40
（五）皂化值测定……41
五、丁腈橡胶分析……41
（一）结合丙烯腈含量测定……41
（二）防老剂D含量测定……42
（三）溶胀度测定……43
（四）羧基液体丁腈橡胶结合丙烯腈含量测定……43
（五）液体丁腈橡胶特性粘数测定……43
六、聚异戊二烯橡胶（稀土体系）分析……44
（一）特性粘度测定……44
（二）凝胶含量测定……45
（三）顺式-1,4结构链节百分含量测定……45
七、丁基橡胶分析……50
（一）防老剂含量测定……50
（二）氯化丁基橡胶中氯含量测定……51
（三）不饱和度测定……52
八、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）三元共聚物分析……52
（一）定性分析……52
（二）元素分析……52

（三）用氧化剂进行分解……52
（四）韦氏法测定丁二烯含量……53
（五）红外光谱法测定共聚物的组分……53
第四节　特种合成橡胶分析方法 ……53
一、硅橡胶分析方法……53
（一）二甲基硅橡胶（包括（中、低）苯基硅橡胶）……54
（二）嵌段甲基室温硫化硅橡胶……54
（三）甲基乙烯基硅橡胶……56
（四）耐燃室温、中温硫化硅橡胶……56
（五）苯撑硅橡胶……60
（六）氟硅橡胶……61
（七）腈硅橡胶……62
二、氟橡胶分析……63
（一）含氟烯烃共聚物……63
（二）羟基亚硝基氟橡胶……67
三、聚氨酯橡胶分析……67
（一）预聚体（多元醇与异氰酸酯反应物）的分析……67
（二）聚氨酯弹性体的分析……68
四、聚硫橡胶分析……71
（一）半固态聚硫橡胶分析……71
（二）液态聚硫橡胶分析……75
（三）固态聚硫橡胶分析……76
五、氯磺化聚乙烯橡胶分析……76
（一）挥发分测定……76
（二）铁含量测定……76
（三）氯含量测定（氧瓶燃烧法）……77
（四）硫含量测定（氧瓶燃烧法）……77
六、丙烯酸酯橡胶分析……77
（一）丙烯酸酯含量测定……77
（二）游离酸含量测定……78
（三）皂化值测定……78
（四）全酯分含量测定……79
（五）聚合度测定……79
七、氟醚橡胶分析……79
（一）粘度测定……79
（二）水分测定……79
（三）氯含量测定（氧瓶燃烧法）……79
第五节　再生胶分析方法 ……80
一、水分测定……80
二、150℃加热失重测定……80
三、灰分测定……80
四、纤维含量测定……80
五、丙酮抽出物测定……80
六、颗粒含量测定……81
七、氯仿抽出物测定……81
八、橡胶烃含量测定……81
九、游离硫含量测定……81
十、硫化物型硫含量测定……81
十一、炭黑含量测定……81
第六节　胶乳分析方法 ……82
一、天然胶乳分析……82
（一）氮含量测定……82
（二）总固体含量测定……82
（三）干胶含量测定……83
（四）凝固物含量测定……83
（五）粘度测定……83
（六）挥发脂肪酸值的测定……84
（七）KOH值的测定 ……85
（八）机械稳定性测定（MST）……86
（九）氧化锌机械稳定性测定（ZST）……86
（十）热稳定性测定……87
（十一）氧化锌粘度测定（ZOV）……87
（十二）胶乳粒径测定（电子显微镜法）……87
二、合成胶乳分析……88
（一）pH值测定 ……88
（二）总固体含量测定……88
（三）凝固物含量测定……89
（四）粘度测定……89
（五）密度测定……89
（六）表面张力测定……90
（七）高速机械稳定性测定……90
（八）丁腈胶乳游离丙烯腈含量测定……91
（九）丁腈胶乳结合丙烯腈含量测定……92
（十）丁苯胶乳挥发性不饱和物测定……92
（十一）丁苯胶乳结合苯乙烯含量测定……93
第七节　热塑性弹性体及合成树脂分析方法 ……93
一、合成树脂通用分析方法……93
（一）塑料树脂灰分的测定……93
（二）热塑性塑料软化点（维卡）的测定……93

（三）塑料熔融指数测定……94
二、聚氯乙烯树脂分析方法……95
（一）糊粘度测定……95
（二）过筛率测定（调湿法）……95
（三）水分含量测定……96
（四）绝对粘度测定……96
（五）聚氯乙烯树脂干筛试验方法……97
（六）黑黄点测定……97
（七）电导率测定……98
（八）表观密度测定……98
三、聚乙烯树脂和聚丙烯树脂分析方法……98
（一）高密度聚乙烯树脂密度测定……98
（二）聚丙烯等规指数测试方法……100
四、聚苯乙烯树脂分析方法……101
（一）挥发物测定……101
（二）相对密度测定……101
（三）粒度测定……102
（四）聚苯乙烯树脂中甲醇可溶物测定……102
主要参考文献……102

第二章　橡胶配合剂分析方法

第一节　硫化剂、促进剂、防老剂和活性剂分析方法……104
一、通用分析方法……104
（一）熔点测定……104
（二）加热减量测定……108
（三）灼烧减量测定……108
（四）灰分测定……109
（五）盐酸不溶物测定……109
（六）细度测定……110
（七）粘度测定（旋转粘度计法）……110
（八）机械杂质测定……111
（九）磁铁吸出物测定……111
（十）促进剂、防老剂的定性鉴定……112
二、硫化剂分析方法……113
（一）硫黄分析方法……113
（二）不溶性硫黄分析方法……123
（三）过氧化二异丙苯(DCP)纯度测定……127
（四）三氯乙酸铬分析方法……128
（五）硫化剂MOCA(3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷）分析……129
（六）二月桂二丁基锡中锡含量测定……129
（七）正硅酸乙酯……130
（八）1,6-己二胺分析方法……131
（九）三亚乙基四胺分析方法……132
（十）N,N′-双肉桂叉-1,6-己二胺分析方法……132
（十一）过氧化苯甲酰(BP)纯度测定……132
（十二）2,4-二氯过氧化苯甲酰纯度测定……133
（十三）二叔丁基过氧化物纯度测定……134
（十四）2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷纯度测定……134
（十五）碱式亚磷酸铅中铅含量测定……135
三、促进剂分析方法……135
（一）促进剂D纯度测定……136
（二）促进剂M纯度测定……136
（三）促进剂DM纯度测定……136
（四）促进剂DM中游离促进剂M含量测定……137
（五）促进剂H纯度测定（六亚甲基四胺含量测定）……137
（六）促进剂M中锌含量测定……138
（七）促进剂ZDC中锌含量测定……139
（八）促进剂ZDC中水溶性锌盐测定……139
四、活化剂分析方法……139
（一）氧化锌纯度测定……139
（二）轻质氧化镁纯度测定……140
（三）氢氧化钙纯度测定……140
（四）一氧化铅纯度测定……141
（五）氯化亚锡纯度测定……141
五、防老剂分析方法……141
（一）防老剂A凝固点的测定……131
（二）防老剂A中游离苯胺含量的测定……142
（三）防老剂D中游离胺（苯胺）含量的测定……143
（四）防老剂AW挥发分的测定……143
（五）防老剂RD软化点的测定（环球法）……143
（六）防老剂BLE-C中BLE含量的测定……144
（七）防老剂BLE-W中BLE含量的测定……144

第二节 补强填充剂分析方法 …… 144
一、炭黑分析方法…… 144
（一）炭黑粒径的测定…… 145
（二）炭黑比表面积的测定…… 148
（三）炭黑结构的测定…… 166
（四）炭黑形态学参数的测定…… 169
（五）炭黑表面化学性质的测定…… 174
（六）炭黑导电性能的测定…… 177
（七）炭黑不纯物的测定…… 179
（八）粒状炭黑质量测定法…… 183
二、白炭黑分析方法…… 184
（一）沉淀法白炭黑…… 184
（二）气相法白炭黑…… 187
（三）高补强透明白炭黑…… 193
（四）D_4（八甲基环四硅氧烷）处理白炭黑憎水率的测定…… 194
三、其它补强填充剂分析方法…… 194
（一）橡胶工业用瓷土粉（陶土粉）分析方法…… 194
（二）碳酸钙分析方法…… 198
（三）轻质碳酸镁分析方法…… 201
（四）硫酸钡分析方法…… 203
（五）氢氧化铝分析方法…… 203
（六）滑石粉分析方法…… 204
（七）云母粉分析方法…… 208
（八）硬质胶粉分析方法…… 208
第三节 软化剂分析方法 …… 209
一、软化剂通用分析方法…… 210
二、软化剂专用分析方法…… 214
第四节 溶剂分析方法 …… 218
一、溶剂通用分析方法…… 218
二、溶剂专用分析方法…… 220
第五节 着色剂分析方法 …… 222
一、无机着色剂专用分析方法…… 222
二、着色剂通用分析方法…… 226
第六节 其它配合剂分析方法 …… 228
一、发泡剂分析方法…… 228
二、再生活化剂分析方法…… 231
三、结构控制剂分析方法…… 233
（一）二苯基硅二醇…… 233
（二）羟基硅油…… 235
（三）羟基氟硅油…… 240
四、防焦剂分析方法…… 240
（一）N-（环己基硫代）酞酰亚胺（防焦剂CTP）…… 240
（二）水杨酸…… 241
（三）苯二甲酸酐…… 242
（四）乙酸钠…… 243
（五）苯甲酸…… 244
五、塑解剂分析方法…… 245
（一）五氯硫酚锌盐…… 245
（二）塑解剂12-1…… 245
六、其它类物质分析方法…… 245
（一）工业甲醛溶液的分析方法…… 245
（二）工业用氢氧化钠的分析方法…… 247
（三）工业水杨酸的分析方法…… 247
（四）亚麻仁油的分析方法…… 248
（五）橡胶胶粘剂A的分析方法…… 249
（六）橡胶胶粘剂RS的分析方法 …… 250
附录 …… 250
附录一 一般试剂配制…… 251
附录二 标准溶液的配制与标定…… 262
附录三 比色用标准溶液配制…… 278
附录四 指示剂溶液配制…… 280
附录五 标准缓冲溶液的配制和保存…… 284
附录六 常用酸碱浓度表…… 285
附录七 水的密度和体积与温度的关系 …… 286
附录八 常用冷却剂…… 286
附录九 常用加热溶液的加热温度…… 288
附录十 运动粘度与恩氏粘度（条件度）换算表…… 288
附录十一 平行试验误差参考表…… 289
附录十二 溶液浓度的表示法及其换算 …… 290
主要参考文献…… 292

第三章 硫化橡胶分析方法

第一节 硫化橡胶的鉴定与测定 …… 293
一、胶种鉴定的预测…… 293
（一）了解样品的来源和用途…… 294
（二）样品的外观检查…… 294
二、橡胶的通性试验…… 294
（一）燃烧特征试验…… 294
（二）热分解物试验…… 294
（三）纸上斑点试验…… 298
（四）薄层色谱试验…… 298
三、橡胶的特性试验…… 302

(一) 天然橡胶与聚异戊二烯
橡胶的鉴别…… 303
(二) 丁苯橡胶的鉴定…… 303
(三) 丁腈橡胶的鉴定…… 304
(四) 含氯橡胶的鉴定…… 304
(五) 顺丁橡胶的鉴定…… 305
(六) 丁基橡胶的鉴定…… 305
(七) 乙丙橡胶的鉴定…… 305
(八) 丁吡橡胶的鉴定 …… 305
(九) 酯类橡胶的鉴定…… 305
(十) 硅橡胶的鉴定…… 306
(十一) 氯橡胶的鉴定…… 307
(十二) 含溴橡胶的鉴定…… 307
四、橡胶含量的测定…… 307
(一) 天然橡胶含量的测定
(铬酸氧化法) …… 308
(二) 丁苯橡胶中结合苯乙烯
含量的测定…… 308
(三) 氯丁橡胶含量的测定…… 308
(四) 丁基橡胶含量的测定…… 308
(五) 丁腈橡胶中丙烯腈含量的测定… 308
(六) 聚异丁烯橡胶含量的测定…… 308
第二节 硫化橡胶中硫化剂分析方法
…… 309
一、含硫硫化剂的分析…… 310
(一) 硫的鉴定…… 310
(二) 硫的测定…… 310
二、非硫黄硫化剂的鉴定…… 312
(一) 过氧化物的鉴定…… 312
(二) 对苯醌二肟的鉴定…… 314
(三) 树脂类硫化剂的鉴定…… 314
(四) 胺类硫化剂的鉴定…… 314
第三节 薄层色谱法鉴定硫化胶中
促进剂 …… 315
一、样品处理…… 315
二、薄层色谱条件…… 316
三、秋兰姆类促进剂的鉴定…… 316
四、胍类促进剂的鉴定…… 316
五、次磺酰胺类和噻唑类促进剂的鉴定… 316
六、结果判断…… 317
第四节 硫化橡胶中防老剂分析方法
…… 317
一、防老剂的鉴定…… 317
(一) 点滴呈色试验法…… 317
(二) 薄层色谱法…… 318
二、防老剂的测定(光度法) …… 319
(一) 显色剂的配制…… 319
(二) 标准曲线绘制…… 321
(三) 萘胺类、酚类、对苯二胺类
防老剂的测定…… 322
(四) 并用防老剂的测定…… 322
第五节 硫化橡胶中炭黑分析方法 … 323
一、炭黑类型的鉴定…… 323
(一) 样品制备…… 323
(二) 炭黑的鉴定…… 323
二、炭黑含量的测定…… 324
(一) 硝酸氧化法…… 324
(二) 管式炉高温热解法…… 325
第六节 硫化橡胶中无机填料
分析方法 …… 326
一、试液的制备…… 326
二、无机元素的鉴定…… 326
(一) 钙的鉴定…… 326
(二) 镁的鉴定…… 326
(三) 锌的鉴定…… 327
(四) 铁的鉴定…… 327
(五) 铝的鉴定…… 327
(六) 钛的鉴定…… 327
(七) 硅的鉴定…… 327
(八) 钡的鉴定…… 328
(九) 铅的鉴定…… 328
三、无机元素的测定…… 328
(一) 氧化锌、氧化镁和碳酸钙的测定
…… 328
(二) 氧化铁、硫化锌和氧化铝的测定
…… 329
(三) 硫酸钡的测定…… 330
(四) 二氧化钛的测定…… 331
(五) 二氧化硅的测定…… 332
第七节 硫化橡胶中增塑剂(软化剂)
的鉴定 …… 332
一、一般鉴定方法…… 332
(一) 三氧化二铝柱上层析分离…… 332
(二) 薄层层析法…… 333
(三) 溴化法和亚硫酸钠法…… 333
二、特性试验…… 334
(一) 酯类增塑剂的鉴定…… 334
(二) 松香的鉴定…… 335
(三) 硬脂酸和石蜡的鉴定…… 335
第八节 硫化橡胶中溶剂抽出

物的测定 …… 335
一、丙酮抽出物的测定 …… 336
二、三氯甲烷抽出物的测定 …… 336
三、乙醇氢氧化钾抽出物的测定 …… 336
四、丙酮抽出物中酸值的测定 …… 337
五、丙酮抽出物中皂化值的测定 …… 337
六、丙酮抽出物中未皂化物的测定 …… 338
七、抽出物中蜡状碳氢化合物的测定 …… 338
八、抽出物中软化剂的测定 …… 339
第九节 硫化橡胶中树脂的鉴定 …… 339
一、丁腈橡胶中聚氯乙烯的鉴定 …… 339
二、氯化聚醚的鉴定 …… 340
三、三元尼龙（548树脂）的鉴定 …… 340
四、聚砜类塑料的鉴别 …… 340
五、聚乙烯的鉴定 …… 341
六、聚甲醛的鉴定 …… 341
七、酚醛树脂的鉴定 …… 341
八、ABS树脂和聚碳酸酯的鉴定 …… 342
第十节 硫化橡胶中纤维的鉴定 …… 342
一、纤维鉴定的一般方法 …… 342
（一）燃烧特征试验 …… 342
（二）酸碱性试验 …… 342
（三）溶解试验 …… 343
（四）着色试验 …… 343
（五）密度、熔点或软化点的测定 …… 343
（六）薄层层析试验 …… 344
二、纤维的特性试验 …… 345
（一）聚酰胺纤维品种的鉴别 …… 345
（二）聚酯纤维的鉴定 …… 346
（三）尼龙6、聚酯和维尼纶的鉴别 …… 346
（四）纤维的仪器分析方法 …… 347
第十一节 工艺过程中混炼胶分析 …… 347
一、分析项目的确定 …… 348
二、分析程序和方法 …… 348
主要参考文献 …… 350

第二篇 仪器分析

第一章 光谱分析

第一节 红外光谱法 …… 351
一、基本知识 …… 351
二、红外光谱仪及操作技术 …… 352
（一）红外光谱仪 …… 352
（二）样品制备方法 …… 352
（三）标准谱图集 …… 355
三、红外光谱法在橡胶工业中的应用 …… 357
（一）胶种鉴定 …… 357
（二）配合剂鉴定 …… 358
（三）红外光谱在聚合物结构研究中的应用 …… 358
（四）红外光谱法定量分析 …… 358
（五）红外光谱在研究化学反应中的应用 …… 359
四、红外光谱技术的新发展 …… 364
附录 橡胶和部分树脂红外光谱图 …… 367
第二节 紫外光谱法 …… 376
一、基本原理 …… 376
（一）概念 …… 376
（二）吸收定律 …… 376
（三）参照标准 …… 377
（四）紫外光谱与分子结构 …… 378
二、试验技术 …… 380
（一）仪器 …… 380
（二）国产紫外分光光度计 …… 381
（三）光学材料的透光特性及滤色片的选择 …… 381
（四）溶剂的选择 …… 381
（五）定量测定 …… 382
（六）常用的检索工具 …… 386
三、应用 …… 387
（一）防老剂和促进剂的紫外光谱与比色分析 …… 387
（二）工艺填充油的分析 …… 389
（三）炭黑的分析 …… 389
（四）橡胶的分析 …… 391
（五）交联键类型的研究及其它 …… 393
（六）反应动力学的研究 …… 393
第三节 原子吸收光谱法 …… 393
一、基本原理 …… 393
（一）概论 …… 393
（二）原理 …… 394
（三）定量分析的理论基础 …… 394
二、实验技术 …… 394
（一）原子吸收光谱仪 …… 394

（二）空心阴极灯…… 395
（三）火焰原子化器…… 396
（四）乙炔-空气火焰 …… 396
（五）分析方法…… 397
三、火焰原子吸收光谱法在橡胶工业分析上的应用…… 398
（一）样品处理和试液制备…… 398
（二）应用实例…… 398
主要参考文献…… 403

第二章　色谱分析法

第一节　气相色谱法 …… 405
一、基本原理…… 405
（一）应用范围…… 405
（二）流程…… 405
（三）常用术语及其概念…… 406
（四）固定相…… 406
二、试验技术…… 407
（一）基本操作…… 407
（二）操作条件的选择…… 407
（三）鉴定器…… 408
三、定性分析和定量分析…… 409
（一）定性分析…… 409
（二）定量分析…… 409
四、裂解气相色谱法…… 410
（一）裂解装置…… 410
（二）试验条件的选择…… 412
（三）定性、定量分析举例…… 413
第二节　高效液相色谱法 …… 415
一、概述…… 415
二、基本原理…… 416
（一）高效液相色谱的分离过程…… 416
（二）表征色谱分离的主要参数…… 417
三、实验技术…… 419
（一）高效液相色谱仪流程…… 419
（二）泵…… 419
（三）色谱柱…… 419
（四）检测器…… 419
（五）流动相…… 419
四、液相色谱在橡胶工业分析上的应用 …… 420
（一）有机配合剂的分析…… 420
（二）橡胶分子量及其分布的测定…… 426
第三节　薄层色谱法 …… 429
一、基本原理…… 429
二、试验技术…… 130
（一）吸附剂…… 430
（二）层析板的制备…… 430
（三）展开剂…… 431
（四）显色剂…… 432
（五）分析步骤…… 433
三、应用…… 433
（一）防老剂的鉴定…… 434
（二）促进剂的鉴定…… 434
（三）硫化剂的鉴定…… 434
（四）增塑剂的鉴定…… 434
（五）其它…… 434
四、薄层色谱扫描仪定量法…… 435
（一）概述…… 435
（二）测定方法和应用范围…… 435
主要参考文献…… 436

第三章　显微技术分析法

第一节　光学显微镜法 …… 438
一、分类…… 438
二、基本原理…… 438
（一）光学显微镜…… 438
（二）相差显微镜…… 440
（三）偏光显微镜…… 441
（四）暗视野显微镜…… 442
三、制样方法…… 442
四、应用…… 443
（一）测定胶料中各种填料的分散状态 …… 443
（二）胶料表面喷霜的研究…… 444
（三）在纤维骨架材料取向研究中的应用…… 445
（四）在高聚物并用研究中的应用…… 445
（五）帘线浸胶层或钢丝附胶状况的观察…… 447
（六）在橡胶短纤维复合材料研究中的应用…… 447
第二节　电子显微镜 …… 448
一、概论…… 448
二、电镜的结构及其原理…… 449
三、制样方法…… 450
（一）透射电镜制样方法…… 450
（二）扫描电镜制样方法…… 453
四、应用…… 453
（一）胶料中炭黑和各种填料分散

状态的研究…… 453
（二）在高聚物并用研究中的应用…… 454
（三）在热塑性弹性体研究中的应用… 456
（四）在微相分离研究中的应用…… 457
（五）高聚物分子量的测定…… 457
（六）在短纤维-橡胶复合材料研究中的应用…… 457
（七）在橡胶老化研究中的应用…… 458
（八）在胶料喷霜物研究中的应用…… 458
（九）胶乳粒子粒径的测定…… 459
（十）炭黑微观结构的测定…… 460
主要参考文献…… 461

第四章 X射线衍射法、热分析法及核磁共振波谱法

第一节 X射线衍射法 …… 462
一、X射线衍射法的基本原理…… 462
二、实验方法…… 463
（一）粉末照相法…… 463
（二）衍射仪法…… 463
三、X射线衍射在橡胶工业中的应用…… 465
（一）橡胶用各种配合剂的鉴定…… 465
（二）在炭黑结构研究中的应用…… 466
（三）在骨架材料分析中的应用…… 466
（四）在各种橡胶研究中的应用…… 468
第二节 热分析法 …… 470
一、概论…… 470
二、热分析的原理和方法…… 471
（一）差示热分析的基本原理…… 471
（二）差示扫描量热法测定的原理…… 473
（三）热重法测定的原理…… 473
（四）热机械分析测定的原理…… 473
三、热分析在橡胶工业中的应用…… 174
（一）差热分析和差示扫描量热法的应用…… 474
（二）TG和DTG分析在橡胶工业中的应用…… 477
（三）热机械分析的应用…… 479
第三节 核磁共振波谱法 …… 480
一、基本原理…… 480
二、核磁共振波谱仪…… 481
三、在橡胶工业中的应用…… 483
（一）研究橡胶微观结构及鉴定硫化胶胶型…… 483
（二）研究橡胶硫化和补强机理…… 484
（三）研究橡胶多相体系…… 485
主要参考文献…… 485

第三篇 物理性能试验

第一章 硫化橡胶试验的试样制备

第一节 生胶试样制备 …… 486
一、取样…… 486
二、生胶试样的制备…… 486
（一）天然橡胶试样的制备…… 486
（二）合成橡胶试样的制备…… 486
第二节 硫化橡胶试验的试样制备 … 487
一、配料…… 487
二、混炼…… 488
（一）设备…… 488
（二）混炼程序…… 491
三、硫化…… 492
（一）设备…… 492
（二）硫化平板温度和校正方法…… 492
（三）硫化平板平行度的校正…… 493
（四）未硫化半成品胶料的准备…… 493
（五）模型…… 494
（六）硫化程序…… 494
（七）影响因素…… 496
第三节 试样的制备 …… 497
一、试样厚度…… 497
（一）模压试样的厚度…… 497
（二）从制品上取样…… 497
二、试样的打磨…… 498
三、试样的裁切…… 498
（一）固定刀刃的裁刀…… 498
（二）可调换刀刃的裁刀…… 498
（三）旋转裁刀…… 498
（四）裁刀的磨修与保养…… 499
（五）裁刀裁切时的润滑…… 500
第四节 橡胶试样的停放和试验室标准条件 …… 500
一、停放…… 500
二、试验室标准条件…… 500
三、高温和低温下试验的优选温度…… 500
主要参考文献…… 500

第二章 未硫化橡胶的加工和硫化性能试验

第一节 未硫化橡胶的加工性能试验 …… 502
一、塑性试验 …… 504
（一）压缩型塑性计 …… 504
（二）门尼粘度计 …… 508
二、加工性能试验 …… 517
（一）应力松弛加工性能试验 …… 517
（二）压出型加工性能试验 …… 520
（三）塑性变形测记试验仪 …… 523
（四）粘性试验 …… 527
第二节 未硫化橡胶硫化性能试验 …… 532
一、门尼焦烧试验 …… 532
（一）试验方法 …… 532
（二）试验影响因素 …… 532
二、硫化仪 …… 534
（一）硫化仪的分类与试验方法标准化 …… 534
（二）硫化仪的结构和原理 …… 535
（三）有转子硫化仪的试验影响因素 …… 540
（四）硫化仪试验结果与其它物理性能的相关性 …… 542
（五）硫化仪的应用 …… 543
（六）硫化仪的发展趋势 …… 544
第三节 混炼胶的质量检查 …… 546
一、直接测定分散度的方法 …… 547
（一）美国材料试验协会炭黑分散度测定方法 …… 547
（二）国家标准GB6030硫化橡胶中炭黑分散度的测定——显微照相法 …… 548
（三）高锰酸钾染色——显微照相法研究高聚物并用的结构形态 …… 548
（四）分散度计 …… 550
（五）汞针式表面粗糙度测定仪 …… 550
二、间接测定分散度的方法 …… 551
（一）电阻法测定胶料分散度 …… 552
（二）超声波法测定胶料分散度 …… 553
（三）精密相对密度测定法 …… 554
主要参考文献 …… 555

第三章 力学性能试验

第一节 硬度试验 …… 557
一、邵尔硬度试验 …… 558
（一）邵尔硬度计的主要部位尺寸 …… 558
（二）邵尔硬度计的试验步骤和试验要求 …… 559
（三）邵尔A型硬度测定中的影响因素 …… 559
二、国际橡胶硬度试验 …… 560
（一）国际橡胶硬度试验概述 …… 560
（二）国际橡胶硬度试验的影响因素 …… 565
三、其它类型硬度试验 …… 569
（一）阿斯卡（Asker）-C型橡胶硬度计 …… 569
（二）赵氏硬度与邵坡尔硬度 …… 569
第二节 拉伸性能试验 …… 570
一、拉力试验机 …… 571
（一）摆锤式拉力试验机 …… 571
（二）电子拉力试验机 …… 572
（三）二轴拉力试验机 …… 575
（四）高速拉力试验机 …… 575
（五）自动化拉力试验机 …… 575
二、试样 …… 576
三、试验方法 …… 576
四、试验结果计算 …… 576
五、试验影响因素 …… 577
（一）试验温度的影响 …… 577
（二）试样宽度的影响 …… 577
（三）试样厚度的影响 …… 578
（四）拉伸速度的影响 …… 578
（五）试样停放时间的影响 …… 578
（六）压延方向的影响 …… 579
第三节 撕裂试验 …… 579
一、试样种类及形状 …… 579
（一）直角型 …… 579
（二）圆弧型 …… 579
（三）裤型 …… 580
（四）德耳夫特（Delft）型 …… 580
（五）其它类型 …… 580
二、试样的制备 …… 581
（一）试样的裁取 …… 581
（二）试样割口方法 …… 581
三、试验方法 …… 581
（一）试验条件 …… 581
（二）厚度测量 …… 582
四、试验结果的表示与计算 …… 582
五、试验结果的影响因素 …… 583
（一）试样形状 …… 583
（二）试验温度 …… 583
（三）试样割口深度 …… 584
（四）撕裂速度 …… 584
（五）试样厚度 …… 585

（六）分子的取向…… 585
第四节　压缩变形试验 …… 586
一、恒定形变压缩永久变形试验…… 586
（一）试样规格与形状…… 586
（二）压缩装置…… 586
（三）试验方法…… 586
（四）结果的计算…… 587
二、静压缩试验…… 587
（一）试样规格尺寸…… 587
（二）压缩装置…… 588
（三）试验方法…… 588
（四）结果的计算…… 588
三、试验结果的影响因素…… 589
（一）温度…… 589
（二）试验时间…… 589
（三）试样的规格尺寸…… 589
（四）试样高度的测量…… 589
（五）压缩装置…… 590
第五节　有效弹性和滞后损失…… 590
一、试样形状与规格…… 590
二、试验方法…… 591
三、结果的表示和计算方法…… 591
主要参考文献…… 591

第四章　粘弹性试验

第一节　粘弹性试验概述…… 593
一、粘弹性试验原理及数学分析方法…… 593
（一）粘弹性材料的力学特征…… 593
（二）粘弹性试验原理及力学模型…… 594
（三）分析力学性能的其它数学方法… 595
二、粘弹性试验分类简述…… 597
（一）根据运动方式划分的动态试验类型…… 597
（二）根据试样受力状态划分的动态试验类型…… 597
（三）根据试验频率范围划分的动态试验类型…… 597
第二节　蠕变及应力松弛试验…… 598
一、概述…… 598
（一）试验原理…… 598
（二）蠕变试验和应力松弛试验的关系…… 598
二、蠕变试验…… 598
（一）蠕变试验简介…… 598
（二）蠕变试验方法…… 599
（三）蠕变试验仪器…… 603
三、应力松弛试验…… 605
（一）应力松弛试验简介…… 605
（二）应力松弛试验方法…… 606
（三）应力松弛试验仪器…… 609
四、蠕变和应力松弛试验的影响因素…… 611
第三节　自由振荡粘弹性试验…… 615
一、概述…… 615
（一）试验原理…… 615
（二）自由振荡试验类型…… 616
二、回弹试验…… 616
（一）回弹试验原理及数学表达式…… 616
（二）回弹试验标准方法…… 618
（三）回弹试验仪器…… 619
（四）回弹试验影响因素…… 622
三、扬子尼机械示波器试验…… 625
（一）原理…… 625
（二）试验仪器…… 627
（三）试验方法及步骤…… 627
（四）应用及发展…… 627
四、扭摆试验…… 628
（一）试验原理…… 628
（二）扭摆试验标准方法…… 629
（三）扭摆试验仪…… 631
（四）扭摆试验的影响因素…… 631
第四节　强迫振荡粘弹试验…… 632
一、强迫振荡共振式粘弹试验…… 633
（一）试验原理…… 633
（二）共振式试验方法…… 634
（三）共振式试验机…… 634
二、强迫振荡非共振式粘弹试验…… 637
（一）试验原理…… 637
（二）试验方法…… 638
（三）强迫振荡非共振式仪器…… 641
（四）波传播法…… 644
第五节　动态试验方法的应用及影响因素 …… 645
一、动态试验方法的应用…… 645
二、动态性能测定中的影响因素…… 645
（一）温度和频率的影响…… 645
（二）应力或应变振幅及振荡状态的影响…… 648
（三）试样形状的影响…… 650

（四）实际应用中的橡胶模量概念的说明…… 653
三、动态试验的基础标准…… 655
主要参考文献…… 655

第五章　疲劳性能试验

第一节　压缩屈挠试验…… 657
一、定负荷压缩屈挠试验…… 658
（一）定负荷压缩屈挠试验原理、试验负荷校正和有关试验结果表示方法…… 658
（二）影响因素…… 659
二、定变形压缩屈挠试验…… 662
第二节　屈挠龟裂试验…… 662
一、试验方法…… 663
（一）试验机说明…… 663
（二）试验结果表示方法…… 664
二、影响因素…… 665
（一）夹具间试样长度…… 665
（二）硫化程度…… 665
（三）试验温度…… 666
（四）割口…… 668
（五）臭氧和氧…… 668
三、其它试验方法…… 670
第三节　回转屈挠疲劳试验…… 670
一、试验机结构…… 670
二、试验条件…… 671
三、试验步骤…… 672
四、试验结果表示方法…… 672
（一）温升…… 672
（二）耐疲劳破坏…… 672
五、影响因素…… 673
（一）温升…… 674
（二）疲劳试验…… 677
第四节　伸张疲劳试验…… 678
一、试验条件…… 679
二、试验结果表示方法…… 680
（一）疲劳寿命…… 680
（二）永久变形…… 680
（三）最大应力…… 680
（四）应变能密度…… 680
三、影响因素…… 681
（一）应力松弛…… 681
（二）最大应变…… 681
（三）氧和频率…… 681
（四）臭氧…… 683
（五）应变能密度…… 683
（六）温度…… 683
四、伸张疲劳试验的新进展…… 684
主要参考文献…… 686

第六章　低温性能试验

第一节　低温试验条件的建立及测温仪表…… 688
一、低温试验装置…… 688
二、低温性能试验用的测温仪表…… 689
第二节　温度-回缩试验（TR试验）…… 691
一、试验原理…… 693
二、试验仪器及结构原理…… 693
三、试验结果表示方法及影响因素…… 693
第三节　低温刚性的测定（吉门扭转试验）…… 696
一、试验原理…… 696
二、试验仪器…… 698
三、试验结果表示方法…… 699
四、影响因素…… 700
第四节　脆性温度试验…… 700
一、脆性温度定义及试验原理…… 700
二、试验仪器及试验方法…… 702
三、试验的影响因素…… 703
第五节　玻璃化温度的测定…… 704
一、KH-111型温度-形变曲线测定仪法…… 705
二、膨胀计法…… 706
三、动态模量法…… 707
四、量热法…… 707
五、吉门扭转试验法…… 708
六、TR试验法…… 708
第六节　拉伸耐寒系数试验…… 708
一、适用范围及试验原理…… 708
二、试验仪器及试验方法…… 708
三、影响因素…… 709
第七节　压缩耐寒系数试验…… 710
一、适用范围及试验原理…… 710
二、试验仪器及试验方法…… 711
三、影响因素…… 711
第八节　其它低温试验及各项低温试验之间的关系…… 713

一、其它低温试验…… 713
（一）低温恒定应变压缩永久变形试验…… 713
（二）低温硬度试验…… 714
（三）低温应力松弛试验…… 714
（四）低温弯曲试验…… 715
二、各项低温试验之间的关系…… 715
（一）吉门扭转试验与TR试验的关系…… 715
（二）压缩耐寒系数与玻璃化温度的关系…… 715
（三）玻璃化温度和TR试验的关系 … 716
（四）TR试验与低温恒定应变压缩永久变形试验的关系…… 717
（五）吉门扭转试验与橡胶硬度的关系…… 717
主要参考文献…… 718

第七章 摩擦与磨耗性能试验

第一节 橡胶的摩擦及试验…… 719
一、橡胶摩擦的特点…… 719
二、橡胶摩擦的基本类型…… 721
（一）橡胶在干燥表面上的滑动摩擦… 721
（二）橡胶在湿润表面上的滑动摩擦… 722
（三）滚动摩擦…… 722
三、影响橡胶摩擦性能的因素…… 722
（一）实际接触面积…… 722
（二）温度和速度的影响…… 723
（三）表面状态的影响…… 724
四、橡胶的摩擦试验…… 724
（一）恒牵引力式摩擦仪…… 724
（二）恒速式摩擦仪…… 725
（三）摆式摩擦仪…… 727
五、摩擦试验注意事项…… 728
第二节 橡胶的磨耗 …… 728
一、橡胶磨耗的类型…… 728
（一）橡胶在粗糙表面上的磨耗…… 729
（二）橡胶在光滑表面上的磨耗…… 729
（三）热活化磨耗…… 730
二、统一橡胶磨耗理论的尝试…… 731
三、橡胶磨耗与性能的关系…… 733
（一）拉伸强度…… 733
（二）弹性模量和硬度…… 733
（三）疲劳性能…… 733
（四）滞后性能…… 733
（五）玻璃化温度…… 734
四、外界条件对橡胶磨耗的影响…… 734
（一）压力的影响…… 734
（二）摩擦表面状态的影响…… 734
（三）摩擦系数和摩擦功率的影响…… 734
（四）滑动速度和温度的影响…… 735
（五）环境的影响…… 735
五、不同苛刻度下磨耗量之间的关系…… 735
第三节 橡胶的磨耗试验 …… 736
一、滑动条件下的磨耗试验…… 737
（一）邵坡尔磨耗试验…… 737
（二）格拉西里磨耗试验…… 738
（三）NBS磨耗试验 …… 739
二、滚动条件下的磨耗试验…… 739
（一）阿克隆磨耗试验…… 739
（二）GHK磨耗试验 …… 741
（三）兰伯恩磨耗试验…… 743
（四）台伯尔磨耗试验…… 743
三、金属刮刀式磨耗试验…… 743
（一）皮克磨耗试验…… 743
（二）刀片磨耗试验…… 745
第四节 橡胶磨耗试验条件的选择 … 745
一、力学状态…… 745
二、摩擦表面性能…… 745
（一）摩擦材料…… 746
（二）标准胶料…… 746
（三）防粘粉料…… 746
三、环境因素…… 746
主要参考文献…… 747

第八章 橡胶老化试验

第一节 自然老化试验 …… 748
一、大气老化试验…… 748
（一）试验环境和装置…… 749
（二）试验方法…… 750
（三）影响因素…… 752
二、动态大气老化试验…… 756
（一）试验装置…… 756
（二）试验方法…… 756
三、加速大气老化试验…… 757
（一）试验装置…… 757

（二）试验方法……758
四、耐光性试验……759
（一）试验装置……759
（二）试验方法……759
五、棚内暴露试验……759
（一）试验设施和装置……759
（二）试验方法……759
六、自然贮存老化试验……759
（一）试验设施和装置……759
（二）试验方法……760
（三）影响因素……760
第二节　热老化试验……761
一、热空气老化试验……761
（一）试验装置……762
（二）试样……763
（三）试验条件……764
（四）试验步骤……764
（五）试验结果的表示方法……764
（六）影响因素……764
二、隔室型和试管型老化试验……769
三、高压氧和高压空气热老化试验……770
第三节　吸氧老化试验……772
一、试验设备……772
（一）静态体积法……772
（二）静态压力法……773
（三）氧吸收装置的改进……773
二、试验方法……774
（一）试样的净化处理……774
（二）制样……775
（三）试验条件……775
（四）评价指标……776
三、影响因素……778
（一）试样中微量杂质的影响……778
（二）试样厚度的影响……778
（三）试样用量及氧化挥发物的影响……778
（四）试验温度的影响……778
（五）室温的影响……778
第四节　臭氧老化试验……778
一、试验装置……779
（一）试验箱……779
（二）臭氧发生装置系统……780
（三）臭氧浓度测定和控制装置……781
二、试验方法……782
（一）试样……782
（二）评价指标……782
（三）试验条件……783
（四）试验方法和步骤……785
（五）试验结果的表示方法……785
三、影响因素……786
（一）试样的表面状态……786
（二）试样规格……786
（三）抗臭剂的迁移……786
（四）试样的防护……786
（五）试样变色影响……787
（六）使用试样问题……787
（七）臭氧浓度……787
（八）变形……788
（九）温度……788
（十）试样伸长后的停放……788
四、注意事项……789
（一）臭氧的毒性……789
（二）安全用电……789
附录　臭氧浓度的测定……789
（一）碘量滴定法……789
（二）电化学分析法……790
第五节　人工天候老化试验……793
一、人工天候老化试验箱……794
（一）试样室……794
（二）人工光源系统……794
（三）试样转动架……794
（四）温湿度调节装置……794
（五）人工降雨装置……794
（六）其它辅助装置……794
二、光源……795
（一）碳弧灯……796
（二）氙灯……796
三、试验方法……797
（一）试样……797
（二）试验条件……797
（三）试验过程简介……800
（四）试验结果的表示方法……800
（五）试验注意事项……800
四、相关图……801
第六节　其它老化试验……802
一、湿热老化试验……802
（一）试验设备……802

（二）试样…… 803
（三）试验条件…… 803
（四）试验结果…… 804
二、光-臭氧老化试验 …… 805
三、生物老化…… 807
（一）试验菌种…… 807
（二）试样…… 807
（三）试验方法…… 807
第七节　外推贮存期的计算方法 ……808
一、外推贮存期的方程式…… 808
二、确定等效时间…… 809
三、寿命直线方程系数的计算…… 810
四、相关性检验…… 811
五、贮存期失真问题的处理…… 811
主要参考文献…… 812

第九章　耐介质性能试验

第一节　耐液体试验 …… 816
一、体积、质量变化试验…… 816
二、浸泡后的拉伸性能试验…… 817
三、浸泡后的硬度试验…… 818
四、硫化橡胶溶胀指数测定…… 818
五、其它方法…… 819
第二节　影响因素 …… 819
一、温度的影响…… 819
二、时间的影响…… 821
三、矿物油中芳香烃含量的影响…… 821
第三节　耐其它介质试验 …… 822
一、耐粘性介质试验…… 822
二、耐蒸汽介质试验…… 823
三、耐特种介质及化学药品试验…… 823
第四节　橡胶试验用标准油 …… 823
一、各国标准油概况…… 823
（一）介绍70年代标准油概况…… 823
（二）介绍ISO 1817—85标准油规格
…… 824
二、我国标准油概况…… 827
（一）易挥发标准油…… 827
（二）橡胶试验用标准油…… 827
三、橡胶试验用标准油的应用…… 827
附录　GB1753—79稀释剂、防潮剂挥发性测定法…… 828
主要参考文献…… 829

第十章　电性能试验

第一节　试样的制备与处理 …… 830
第二节　绝缘电阻率的测定 …… 831
一、基本概念…… 831
（一）定义…… 831
（二）电阻率的基本计算公式…… 832
二、绝缘电阻测定的意义…… 832
三、绝缘电阻的一般理论知识…… 832
四、绝缘电阻率的测定…… 833
五、影响因素及其分析…… 835
（一）测定时间…… 835
（二）测试温度…… 836
（三）湿度…… 837
（四）测试电压…… 837
（五）测试电极…… 837
（六）试样厚度…… 838
第三节　介电常数和介质损耗角正切的测定 …… 839
一、基本概念…… 839
（一）定义…… 840
（二）介质损耗的等效电路…… 840
二、介电常数和介质损耗角正切测定的意义…… 841
三、介电常数和介质损耗角正切的一般理论…… 841
四、介电常数和介质损耗角正切的测试概况…… 842
（一）工频(50Hz)介电常数和介质损耗角正切的测定…… 842
（二）音频介电常数和介质损耗角正切的测定…… 844
（三）高频介电常数和介质损耗角正切的测定…… 844
五、影响因素及其分析…… 848
第四节　击穿电压强度的测定…… 850
一、基本概念…… 850
二、橡胶击穿电压强度试验的意义…… 850
三、击穿电压试验的一般理论介绍…… 850
四、击穿电压强度的测试概况…… 852
（一）工频击穿电压强度的测试概况…… 852
（二）直流击穿电压强度的测试概况…… 853

五、影响因素及分析…… 854
第五节 导电和抗静电性能的测试 …… 856
一、基本概念…… 856
二、有压法试验仪器及试验步骤…… 857
（一）电极系统…… 857
（二）应用范围和场合…… 857
（三）仪器…… 857
（四）试样…… 858
（五）试样数量…… 858
（六）试验步骤…… 858
（七）试验结果表示方法…… 858
三、无压法导电橡胶电阻率试验仪及试验步骤…… 858
（一）测试基本原理…… 859
（二）试验仪器…… 859
（三）试验步骤及试验结果表示方法…… 859
主要参考文献…… 860

第十一章 粘接性能试验

第一节 橡胶与金属的粘接性能试验 …… 862
一、橡胶与金属粘接的拉离强度试验…… 862
二、橡胶与金属粘接的剪切强度试验…… 864
三、橡胶与金属粘接的剥离强度试验…… 866
四、橡胶与金属粘接的其它试验…… 869
（一）高温或低温下的粘附强度试验… 869
（二）耐老化试验…… 870
（三）耐介质试验…… 870
（四）耐疲劳试验…… 871
五、粘附强度试验的影响因素…… 871
第二节 橡胶与帘线、钢丝的粘接性能试验 …… 874
一、橡胶与织物帘线的粘接性能试验…… 875
（一）H抽出试验…… 875
（二）H抽出试验的影响因素…… 876
（三）其它试验方法…… 878
二、橡胶与单根钢丝的粘接性能试验…… 879
三、橡胶与钢丝帘线的粘接性能试验…… 880
（一）静态粘附强度的测定方法…… 880
（二）动态粘附强度的测定方法…… 884
第三节 橡胶与布关的粘接性能试验 …… 887
一、剥离粘附强度试验…… 887
二、剪切粘附强度试验…… 888
第四节 压敏胶粘带的粘附性能试验 …… 888
一、压敏胶粘带180度粘附强度测试方法…… 888
二、压敏胶粘带低速解卷强度测试方法…… 889
三、压敏胶粘带持粘性测试方法…… 889
四、压敏胶粘带初粘性测试方法（斜面滚球法）…… 890
主要参考文献…… 891

第十二章 扩散和渗透性能试验

第一节 扩散和渗透 …… 893
一、气体的透过…… 893
二、液体的透过…… 896
三、吸收和解吸…… 896
第二节 气体透过性的测定 …… 897
一、恒容法…… 897
二、恒压法…… 899
三、真空法…… 900
四、载气法…… 901
第三节 液体透过性的测定 …… 902
一、"盐"法测透湿性…… 902
二、"杯"法测透湿性…… 902
三、"杯"法测透水性…… 903
四、静水压法测透水性…… 904
第四节 吸收和解吸特性的测定 …… 904
一、气体吸收试验…… 904
二、液体溶胀试验…… 905
三、真空放气试验…… 905
主要参考文献…… 907

第十三章 硬质橡胶试验

第一节 拉伸强度和扯断伸长率试验 …… 908
一、试验方法…… 908
二、影响因素…… 910
第二节 横向扯断强度试验…… 911
一、试验原理…… 911
二、试验方法…… 912
三、影响因素…… 912
第三节 硬质橡胶抗冲击强度试验 …… 913
一、简支梁式摆锤冲击试验机的基本原

理…… 913
二、试验方法…… 914
三、影响因素…… 915
第四节　硬质橡胶硬度试验…… 916
一、邵尔D型硬度试验…… 916
二、邵坡尔硬度试验…… 917
（一）邵坡尔硬度试验原理…… 917
（二）试验方法…… 918
（三）影响因素…… 918
第五节　硬质橡胶耐热试验…… 919
一、试验原理…… 920
二、试验方法…… 920
三、影响因素…… 921
主要参考文献…… 922

第十四章　橡胶工业用骨架材料试验

第一节　帘线试验 …… 924
一、试验条件和取样…… 924
（一）试验室标准条件…… 924
（二）试样的预加张力…… 924
（三）取样…… 924
二、纤度试验…… 924
（一）定义…… 924
（二）仪器…… 925
（三）试验操作…… 925
三、扯断强度、扯断伸长率和定负荷伸长率试验…… 926
（一）仪器…… 926
（二）试验操作（以摆锤式为例）…… 928
（三）结果表示…… 928
（四）注意事项…… 928
四、帘线直径的测定…… 928
（一）仪器…… 928
（二）试验操作…… 928
（三）结果表示…… 928
五、帘线捻度试验…… 929
（一）仪器…… 929
（二）试验操作…… 929
（三）结果表示…… 929
六、含水率和回潮率试验…… 930
（一）仪器设备…… 930
（二）试验操作…… 930
（三）计算…… 930
七、干热收缩率试验…… 930
（一）仪器…… 930
（二）试验操作…… 930
（三）计算…… 931
（四）结果表示…… 931
（五）注意事项…… 931
八、蠕变试验…… 931
（一）仪器…… 931
（二）试验操作…… 931
（三）计算…… 831
（四）结果表示…… 931
（五）注意事项…… 931
九、帘线与橡胶粘着强度的测定（H抽出法）…… 931
十、附胶量试验…… 931
（一）药品和仪器…… 932
（二）试验操作…… 932
（三）计算…… 932
（四）结果表示…… 832
十一、疲劳试验…… 932
（一）帘线往复疲劳试验仪…… 932
（二）帘线与橡胶复合材料疲劳强度试验…… 933
十二、帘布经、纬线密度的测定…… 935
（一）经线密度测定…… 935
（二）纬线密度测定…… 935
十三、帘布幅宽、匹长的测定…… 935
（一）幅宽的测定…… 935
（二）匹长测定…… 935
十四、试验结果的综合和复试…… 935
（一）试验结果综合…… 935
（二）复试…… 935
（三）试验结果的表示…… 935
十五、包装、标志和贮存…… 936
（一）包装…… 936
（二）标志…… 936
（三）贮存…… 936
第二节　帆布试验 …… 936
一、试验条件和取样…… 936
二、帆布扯断强度和伸长率试验…… 937
三、帆布的厚度试验…… 937
四、帆布的平方米质量测定…… 938
五、帆布长度检测…… 938
六、帆布宽度测定…… 938

七、帆布经、纬密度的测定…… 938
八、帆布的包装、标志、贮运…… 939
主要参考文献…… 940

第十五章　其它物理性能试验

第一节　导热性能测定 …… 941
一、橡胶的导热性能…… 941
二、导热系数的测定…… 942
（一）稳态法…… 942
（二）瞬变法…… 945
三、热扩散系数的测定…… 946
四、比热容的测定…… 947
第二节　燃烧性能测定 …… 948
一、氧指数试验…… 948
二、燃烧试验…… 949
（一）水平燃烧试验…… 949
（二）垂直燃烧试验…… 950
三、发烟试验…… 951
（一）JIS D1201试验 …… 951
（二）NBS发烟试验 …… 952
（三）ASTM D2843试验 …… 953
第三节　辐射性能测定 …… 953
一、聚合物材料辐照的一般要求…… 953
（一）辐射源…… 953
（二）辐射环境…… 954
（三）试样…… 954
（四）辐照程序…… 954
二、辐照后橡胶物理性能变化的测定…… 955
三、核辐射透射率的测定…… 955
第四节　污染性能测定 …… 959
一、试验方法…… 959
（一）接触污染试验…… 959
（二）迁移污染试验…… 960
（三）抽出污染试验…… 960
（四）渗透污染试验…… 960
二、辐照条件…… 960
三、污染程度的评价…… 961
（一）定性评价…… 961
（二）用灰度尺评价…… 962
（三）用反射分光光度计评价…… 962
（四）污染程度分级表…… 962
第五节　声学性能测定 …… 962
一、声波在橡胶中的传播…… 962
二、声干涉仪法…… 964
三、声脉冲管法…… 965
第六节　尺寸的测定 …… 966
一、测量橡胶试样和制品尺寸的器具…… 967
二、测量橡胶试样和制品尺寸的标准方法…… 967
第七节　密度的测定 …… 968
一、静水法…… 969
二、比重瓶法…… 969
三、密度梯法…… 970
四、密度柱法…… 970
主要参考文献…… 971

第十六章　橡胶物理试验的统计方法和结果的处理

第一节　橡胶物理试验统计概述 …… 973
一、意义及概况…… 973
二、其常用的数理统计术语…… 973
第二节　测量值的变异性 …… 975
一、变异性及其来源…… 975
二、橡胶物理试验的变异性…… 976
三、我国橡胶物理试验标准的数据取值方法及取值范围…… 978
第三节　评价试验方法的基本统计观点 …… 981
一、对试验方法的基本要求…… 981
二、橡胶物理试验的准确度、精密度、相关性及显著性…… 982
（一）橡胶物理试验的准确度和精密度…… 982
（二）物理试验方法的相关性…… 983
（三）物理试验的显著性和判别性…… 984
第四节　采样及试验室的质量控制 …… 985
一、采样…… 985
（一）概念简介…… 985
（二）抽样检验的方法…… 985
（三）采样数量的研究…… 986
二、试验室的质量管理…… 989
（一）试验室质量管理的意义…… 989
（二）有关试验室质量管理的国内外标准…… 989
（三）橡胶试验的精密度标准ISO/TR 9272简介…… 989

第五节　试验结果的计算及表达 …… 993
一、试验数据分布函数的取得…… 993
（一）数理统计工作的步骤…… 993
（二）分布函数及特征参数…… 994
二、分布函数及参数的统计检验…… 998
（一）假设检验和两类错误…… 998
（二）分布函数的检验…… 998
（三）正态分布的参数检验及置信区间的估计……1002
（四）抽样检验的分布函数及应用实例……1004
（五）不同检验方法的正确应用……1005
三、方差分析及方差分析表……1005
（一）基本概念……1005
（二）偏差平方和的分解及方差分析表的制作……1006
（三）方差分析在橡胶物理试验中的应用……1008
四、异常数据的发现及剔除……1015
（一）均值异常数据的判断……1015
（二）方差（或标准差）异常值的检验……1018
五、数字的修约问题……1020
（一）数字修约的一般规定……1020
（二）界限数值的修约……1020
六、回归分析……1020
（一）概述……1020
（二）回归方程及相关系数……1021
第六节　试验设计 ……1024
一、试验设计的概念及目的……1024
二、试验方案的设计法……1025
（一）全面试验设计法……1025
（二）正交试验设计法……1025
（三）区组试验设计法……1025
（四）均匀设计法……1026
（五）回归设计法……1026
三、试验设计法在橡胶物理试验中的应用 ……1026
主要参考文献……1027

第十七章　电子计算机在橡胶物理性能试验中的应用

第一节　电子计算机在橡胶物理试验应用中的某些问题 ……1029
一、数值计算……1029
二、测试仪器的智能化、配套使用和自动化实验系统……1030
三、过程通道……1030
（一）输入过程通道……1031
（二）输出过程通道……1032
四、微处理器的选择……1032
五、电子计算机编程及语言……1033
第二节　电子计算机用于试验数据处理和计算 ……1033
一、微型电子计算机系统的选择原则……1033
二、程序设计步骤……1034
三、应用实例……1035
（一）微型电子计算机用于橡胶电性能测试……1035
（二）电子计算机在橡胶及其制品保存期测算中的应用……1036
（三）PC-1500袖珍电子计算用于橡胶耐油试验数据处理……1042
（四）微型电子计算机用于未硫化胶的可回复剪切应变的测定……1042
第三节　电子计算机与试验设备联用 ……1046
一、控制是联用系统的主要功能……1046
二、联用系统电子计算机的选择……1047
三、电子计算机与试验设备配套使用实例……1048
（一）全自动动态粘弹仪DDV-Ⅲ-EA型……1048
（二）微型电子计算机用于硫化试验……1050
（三）电子计算机用于拉力试验机……1051
（四）微型电子计算机与其它试验设备配套使用……1054
四、电子计算机与多台试验设备联用……1055
（一）Monsanto数据系统……1055
（二）电子计算机试验室测定橡胶的加工和物理性能……1056
（三）其它联用与展望……1057
主要参考文献……1057

第一篇 化学分析

本篇包括橡胶、橡胶配合材料和混炼胶、硫化胶的化学分析方法，分别在以下三章内加以叙述。因为近年来橡胶原材料品种日益增多，相应的其化学分析方法也有很大发展。特别是橡胶化学分析方法标准化工作在最近几年取得较大的进展，所以，本篇在修订时，结合橡胶化学分析方法标准化与现时橡胶化学分析的新进展，作了较大的增删，增加的字数约为原版的1/3。

在修订工作中，变动最大的是计量单位。本篇采用了1984年2月27日国务院颁布的《中华人民共和国法定计量单位》，将所有的标准溶液浓度由沿用已久的当量浓度和摩尔浓度统一改为物质的量浓度。由于两种浓度有一定的历史延续性，自然有一定的换算关系。按照物质的量浓度单位摩尔的定义，1摩尔的任何物质的量应含有6.023×10^{23}个基本单元。如果基本单元选择是分子，则该物质就应含有6.023×10^{23}个分子，而1克分子的任何物质恰巧含有6.023×10^{23}个分子。此时，物质的量浓度在数值上就等于摩尔浓度，这就是换算基础，详见附录12。

第一章 橡胶分析方法

第一节 橡胶通用分析方法[1~6]

一、外 观

合成橡胶的外观，指气味、色泽和形状等，一般凭嗅觉和肉眼观察进行鉴别。不允许含有泥沙和机械杂质等物质。

天然橡胶过去实行外观分级，即根据生胶干燥情况、清洁程度、弹力大小、透明程度、均匀与否、杂质多少、有无气泡和霉物等方面的因素，进行商品分级（见本手册第一分册）。这种分级方法称为国际橡胶分级法。

国际橡胶分级法，条文繁琐，难以严格分级，故一般是参照国际橡胶样本进行比较分级。虽然橡胶的外观在一定的程度上能反映橡胶的性质，但是，单凭外观的分级，还不能全面地说明橡胶的质量和使用性能。

我国天然橡胶是由外观、化学性能和物理性能控制产品质量的。这种全面评价其性质的方法，是一种比较完善的分级方法（见本手册第一分册）。

二、取 样

用于分析的橡胶样品，取样的基本原则是要取得代表橡胶全貌的平均试样。

1. 抽样包数

生胶通常以胶包或包件销售运输，其重量可根据橡胶的品种和生产者在小于25kg至大于100kg之间变动。抽样包数按每批总包数的5%进行抽样，不得故意挑选好的或坏的胶包。检

验时，以20包为单元抽取1包。抽样人一经决定抽取胶包的顺序号数时，每单元一律按顺序抽取该号胶包。每批尾数不足20包时也抽1包。国际标准按表1-1-1抽样。

2．采样方法

剥去胶样的包胶或聚乙烯薄膜，除去表面的异物，然后按一定的方法采样。采样的方法有三种，即切取样胶的一角，或割取样胶中间的一片，或用打孔式取样器取胶。采样的数量根据试验的需要而定，一般采取1～2kg。

表 1-1-1 国际标准橡胶抽样包数

总包数	40以下	40～100	100以上
抽样包数	4	7	10

3．制样方法

称取1000 g（准确至1 g）采集好的试样，在清洁的160mm炼胶机（速比为1:1.15，国际上采用1:1.25）上薄通10次使试样混匀。炼胶机辊距为1.3±0.15mm，辊温在70±5℃。薄通最后一次后，称量试样。然后将试样包辊出片，厚度约为2mm。将胶片平铺在聚乙烯薄膜上，冷却后卷好，保存于聚乙烯袋中，备作试验用。轧炼时要注意防止试样的弹崩散失。湿度过大的环境会影响分析结果。热轧炼失重按式（1-1-1）计算：

$$热轧炼失重(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}1)$$

式中 G_1——热轧炼前试样质量，g；

G_2——热轧炼后试样质量，g；

G——试样质量，g。

三、相对密度测定

测定橡胶密度，可以初步估计橡胶的胶种和质量，以及计算胶料的重量和体积。测定相对密度的方法有毛发法（也叫天平法）和比重瓶法两种，比重瓶法适用于干粉、粒料和液体物质的测定（可参阅本章第三节中聚硫橡胶密度的测定及第二章第三节中增塑剂密度的测定）。下面只介绍常用的毛发法。

1．原理

毛发法基于试样在水中减轻的重量以测定橡胶的密度。本法不适用于薄膜和泡沫试样。

2．测定方法

称取表面光滑无气孔的试样1～2 g（准确至0.001 g）。然后将一小架跨放在天平盘上，将盛有蒸馏水的烧杯放置在小架上（见图1-1-1）。毛发系住试样，并挂在天平钩上，试样浸没于烧杯的蒸馏水中，稳定后称量。测量蒸馏水温度，查表求得水的密度。

3．计算

相对密度按式（1-1-2）计算：

$$相对密度=\frac{GD_4^t}{G-G_1} \qquad (1\text{-}1\text{-}2)$$

式中 G——试样在空气中的质量，g；

D_4^t——试验时水的相对密度；

G_1——试样在水中的质量，g。

试样相对密度小于1时，要加坠子，使之浸没于水中。加坠子试样的相对密度按式（1-1-3）计算：

$$相对密度=\frac{GD_4^t}{G+G_2-G_3} \qquad (1\text{-}1\text{-}3)$$

式中 G_2——坠子在水中的质量，g；

G_3——坠子和试样在水中的质量。

图 1-1-1 毛发法测定相对密度

1—天平盘；2—架子；3—坠子；4—试样；5—烧杯；6—毛发；7—天平梁臂

四、加热减量测定

用加热的方法测定生胶中水分和易挥发物（包括单体、低分子量聚合物和充油橡胶中的低温挥发油）的含量，称为加热减量（或挥发分）测定。

1．测定方法

称取2～3 g（准确至0.0002 g）未经轧炼的试样，剪成约1mm细条或胶粒，置于已恒重的ϕ40×30mm的称量瓶中，倾斜盖之，在恒温箱内加热2～3小时，取出放入干燥器中，冷却至室温（约30分钟），然后称量（准确至0.1mg）。

重复烘1小时，冷却、称量直至恒重。

2．计算

加热减量按式（1-1-4）计算：

$$加热减量(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}4)$$

式中 G_2——试样和称量瓶加热前质量，g；

G_1——试样和称量瓶加热后质量，g；

G——试样质量，g。

对不同种类的橡胶，烘箱的加热温度不同。烟片胶、皱片胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶，加热温度为20±2℃，加热时间为2小时。颗粒橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等一般合成橡胶，加热温度为105±2℃，加热时间为2小时。硅橡胶、氟橡胶加热温度为150～200℃，加热时间为3小时。

五、挥发物含量测定

挥发物含量的测定，分别介绍了两种方法，即热辊法和烘箱法。热辊法不适用于天然橡胶和异戊橡胶，也不适用于在热辊上难以操作的其它橡胶。

1．原理

热辊法：将试样放在热辊上薄通，直至全部挥发物逸出，计算质量损失，挥发物含量以质量表示。烘箱法：取薄片试样放在实验室炼胶机上压碎或用手剪碎，置烘箱中干燥至恒重，计算挥发分含量。

2．测定方法

（1）热辊法 称取不少于250 g试样，准确至0.1 g。放在辊距为0.25±0.05mm，辊

温为100±5℃的炼胶机通过4分钟后，称量。再进行2分钟同样操作，称量。若其质量差不到0.1g，则认为试样干燥完毕；若质量差大于0.1g时，必须重复上述操作，直到试样的质量差小于0.1g为止。

计算挥发分含量按式（1-1-5）：

$$挥发分(\%)=\frac{G-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}5)$$

式中 G——试样辊压前的质量，g；

G_1——试样辊压后的质量，g。

（2）烘箱法 称取试样2.5～3.0g（准确至0.1mg），剪成宽约1mm条状，置于经称重的直径为6cm的称皿中，移入温度为70±2℃烘箱中，经10小时后，取出放入干燥器中，冷却30分钟后称量，称准至0.1mg。重复烘1小时，冷却，称量，直至恒重为止。

计算挥发分含量按式（1-1-6）：

$$挥发分(\%)=\frac{G-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}6)$$

式中 G——烘前试样质量，g；

G_1——烘后试样质量，g。

六、水分测定

1. 原理

根据橡胶与甲苯互容，而水与甲苯不互容，将橡胶与甲苯在一定的温度下混合回流，蒸馏出橡胶中的水分，计算其含量。

2. 测定方法

称取25g（准确至0.01g）已剪碎的试样，置于水分测定器的圆底烧瓶中，加入100ml以水饱和的甲苯或二甲苯溶剂（如图1-1-2）。冷凝器通冷却水后，用预先加热至120℃的油浴（或砂浴）加热圆底烧瓶。当温度升到170℃时，维持此温度继续加热，至收集器中水层在10～15分钟内体积不变为止。若冷凝器内部附有水珠，须继续加热使溶剂沸腾把水珠带下，待冷却至室温，读取水的体积数。若收集器中溶剂浑浊时，可将收集器浸于热水中约20～30分钟使其分层，冷却后读数，同时做空白试验。

图 1-1-2 水分测定装置
1—烧瓶；2—冷凝器；3—收集器

3. 计算

水分含量按式（1-1-7）计算：

$$水分(\%)=\frac{(V-V_0)D_t}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}7)$$

式中 V——测试样时水分收集器中水的体积，ml；

V_0——空白试验水分收集器中水的体积，ml；

D_t——室温为 t 时水的相对密度；

G——试样质量，g。

七、灰分测定

天然橡胶的灰分主要包括钾、钙、镁、钠，同时也有极其微量的铜、锰和铁的化合物。合成橡胶的灰分包括未清洗干净的无机配合剂如滑石粉等。生胶中的灰分还包括在包装、运输过程中混入的砂子、铁屑等杂质。这里介绍两种测定方法。

1．原理

方法之一是将准确称量的试样放入坩埚中，置电炉上炭化。待易挥发的分解物挥发完全后，将坩埚移至马福炉中灼烧，直至炭素完全烧尽并达到恒重；方法之二是将准确称量的试样放入坩埚中，在硫酸存在下用电炉加热炭化。使卤素转化成卤化氢挥发，金属离子则生成比较稳定的硫酸盐。而后转入马福炉中灼烧，直至炭素完全烧尽并达到恒重。

2．试验方法

（1）方法1　称取试样约2g（准确至0.0002g），放入已恒重的坩埚中，在电炉上完全炭化（防止试样着火）。然后将坩埚移入550±25℃的马福炉中灼烧，灼烧时应微开炉门，以提供充足的空气，烧去全部炭质。取出坩埚稍冷后移入干燥器中，继续冷却至室温（约30分钟），并称至恒重。

（2）方法2　称取试样约2g（准确至0.0002g）放入已恒重的坩埚中，加入约3.5ml浓硫酸，使试样完全润湿后，置坩埚于电炉上缓慢地炭化，如在反应初期试样过度溶胀，可移开或关闭电炉，以免试样溢出影响测定结果。待反应缓慢后再继续升温，蒸发去过量硫酸后，再把坩埚移入950±25℃马福炉中灼烧1小时，取出坩埚稍冷后移入干燥器中，继续冷却至室温（约30分钟），称至恒重。

3．计算

灰分含量按式（1-1-8）计算：

$$灰分(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}8)$$

式中　G_2——坩埚和灰分的质量，g；

G_1——坩埚质量，g；

G——试样质量，g。

方法1适用于测定含碳、氢和氮等元素的饱和或不饱和橡胶；方法2适用于测定含卤素橡胶。

八、溶剂抽出物测定

在天然橡胶的丙酮抽出物中，有自然存在的非橡胶成分，如脂肪酸、甾醇和类酯化合物。合成橡胶有机溶剂抽出物，主要包括低分子量的聚合物和单体，聚合后处理过程中未清洗干净的助剂如脂肪酸、皂类、拉开粉以及橡胶防老剂等。充油橡胶中的油类也能被有机溶剂抽出。生胶老化时，有机溶剂还能将老化产物抽提出来。

1．原理

在抽提器中，用适宜的溶剂（见表1-1-2）抽提已称量过的橡胶试样，蒸去溶剂，置烘箱中干燥，冷却后称量。

表 1-1-2 生胶的抽提溶剂

胶种	天然橡胶	丁苯橡胶	丙丁橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶
抽提溶剂	丙酮	乙醇:甲苯 70:30	乙醇:甲苯 70:30	异丙醇	异丙醇	丁酮(MEK)

2. 抽提器

目前最常用的抽提器是脂肪抽提器（图1-1-3为索氏脂肪抽提器），也可采用快速抽提器（见图1-1-4和图1-1-5）。快速抽提器的特点是，抽提时间短，试验结果易于一致。但图1-1-4所示的快速抽提器，因其玻璃盖子不严，溶剂容易挥发，玻璃冷凝管的冷凝效果也不好，如改用镀锡的铜盖和锡的冷凝管，可克服上述缺点。图1-1-5回流冷凝快速抽提器，以磨口相接，不跑溶剂，效果较好。

图 1-1-3 索氏脂肪抽提器

1—烧瓶；2,6—磨口；3—蒸气上升管；4—回流虹吸管；5—回流提取器（内放样品）；7—冷凝器

图 1-1-4 快速抽提器

1—具盖玻璃冷凝管；2—三角烧瓶；3—抽提杯；4—金属悬丝

图 1-1-5 回流冷凝快速抽提器

1—冷凝管；2—三角烧瓶；3—磨口；4—抽提杯；5—金属悬丝；6—挂钩；7—小孔

3. 测定方法

称取2～5 g（准确至0.001 g）剪碎的试样，用预先抽提过的滤纸或绸布包好，放入抽提器中，注入以抽提杯体积2倍的溶剂，置水浴上抽提8小时，至抽提杯中溶剂无颜色为止。取下抽提器，蒸发除去溶剂，在70±2℃的烘箱中加热2小时，在干燥器中冷却，然后称量至恒重。用快速抽提器时，由于抽提底瓶太重，误差较大。可将抽提过的生胶试样在70±2℃的烘箱中加热至恒重，用减差法换算抽出物的质量。也可以将抽提液移入适当的容器中，蒸发除去溶剂，加热至恒重。

4. 计算

溶剂抽出物按式（1-1-9）计算：

$$溶剂抽出物(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}9)$$

式中 G_2——底瓶和抽出物质量，g；

G_1——底瓶质量，g；

G——试样质量，g。

本方法只适用于表1-1-2列出的橡胶品种。

九、不饱和度测定

生胶的不饱和度是指1kg橡胶中含有双键的摩尔数。

天然橡胶含有的不饱和键有规则地分布在整个橡胶分子的长链中，化学反应能力较强。不饱和键可以进行加成、取代、环化等作用，对橡胶的硫化、老化有重要的影响。

丁基橡胶的不饱和度对其性能有很大的影响。不饱和度增加，拉伸强度和伸长率减小，耐臭氧性能下降，而定伸应力和硬度增加。压缩变形、耐寒性、耐热性随着不饱和度的变化有所改变。

乙丙橡胶的不饱和度较低，硫化性能较差，常在主链上引入含有双键的第三单体（如双环戊二烯、乙叉降冰片烯等）以增加其不饱和度，改善硫化性能。但不饱和度过高，又使硫化胶的耐臭氧性能降低，所以要适当控制不饱和度。

1. 原理

卤素能与不饱和键起加成作用，因此可用碘量法测定生胶的不饱和度。其反应式如下：

$$ICl + KI \longrightarrow I_2 + KCl$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

2. 测定方法

（1）天然橡胶不饱和度的测定方法　取适量的生胶以丙酮/石油醚（3/1）抽提，在50℃真空烘箱中干燥至恒重。称取0.1g（准确至0.0002g）试样放入500ml碘瓶中，加入75ml二硫化碳，停放过夜，加入25ml韦氏溶液，充分摇匀。以15%碘化钾溶液润湿瓶塞(勿使溶液流入瓶中)，在暗处停放1小时，加入25ml新配制的15%碘化钾溶液和50ml煮沸过的蒸馏水，同时洗净瓶塞。用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定游离的碘。至溶液呈淡黄色时，加入5ml 1%淀粉指示剂，再继续滴定至蓝色消失。同时作空白试验。

$$\mu_i = \frac{(V_0 - V_1)\cdot c_B}{2G \times 1000} \times 1000 = \frac{(V_0 - V_1)\cdot c_B}{2G} \qquad (1\text{-}1\text{-}10)$$

式中　μ_i——不饱和度，mol/kg（双键/橡胶）；

V_0——滴定空白硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V_1——滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

（2）丁基橡胶不饱和度的测定方法　称取0.5g（准确至0.0002g）剪成小块的试样，于500ml锥形烧瓶（或碘量瓶）中，加入100ml四氯化碳，回流30～45分钟或直至在光线下仔细检查无橡胶颗粒为止（对不饱和度为1.25mol%以上的橡胶应取0.25g试样，并使试剂保持至少为10倍过量）。冷却至室温，加入5ml 20%三氯乙酸的四氯化碳溶液。在摇动下加

入25mlc(1/2I_2)=0.1mol/L（0.1N）碘溶液(12.5g升华碘溶于1L干燥的化学纯的四氯化碳中)，再加25ml乙酸高汞溶液（30g化学纯乙酸高汞溶于1L冰醋酸中）。放置30分钟后，加入75ml 7.5%的碘化钾溶液，剧烈振摇，过量的碘用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄色，加5ml 1%的淀粉溶液，剧烈摇动，继续滴定至蓝色消失为终点。同时做一空白试验。

$$\mu_s=\frac{(B-S)\cdot c_B\cdot m\times 100}{G\times 3000} \qquad (1\text{-}1\text{-}11)$$

式中 μ_s——不饱和度，mol%；

B——滴定空白硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

S——滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

m——橡胶结构单元的分子量〔丁基橡胶单元单体的平均分子量取异丁烯的分子量(56.1)〕；

G——试样质量，g。

防老剂D是常用的防老剂，在本法或其它卤量测定过程中均能消耗少量卤素。防老剂D含量在0.1～0.2质量%范围内，应从测得不饱和度（mol%）中减去校正数约为0.58×橡胶中防老剂D的质量(%)。后者最好用紫外吸收光谱法测定。生产这类橡胶时，常加入少量硬脂酸锌，可在四氯化碳溶液作吸收测定前用离心法除去，硬脂酸锌在不饱和度测定中不发生干扰。

计算公式（1-1-11）可简化为式（1-1-12）：

$$\mu_s=\frac{(B-S)\cdot c_B\times 0.0187}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}12)$$

（3）乙丙橡胶不饱和度的测定方法 称取0.1g（准确至0.0002g）经干燥剪碎的试样，于清洁干燥的碘量瓶中，加入四氯化碳10ml，放置暗处。待试样溶解后，用干燥的移液管准确加入5ml溴化碘溶液，摇匀后，用20%碘化钾溶液润湿瓶塞，放置暗处0.5小时后加入蒸馏水50ml和20%的碘化钾溶液10ml，摇匀后，立即用0.025mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入0.5%的淀粉溶液2ml，继续滴定至蓝色消失为终点。同时做空白试验。

$$\mu_s=\frac{(V_0-V_1)\cdot c_B}{2G} \qquad (1\text{-}1\text{-}13)$$

式中 μ_s——不饱和度，mol/kg（双键/橡胶）；

V_0——滴定空白硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V_1——滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

测定橡胶不饱和度的溶剂如表1-1-3所示。

十、凝胶含量测定

橡胶中凝胶含量大时，会影响加工工艺和硫化胶的性能。这里介绍凝胶含量的两种测定方法。

十一、橡胶色泽测定

橡胶色泽的测定，是通过与标准颜色的玻璃进行比较来完成的。浅色制品用的橡胶在色泽方面有一定的要求，需要进行色泽试验。橡胶中异样的色泽，是因为橡胶被稳定剂或残余催化剂的污染造成的；对天然橡胶来说，是由于天然色素的凝聚导致的。

1. 原理

将胶模压成一定厚度的圆形试片，以自然光线照射，在无光泽的白色背景下进行色泽对比。所用标准着色玻璃，按色泽深度，算出色度指数。指数值越大，色泽越深。

2. 测定方法

取混炼均匀的橡胶20～30 g，压胶出片，其厚度为1.6～1.8mm。将胶片对折，以手轻轻压合，切取两块试片，厚度为3.2～3.6mm。将两试片重叠在一起，用手轻压，夹在两张0.025mm厚的聚酯薄膜之间。试样放入模型中，加上模盖，使模腔内的压力不低于3.50 MPa，在150±3℃下加压5±0.5分钟。模压后试样厚度为1.6±0.2mm。不能有任何色泽的污染。小心地与适当的色泽标准对照，以测定试样的色泽。

试样模具用不锈钢或铝制作，厚1.60±0.05mm，有8个φ14的洞孔，如图1-1-6所示。加上两个同样材料制成的厚度不小于1.6mm的模型盖。用标准玻璃比色盘确定色度指数，国外使用洛维邦德(Lovibond)型，颜色以安伯值（Ambar）表示。

图 1-1-6 色度指数试验用模具(单位：mm)

十二、分子量及分子量分布测定

橡胶是一种高聚物。高聚物的分子量及分子量分布是影响其加工性能的重要因素。测定分子量及分子量分布的方法，较为成熟的有粘度法、渗透压法、端基分析法、沸点升高法、冰点降低法、光散射法、超速离心沉降法等。各种方法都有它的优缺点和适用的局限性。各种方法得到的分子量的统计平均也不一样。不同分子量测定方法及其适用范围如表1-1-4所示。

上述各种方法均需一定的仪器设备，测定的速度也较慢，不便于通常测定用。因此，在工业上常用相对指标来衡量分子量大小。常用的相对指标有特性粘度、熔融粘度、熔融指数等。另外，近年来还对一些较为成熟的分子量测定方法作了改进，使其具备了快速、准确的特点。如沸点升高法采用了双子型沸腾计；渗透压法采用了快速自动平衡渗透计、气相渗透

表 1-1-4 不同分子量测定方法及其适用范围

测定方法	适用分子量范围	平均分子量	测定方法	适用分子量范围	平均分子量
端基分析	3×10^4以下	数均	光散射	1×10^4～1×10^7	重均
沸点升高	3×10^4以下	数均	超离心沉降速度	1×10^4～1×10^7	各种平均
冰点降低	3×10^4以下	数均	超离心沉降平衡	1×10^4～1×10^5	重均、Z均
气相渗透压	3×10^4以下	数均	粘度	1×10^4～1×10^7	粘均
膜渗透压	2×10^4～5×10^5	数均	凝胶渗透色谱	1×10^3～5×10^5	各种平均

计；光散射法采用了激光光散射仪等。

测定分子量分布的方法，一般采用分级法。将试样分成分子量不同的级分，从而得到分子量分布。例如沉淀分级、柱上溶解分级和梯度淋洗分级等。60年代出现的凝胶渗透色谱法，得到了很大的发展，现已成为一种十分快速、简便、准确的分子量分布测定方法。

本节只介绍应用较广、操作简便的粘度法测定分子量及较新的凝胶渗透色谱法测定分子量分布。

1. 粘度法

（1）原理　粘度法测定分子量系基于特性粘数和分子量之间存在着如下关系：

$$[\eta]=KM^{\alpha} \tag{1-1-16}$$

式中　$[\eta]$——特性粘数（系高聚物、溶剂体系的特征数字）；

K、α——经验常数；

M——分子量。

α值是与溶剂有关的数值，无规线性高分子在良溶剂中，一般α值在0.5～1之间，至于K值，是一个与溶剂体系性质关系不大但随温度而变化的数值，故应根据高聚物品种、所用溶剂及试验温度查表选定。

（2）测定方法　称取0.1～0.2g（准确至0.0001g）试样，放入25ml容量瓶中，加入约25ml溶剂，避光放置待试样完全溶解后，在规定温度的水浴中恒温停放。用溶剂加满至刻度，摇匀，用1GZ砂芯玻璃漏斗过滤于三角烧瓶中，立即用移液管吸取15ml溶液放入已在水浴中恒温的乌氏粘度计（见图1-1-7）中（测定前粘度计须先测定溶剂流出时间作为空白试验，步骤基本与测定试样同）。封闭管口C，用注射器缓慢抽气，使溶液经毛细管上升至粘度计圆球上部刻度线a上，停止吸气，并使管口C通大气，此时液面下降，当液面流经上部刻度线a时开动秒表，经下部刻度线b时停秒表，记录液面流经两条刻度线间的时间作为第一浓度的流出时间。继续用移液管加入经1GZ砂芯玻璃漏斗过滤的溶剂7.5ml于粘度计内，抽吸液面，使其上升至圆球内3次，以使浓度均匀，此时溶液浓度约为原来的2/3，恒温5分钟后，同上操作以测定第二浓度的流出时间。再依次加入7.5ml和15ml溶剂，使溶液浓度变成原始浓度的1/2和1/3，各测其流出时间。如此共得4个不同浓度溶液的流出时间。须注意稀释所用溶剂亦须恒温；每一浓度流出时间应测定2～3次，取其平均值，一般二次相差不应超过0.2秒。

图 1-1-7　乌氏粘度计

a—上刻度线；b—下刻度线

（3）特性粘数计算

a．作图法　将所测数据分别代入式（1-1-17）至式（1-1-19），各自计算出4个数据。

$$\eta_r=\frac{t}{t_0} \tag{1-1-17}$$

式中　η_r——相对粘度；

t——溶液流出时间，s；

t_0——溶剂流出时间，s。

$$\eta_{sp}=\eta_r-1 \tag{1-1-18}$$

式中 η_{sp}——增比粘度。

$$c=c_0c' \tag{1-1-19}$$

式中 c——溶液浓度，g/ml；

c_0——溶液起始浓度，g/ml；

c'——溶液相对浓度$\left(\frac{c}{c_0}\right)$。

然后根据$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+Dc$、$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-Bc$的关系（$D$、$B$为常数），以$\eta_{sp}/c$对$c$及$\ln\eta_r/c$对$c$作图，各连接4点成一直线，延伸至两直线相交，交点的截距即为特性粘数$[\eta]$。

b．一点法　采用作图法测定特性粘数的操作和计算步骤较多。为了简便起见，可以只测一个浓度溶液的数据，即可按下列公式计算出特性粘数。

$$[\eta]=\frac{\eta_{sp}}{c} \tag{1-1-20}$$

$$[\eta]=\frac{\sqrt{2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)}}{c} \tag{1-1-21}$$

在一般外推法中，常应用以下两个公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+K'[\eta]^2c \tag{1-1-22}$$

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-B[\eta]^2c \tag{1-1-23}$$

当$c\to0$时，式（1-1-22）就简化成式（1-1-20）。当试样在溶剂中溶解良好时，可以认为$K'+B=1/2$，将式（1-1-22）减去式（1-1-23），简化后就得式（1-1-21）。

（4）分子量计算　求得试样的特性粘数$[\eta]$后，根据试样品种、所用溶剂和试验温度从表1-1-5中查得两个常数K和α值，就能按式（1-1-16）计算出分子量。

（5）注意事项

a．每次稀释后，因粘度计上的两个球壁尚有浓度较大的溶液，故必须将溶液吸上3次，以使溶液均匀。

b．粘度计使用后，要用溶剂洗涤数次，最后再测定一次溶剂流出时间。此流出时间应与原溶剂流出时间相同。

c．有些橡胶在溶剂中会产生降解作用，必须采取相应措施防止。例如氯硅橡胶在丙酮中溶解后2小时即发生严重降解，必须加入1:1盐酸1～2滴，溶液配好后应迅速测定。氯丁橡胶可在避光红灯下测定。

d．由于粘度法测定分子量仅适用于稀溶液，故要求所测溶液要在一定的浓度范围内，一般η_r值应在1.1～2.0之间。当试样分子量较小时，如室温硫化硅橡胶，则试样量可适当增加。

e．当橡胶中有凝胶时，因不能正确算出溶液浓度，故不能用本法测其分子量。若凝胶

表 1-1-5 粘度法测定分子量常数表①

橡胶名称	分子量范围 $\times 10^{-4}$	溶剂	温度，℃	浓度表示法	$K\times 10^{-4}$	α
天然橡胶	0.4～1500	甲苯	25	g/100ml	5.00	0.67
丁苯橡胶		苯	25	g/100ml	5.4	0.66
丁苯橡胶	26.7～1740	甲苯	30	g/100ml	5.4	0.66
丁苯橡胶		甲苯	25	g/100ml	5.25	0.67
顺丁橡胶		甲苯	30	g/100ml	3.05	0.725
顺丁橡胶	53～489	苯	30	g/100ml	3.37	0.715
异戊橡胶		苯	25	g/100ml	5.02	0.67
二、三元乙丙橡胶		环己烷	30	g/100ml	1.62	0.82
二、三元乙丙橡胶		十氢萘②	30	g/100ml		
丁基橡胶		苯	25	g/100ml	69.0	0.50
氯丁橡胶	40～1500	甲苯	25	g/100ml	5.0	0.615
丁腈橡胶	25～1000	氯仿	25	g/100ml	5.4	0.68
二甲基硅橡胶		甲苯	25	g/100ml	2.15	0.65
氟硅橡胶		丙酮	25	g/100ml	6.05	0.52
氟橡胶-23		丙酮	30	g/100ml	21	0.50
氟橡胶-23		丁酮	40			
氟橡胶-26		丁酮	40			
氟橡胶-26		丁酮	40			
羧基亚硝基氟橡胶		全氟正丁胺	40			
氯醚橡胶③		环己酮	50			
丙烯酸酯橡胶		丙酮	25			

① 在本表中未列出K、α值的橡胶中，可通过测定其特性粘数来判断分子量的大小。

② 含0.1%防老剂。

③ 氯醚橡胶分子量测定方法如下：称取0.1g试样，以环已酮（含0.5%防老剂264）作溶剂，125℃下搅拌3小时使试样溶解。用1GZ砂芯玻璃漏斗过滤溶液于容量瓶中，用溶剂加满至刻度，用一点法测其特性粘数。滤出的凝胶在105℃下烘至恒重，算出其含量。计算溶液浓度时，试样质量应减去凝胶量。

很少，则可用1GZ砂芯玻璃漏斗滤去凝胶后再配制溶液。溶液的浓度可用移液管吸取10ml溶液放在已恒重的称量瓶中，真空干燥至恒重后计算。

2. 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱（Gel Permeation Chromatography，简称GPC）可以用来快速、自动测定高聚物的平均分子量和分子量分布，并可用作制备窄分布高聚物试样的手段，在分离、纯化和分析低分子混合物方面也有重要作用。因此，自60年代出现后获得了飞速的发展和广泛的应用。

（1）原理　凝胶渗透色谱原理是体积排除起主要作用。在色谱柱中装填的多孔填料，其表面和内部有着各种大小不同的孔洞和通道，当被分析的试样随着洗提溶剂引入柱子后，在溶剂的洗提过程中，大小不同的分子就得到了分离，最大的分子首先被洗提出来，最小的分子最后被洗提出来。

（2）仪器　凝胶渗透色谱仪的组成示意图见图1-1-8。

在GPC仪中，泵和检测器是最重要的。常用的有恒压泵（如气动放大泵）和恒体积泵（如机械往复泵、隔膜泵、螺旋泵等）两类。检测器种类较多，图1-1-9是一种最常用的折射示差折光检测器的光学系统图。光束从光源经聚光后通过一光阑，再经准直镜变成平行光束。此平行光束通过池（池由分别流过溶剂和试样溶液的参比池和试样池构成），经溶剂和

图 1-1-8 凝胶渗透色谱仪示意图

图 1-1-9 折射式示差折光检测器光学系统图

试样溶液折射后由反射器反射回来，再次通过池、准直镜，经光学调零器，到分束器，在此光束分成两束，分别进入光电池（或光电管）A和B。当试样池和参比池内都是纯溶剂时，调节光学调零器，使两光电池的信号差为零。当试样池流过试样溶液时，由于折射率的改变，光束产生偏折，在光电池A和B上产生不等的光电流（其差值与溶剂和试样溶液的折光率差成正比），经放大器放大后输入记录仪。

在简易试验室中，还可以使用玻璃制的GPC简易装置（见图1-1-10和图1-1-11）。这里的泵采用低压微量泵或注射器加压（甚至可用液体本身的静压代替）。柱下端有一砂芯玻璃滤片。柱长数米，下接一虹吸球，定量收集分离的级分。在收集的级分中加入沉淀剂后，放置一定时间，用分光光度计测定浊度。

（3）测定方法

a．凝胶的制备和装柱　GPC中常用的凝胶可分为有机物和无机物两类。有机物如聚苯乙烯凝胶；无机物如微球型多孔硅胶。

聚苯乙烯凝胶系苯乙烯和二乙烯基在稀释剂存在下乳液聚合制得。改变苯乙烯和二乙烯基的比例，可改变凝胶的硬度；改变稀释剂的性质，可改变凝胶的孔径，从而改变其渗透分子的能力。

图 1-1-10 一种简易GPC装置

1—注射器；2—溶剂瓶；3—聚四氟乙烯管；4—三通阀；5—柱(长2m，内径1cm)；6—砂芯玻璃滤片；7—二通阀；8—虹吸球（3～5 mm)；9—盛器

图 1-1-11 另一种简易GPC装置

1—气泡捕集器；2—柱；3—溶剂瓶；4—微量泵；5—砂芯玻璃滤片；6—级分收集器；7—过滤器

微球型多孔硅胶可先用水玻璃和硫酸作为原料制备微球型细孔凝胶，然后进行扩孔处理。扩孔的方法有加熔盐焙烧和水蒸汽加压两种。控制熔盐的种类、焙烧的温度或水蒸汽压力，可制得不同孔径的硅胶。

凝胶装柱有干湿两种方法。干法是直接加入；湿法是浸于溶剂中加入。两种方法都必须边加凝胶边振动柱，操作也必须十分仔细，才能得到重现性良好的柱。对于聚苯乙烯的装柱，还有一种方法，即将凝胶悬浮于丙酮和过氯乙烯混合溶剂中制成浆，用泵打入柱中，再用四氢呋喃（溶剂）冲洗。

柱子装好后，要测定其分离效率。柱的分离效率一般用理论塔数或塔板高度表示。

b．体系和试验条件的选择　对一定的聚合物而言，体系的选择主要系指对溶剂和温度的选择。

对GPC的溶剂一般要求是低粘度、高沸点、不溶解柱中凝胶和不与凝胶起化学反应。在实际使用时，还有一些特殊要求，如使用有机凝胶，则要求溶剂能浸润此种凝胶。就检测器而言，如使用示差折光检测器，则要求溶剂与试样溶液的折光率差要大，以便得到较高的灵敏度；如使用红外、紫外检测器，则要求溶剂对所选用的光吸收较少；如果用火焰离子化检

测器，则要求溶剂的沸点相对地低一些（相对于试样溶液而言），便于蒸发除去。就溶剂的纯度而言，也与检测器类型有关，如示差折光检测器，要求溶剂纯度较高。一般地说，检测器灵敏度越高，要求溶剂的纯度也越高。总之，具体的选择要考虑多种因素而定。

试验温度通常是室温，对于在室温条件下不溶或难溶的聚合物，则采用高温。

体系选择后，即可在仪器上进行试验。先将纯溶剂注入贮槽，脱气，启动泵，使纯溶剂流过体系，待压力稳定后，调整检测器零点，待仪器基线稳定后，从进样阀加入试样溶液，在记录仪上即绘出检测器响应对时间的曲线，同时按一定的淋洗体积间隔作标记。检测器响应通过仪器校正，可转换成浓度；淋洗体积通过校正，可转换成分子量。

对于一定的体系、一定的柱子，影响淋洗体积（这里指峰值淋洗体积）和分离效果的主要因素是试样溶液的流速和浓度。

流速对淋洗体积的影响尚无定论。在有些试验中，发现没有影响；在另一些试验中，发现有影响，即淋洗体积随流速的增加而增大。流速对柱分离效率的影响通常是，降低流速提高柱的分离效率，但会使分离时间增长。

浓度对淋洗体积的影响是，随试样溶液注入量增多，淋洗体积偏大。试样溶液注入时间越长，淋洗体积也偏大。因此，要求试样溶液尽可能为低浓度，且注入时间要短而恒定。

（4）数据处理

a．校正　如前所述，从GPC试验所得检测器响应对淋洗体积的关系，必须通过校正转换为浓度对分子量的关系。

检测器响应与浓度之间的关系，可通过已知浓度的溶液来建立。如使用简易GPC装置、浊度法检测，则可用已知浓度的溶液，按一定的操作方法（如加入一定量的沉淀剂，放置一定的时间）建立浓度和浊度之间的关系。这种方法既不方便，结果也欠准确。因此，常用测量总峰面积作为加入聚合物的总重量，然后求出聚合物分布的各个淋洗体积的面积分数，两者相乘即得此淋洗体积的浓度。

淋洗体积与分子量的关系，可通过已知分子量的标准试样来建立。然而，目前能作为标准试样的聚合物仅有单分散的聚苯乙烯，它是用阴离子活性聚合制备的。

从聚苯乙烯标准试样得到的分子量与淋洗体积关系曲线（即校正曲线），不能直接应用于其它聚合物体系，必须通过“普适”校正才可应用。

从试验得知，对于不同类型（包括不同的构型）的聚合物体系，其流体力学体积V_e（表征高分子在溶液中流动特性的一个体积参数，可用特性粘数$[\eta]$和分子量M的乘积表示）与淋洗体积之间的关系都在同一条直线上，因此可通过流体力学体积进行“普适”校正。

另外，将Mark-Houwink方程即$[\eta]=KM^{\alpha}$两边各乘以M可得：

$$[\eta]M=KM^{\alpha}\cdot M=KM^{\alpha+1} \tag{1-1-24}$$

取对数则得

$$\lg[\eta]M=\lg K+(\alpha+1)\lg M \tag{1-1-25}$$

由试验得知，当淋洗体积相等时，则其流体力学体积也相等，则

$$[\eta]_1M_1=[\eta]_2M_2 \tag{1-1-26}$$

将式（1-1-25）代入式（1-1-26），即得：

$$\lg M_2=\frac{1}{1+\alpha_2}\lg\frac{K_1}{K_2}+\frac{1+\alpha_1}{1+\alpha_2}\lg M_1 \tag{1-1-27}$$

按式（1-1-27）即可由聚苯乙烯标准曲线、结合聚苯乙烯溶液的常数K_1和α_1及所测聚合物的常数K_2和α_2，得到所测聚合物的校正曲线。

b．平均分子量的计算　平均分子量的计算方法有两种，一种是根据平均分子量的定义计算；另一种是利用模型分布计算。

① 根据平均分子量计算　先将试验所得淋洗曲线，按相等的淋洗体积间隔，读出曲线上各点与基线的高度差H_i，见图1-1-12，它正比于浓度，也正比于M_iN_i（M_i为分子量，N_i为摩尔数），在此间隔内淋出聚合物的质量分数为：

$$W_i=\frac{H_i}{\Sigma H_i} \tag{1-1-28}$$

数均分子量为：

$$\overline{M}_n=\frac{\Sigma M_iN_i}{\Sigma N_i}=\frac{\Sigma H_i}{\Sigma\frac{H_i}{M_i}} \tag{1-1-29}$$

重均分子量为

$$\overline{M}_w=\frac{\Sigma M_i^2N_i}{\Sigma M_iN_i}=\frac{\Sigma H_iM_i}{\Sigma H_i} \tag{1-1-30}$$

按此计算平均分子量的正确性与取点的数目有关，如果取点数目不多，计算误差可达20～30%，只有当取点在20个以上时，计算误差方可在1%左右或更低。

另外，还有一种“十点法”，即先如上所述读出高度差H_i，再算出累积高度，进一步算

图 1-1-12　GPC淋洗曲线

图 1-1-13　积分分子量分布曲线

出累积高度分散（归一化），画出积分分子量分布曲线，见图1-1-13，然后在曲线上读出i=0.05、0.15、0.25……0.95等10点的M_i值，按式（1-1-31）和式（1-1-32）计算平均分子量和重均分子量。

$$\overline{M}_n=\frac{10}{\sum_{i=1}^{10}\frac{1}{M_i}} \tag{1-1-31}$$

$$\overline{M}_w=0.1\sum_{i=1}^{10}M_i \tag{1-1-32}$$

此法计算方便，但有时导致$\overline{M}_n$和$\overline{M}_w$偏高。

② 利用模型分布计算　以某种模型分布来模拟GPC曲线，然后进行数学处理，以得到平均分子量。这样的模型函数，常用的有三角形分布（Rodriguez模型）、高斯分布、舒茨（Schulz）分布等，这里不作详述。

③ 宽展效应改正　由于GPC的分离效率不理想，单分散聚合物的淋出仍有相当的宽度，

多分散试样的图谱是许多相互交叠的单分散谱图的加和，从而造成了所谓“宽展效应”。柱的分离效率愈低，宽展效应愈大，因此对于试样分子量分布较窄、柱效应低的GPC试验，必须进行宽展改正。这种改正十分复杂，一般使用电子计算机进行，但对于试样分子量分布较宽、柱效应较高的图谱，宽展改正可以忽略。

（5）应用 GPC主要用于测定聚合物的分子量分布及平均分子量，进一步探讨聚合物的物理性质和加工性能与分子量及分子量分布的关系。此外，GPC还可用来分析聚合物中加入物（如增塑剂、添加剂等）及杂质；研究共聚物的组成分布、嵌段共聚物的生成；研究聚合物的支化；探讨聚合物反应、聚合物降解反应（辐射、光、热等降解）以及共混聚合物间的反应等的机理。GPC也可作为制备狭分布聚合物的工具。

第二节 天然橡胶分析方法[8-17]

天然橡胶的通用项目分析，在第一节已有介绍，本节仅介绍天然橡胶所特有的分析项目。

一、杂质含量测定

天然橡胶在制造过程中，混入的异物称为杂质，其中包括砂子、树皮、纤维等。杂质对橡胶的加工过程十分有害，对制品性能的影响也很大。杂质含量是生胶技术分级的重要指标之一。

1. 原理

测定橡胶杂质时，是用橡胶溶剂将橡胶溶解，然后以孔径为44μm的筛网过滤，未透过物为杂质。

2. 测定方法

将混匀的试样用直径为150mm实验室炼胶机，辊距为0.3mm薄通两次，然后称取试片约10g（准确至0.1g），剪成宽约2mm胶条，放入洁净而干燥的500ml锥形烧瓶中，加入含0.5g促进剂M的灯用煤油或200号溶剂汽油300ml，将烧瓶置于140～160℃温度下加热，直至试片完全溶解。

将已完全溶解的橡胶溶液趁热倒入已恒重的干燥清洁的孔径为44μm（325目）筛网过滤。用热的灯用煤油或200号溶剂汽油反复冲洗烧瓶数次，洗液也倒入筛网内，将筛子内壁冲洗一圈后，小心将筛子浸入盛有经325目筛过滤的汽油的盘中。注意筛筒上沿必须高于液面约2mm，以避免汽油从筛筒上沿溢入冲走杂质。浸泡约30分钟后将筛取出，置于清洁托盘中，移入烘箱内于110±2℃温度烘约2小时，取出放入干燥器中冷却至室温后称重（准确至0.1mg）。

3. 杂质含量

杂质含量按式（1-1-33）计算：

$$杂质含量(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}33)$$

式中 G_2——筛和杂质总质量，g；

G_1——筛子质量，g；

G——试样质量，g。

4. 注意事项

（1）促进剂M加入煤油后须加热才能溶解，冷却时会析出，操作时要注意。

（2）加热过程中搅拌促使试样迅速溶解，加热温度不应超过160℃，过热或沸腾均会引起胶凝和炭化，使测得结果偏高。

（3）试片必须溶解完全（摇晃后瓶壁无粘附凝胶粒），然后过滤；烘干后杂质应无粘性，轻敲筛便易于从筛网落下。

（4）筛网使用前要用10倍放大镜检查，如筛网已损坏则不能再用。筛称重前必须充分干燥。

（5）筛用过后要认真清洗，方法是将筛浸泡于溶剂中2小时以上，取出用软毛刷蘸肥皂粉轻轻洗刷，然后用水漂洗烘干备用。必要时可将筛网从筛筒拆下，用30%过氧化氢浸20分钟，以清除残留杂质。

二、塑性保持率测定

塑性保持率简称PRI，或称抗氧指数。塑性保持率是测定生胶受热时的抗氧化性能。PRI数值高，抗氧化性能强。PRI是橡胶分级的重要指标。塑性保持率还可表明橡胶高温加工特性；说明橡胶在贮存过程中受氧化、阳光照射和过热现象的影响；反映不正确的制造工艺过程（如胶乳混合、稀释、凝固酸度、加工时间不当）的影响。

1. 原理

测定试样在热烘箱中加热前后可塑度的变化。在140℃×30分钟的条件下用华莱士可塑计进行测定。

2. 测定方法

详见GB 3517—83。

3. 计算

塑性保持率（PRI）按式（1-1-34）计算：

$$\mathrm{PRI}=\frac{\text{加热后可塑度的平均值}}{\text{加热前可塑度的平均值}}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}34)$$

要获得良好的结果重现性，烘箱温度梯度要小于0.5℃，装入试样后在6分钟内达到规定温度；可塑计要经常校正，试验前后用恒粘度橡胶标定。

三、华莱士塑性值和加速贮藏硬化值测定

华莱士塑性值（即最低初值，简写为P_0），是颗粒橡胶的参考指标，指标规定P_0在30以上，说明橡胶的数均分子量约在25万以上。从树上流出的胶乳，其分子量一般在10～100万之间。通常的橡胶P_0值在35～45之间。指标规定P_0在30以上还说明橡胶未被氧化，在操作过程中也未混入金属离子和化学药品以及未受机械裂解或曝晒等因素的影响。橡胶在运输和贮存过程中，由于分子间的自然交联，P_0增高，但这并不表明橡胶质量变好，只表明其加工性能有所变化。因此，从出厂后橡胶的P_0值变化，可以了解到在运输和贮存过程中，橡胶硬化的程度。

加速贮藏硬化值（ΔP），是轮胎用橡胶的指标。轮胎用橡胶是轮胎工业专用的天然橡胶品种，是一种恒粘度（CV）或低粘度（LV）的颗粒橡胶。恒粘度橡胶是在胶乳凝固前加入少量盐酸羟胺等抑制剂，以保持其门尼粘度恒定，防止橡胶在停放后粘度增高。在橡胶中加入非污染性的环烷油，可制成低粘度橡胶。天然橡胶在制造和长期贮藏过程中，分子间发生交联，粘度增大。

贮藏硬化可以加速进行。在特制的密封计量瓶中放入五氧化二磷，试样在10132sPa和60℃条件下贮藏24小时，增加的塑性（ΔP）为加速贮藏硬化值。用华莱士可塑计（平行配有两块直径为10cm的热压板）测定塑性。

1．测定方法

取混炼均匀的橡胶片20g（厚度为1.6～1.8mm），对折之后用手轻轻压实，以切片机切取6个试样（厚度为3.2～3.6mm），分成两组，3个作贮藏硬化试样，另3个直接测定其塑性。计量瓶底敷放6～8g五氧化二磷，架设40目筛的不锈钢试样架，架上放置试样，然后将计量瓶放入60±1℃烘箱中，30分钟后开始计时，24小时后，取出试样测定华莱士塑性。放置贮藏硬化用试样的计量瓶尺寸见图1-1-14。

图 1-1-14 放置贮藏硬化用试样的计量瓶尺寸（单位：mm）

2．计算

加速贮藏硬化值ΔP按式（1-1-35）计算：

$$\Delta P = P - P_0 \qquad (1\text{-}1\text{-}35)$$

式中 P——3个贮藏硬化试样华莱士塑性平均值；

P_0——3个未贮藏硬化试样华莱士塑性平均值，即华莱士塑性值（最低初值）。

四、硫化特性测定

由于天然橡胶采集时间、采集方法和加工过程的不同，其硫化特性也有所差异。由于轮胎专用胶的出现，天然橡胶的硫化一致性就愈显得特别重要。

通常是使用基本配方或实用橡胶配方进行试验，观察正硫化点，分析其硫化特性。使用硫化仪可以快速测得天然橡胶的硫化特性。过去，使用定负荷49N(5kgf)方法测定基本配方胶料的伸长率（TC值），进行天然橡胶硫化特性的分类，以衡量橡胶的硫化速度。在捆包上标记蓝圈者表示其伸长率为55～79%，硫化速度较快；黄圈为67～91%，硫化速度中等；红圈为79～103%，硫化速度较慢。近年来，马来西亚以MOD值表示橡胶的硫化特性。MOD值以基本配方胶料100%的定伸应力值表示。胶料的焦烧和正硫化时间，随MOD值的增高而缩短。马来西亚标准胶的MOD值分为三级，见表1-1-6。不同门尼粘度的胶料，相应的MOD值要进行修正，见表1-1-7。

表 1-1-6 马来西亚标准胶MOD值分级

级别	MOD值，MPa	胶　　种
MOD_8	0.44～0.54	恒粘度和低粘度橡胶
MOD_6	0.54～0.64	迅速硫化的恒粘度和低粘度橡胶，或加酸凝固胶乳制成的马来西亚标准胶
MOD_7	0.64～0.73	胶乳自然凝固和固[illegible]胶

表 1-1-7 不同门尼粘度胶料的MOD修正值

胶料的门尼粘度	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
修正值，MPa	+0.017	+0.013	+0.009	+0.006	+0.003	+0.00	−0.003	−0.006	−0.009	−0.010	−0.013

基本配方胶料的定负荷[49N(5kgf)]伸长率（TC值）与100%定伸应力（MOD值）可以相互换算，见表1-1-8。

表 1-1-8 TC值与MOD值换算表

MOD值，MPa \ TC值(十位数)，% / TC值(个位数)，%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3.9	9.27	9.11	8.96	8.80	8.65	8.49	8.36	8.23	8.11	7.98
4.9	7.75	7.75	7.64	7.54	7.43	7.33	7.24	7.16	7.07	6.99
5.9	6.90	6.83	6.76	6.68	6.61	6.54	6.48	6.42	6.35	6.29
6.9	6.23	6.18	6.12	6.07	6.01	5.96	5.91	5.86	5.82	5.77
7.9	5.72	5.68	5.64	5.59	5.55	5.51	5.47	5.44	5.40	5.37
8.9	5.33	5.30	5.26	5.23	5.20	5.17	5.13	5.10	5.07	5.03
9.8	5.00	4.97	4.95	4.92	4.89	4.87	4.84	4.81	4.78	4.76
10.8	4.73	4.71	4.68	4.66	4.64	4.62	4.59	4.57	4.55	4.52
11.8	4.50	4.48	4.46	4.44	4.42	4.41	4.39	4.37	4.35	4.33
12.7	4.31	4.29	4.28	4.26	4.25	4.23	4.21	4.20	4.18	4.17
13.7	4.15	4.14	4.12	4.11	4.09	4.08	4.06	4.05	4.03	4.02
14.7	4.00	3.99	3.97	3.96	3.95	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88
15.7	3.87	3.86	3.85	3.83	3.82	3.81	3.80	3.79	3.77	3.76
16.7	3.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—

换算举例：定负荷伸长率为85%，相应的100%定伸应力为0.540MPa(5.51kgf/cm²)；定负荷伸长率为127%，相应的100%定伸应力0.429MPa(4.37kgf/cm²)。

五、天然橡胶的试验配方和硫化特性的评价

评价天然橡胶（NR）硫化特性所采用的两个配方、配合剂、加工设备和加工工艺介绍如下。

1. 纯胶胶料配方

采用无炭黑填充的胶料作为天然橡胶硫化特性的比较试验。试验配方见表1-1-9。

（1）操作程序　采用实验室开炼机，混炼时每批胶容量（以克计）为配方量的4倍，辊筒表面温度为70±5℃。混炼时辊距调整到使辊筒间保持有良好的滚动堆积胶。

a．混炼　将橡胶放在辊距为0.2mm的炼胶机上薄通二次，调节辊距至1.4mm使橡胶包辊塑炼，当橡胶光滑地包辊后，再调节辊距至1.9mm，持续时间为4分钟。加入硬脂酸、氧化锌、硫黄和促进剂M，混炼4分钟。由每边作3/4割刀三次，持续时间3分钟。从辊筒上切下胶料，再将辊距调到0.8mm，把整辊胶料竖起在炼胶机上薄通六次，时间为2分钟，总的混炼时间13分钟。

出成约6mm的胶片，并核对胶料重量，然后出成约2.2mm的胶片，以备作其它试验用。胶料经混炼后，硫化前停放2～24小时。

（2）硫化特性的评价

a．应力-应变性能　将胶料在140℃下硫化40分钟。硫化后的试片停放16～72小时，按GB 528—82或参照ISO 37—77测定应力-应变性能。

b．门尼粘度　按GB 1232—82或参照ISO 289—85测定未硫化胶料的门尼粘度。

2. 填充炭黑配方

采用填充炭黑的胶料作为天然橡胶硫化特性的比较试验。它也可用于异戊二烯橡胶(IR)的比较试验，试验配方见表1-1-10。

表 1-1-9 纯胶试验配方

材料名称	质量份
天然橡胶(NR)	100.0
氧化锌	6.0
硫　黄	3.5
硬脂酸	0.5
促进剂M	0.5
合计	110.5

表 1-1-10 填充炭黑试验配方

材料名称	质量份
天然橡胶(NR)	100.00
氧化锌	5.00
硫黄	2.25
硬脂酸	2.00
油炉黑(HAF)	35.00
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(TBBS)	0.70
合计	144.95

（1）操作程序　采用实验室用开炼机混炼时，在整个塑炼和混炼操作过程中，辊筒表面温度应保持在70±5℃。塑炼时辊距固定为0.5mm；混炼时，辊距调节到使辊筒间有良好的滚动堆积胶。

混炼是将橡胶放在辊距为1.4mm的炼胶机上包辊塑炼，时间为1分钟；加入硬脂酸，由每边3/4割刀一次，时间为1分钟；加入氧化锌和硫黄，由每边作3/4割刀一次，持续时间2分钟；用均匀速度加入炭黑，当约混入1/2炭黑时，将辊距调到1.9mm并每边作3/4割刀一次，继续混入余下的1/2炭黑，当混完全部炭黑后，由每边作3/4割刀一次，将落到接料盘中的炭黑加入胶料中，持续时间10分钟；加入促进剂TBBS，由每边作3/4割刀三次。从炼胶机上切下胶料，调节辊距为0.8mm，将混炼胶打卷，纵向薄通六次。持续时间3分钟。总的混炼时间为20分钟，核对胶料重量。

将混炼胶压成厚约2.2mm的胶片或其它适宜厚度的胶片，以备作各项试验用。胶料经混炼后，停放2～24小时进行硫化。

（2）硫化特性的评价

a．应力-应变性能　于135℃将胶片进行20、30、40和60分钟硫化，硫化后的试片停放16～72小时，按GB 528—82或参照ISO 37—77测定应力-应变性能。

b．门尼粘度　按照GB 1232—82或参照ISO 289—85测定未硫化胶料的门尼粘度。

六、水溶物测定

橡胶水溶物的含量与制造方法有关。水溶物主要是一些可溶性盐类，它对胶料的塑性及耐水性影响较大。因此，在选择耐水及绝缘橡胶制品用胶时，要了解其水溶物含量。

1．测定方法

称取5g（准确至0.001g）剪碎为约1mm³的颗粒试样，置于250ml的烧瓶中，加入100ml水煮沸，蒸发至20～30ml，将溶液过滤于已知重量的磁蒸发皿中，置水浴上蒸发。烧瓶中的试样再按上述手续处理两次，滤液合并于蒸发皿中。将蒸发皿中的滤液于水浴上蒸发至将干时取下，置于70±2℃的恒温箱中烘2小时，取出置于干燥器内，冷却至室温（约30分钟）称量至恒重。

2．计算

水溶物含量按式（1-1-36）计算：

$$水溶物含量(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}36)$$

式中 G_2——水溶物和蒸发皿总质量，g；

G_1——蒸发皿质量，g；

G——试样质量，g。

七、橡胶烃含量测定

橡胶烃是指橡胶中的异戊二烯。目前常用化学方法来间接测定橡胶烃。是用铬酸将橡胶氧化，使之生成乙酸。然后用蒸汽蒸出，用标准碱溶液滴定，计算出橡胶烃的含量。其反应式如下：

$$(C_5H_8)_n \xrightarrow[CrO_3]{氧化} \frac{3}{4}n(HAc+CO_2+H_2O)$$

1．测定方法

称取0.5g（准确至0.0002g)试样，用丙酮抽提至溶液无色，于70～75℃烘箱中烘干。将仪器按图1-1-15装好。在蒸汽发生瓶1中加水700～900ml，在受器瓶8中加少量水，使其浸水封着导管7末端。量取50ml铬酸氧化溶液置氧化瓶3中，举起蒸汽导管2投入试样。加热氧化瓶下的水浴，使浴中的水沸腾1小时，然后移去水浴，由蒸汽发生瓶1通蒸汽于氧化瓶中，至瓶中溶液体积增加至75ml（可预先在瓶壁刻一标记）时，于氧化瓶下加一可控制的热源，使瓶中液体保持75ml。继续蒸馏，至受器瓶8中凝聚500ml馏出液为止。全部蒸馏时间不超过90分钟。将受器瓶取下，冷至室温（20±5℃），装好除二氧化碳装置9，使毛细管10与抽气泵相连，以2L/min的流量使洁净空气通过液体。抽气30分钟即可排净溶液中的二氧化碳。加入数滴酚酞指示剂，以标准$c(NaOH)=0.1mol/L$氢氧化钠溶液滴定至微红色为终点。同时做空白试验。

图 1-1-15 橡胶烃测定装置

1—蒸汽发生瓶（100ml）；2—蒸汽导管；3—氧化瓶（300ml）；4—排气导管；5—缓冲球；6—冷凝管；7—水封导管；8—受器瓶（1000ml）；9—除二氧化碳装置；10—毛细管

2．计算

橡胶烃含量按式（1-1-37）计算：

$$橡胶烃含量(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.0908}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}37)$$

式中 V——标准氢氧化钠溶液的用量，ml；

c_B——标准氢氧化钠溶液的浓度，mol/L；

W——试样质量，g；

0.0908——换算常数。

八、氮含量测定

通过测定橡胶中的氮含量，可间接测定天然橡胶中蛋白质的含量。蛋白质含量等于氮含

量乘以6.25。天然橡胶中约含2～4%的蛋白质，脱脂橡胶和胶清橡胶的氮含量可达20%。天然橡胶中含有一定量的蛋白质，可使其具有耐老化性能的作用，但蛋白质有吸湿性，不利于橡胶的绝缘性能。一般的说，橡胶中氮含量多时，硫化速度加快。

常用的有机物的氮含量测定方法，有杜马燃烧法和凯氏常量蒸馏法，近年来发展用凯氏半微量蒸馏法。这里仅介绍凯氏半微量蒸馏法，试验装置见图1-1-16。

1．原理

将试样置于浓硫酸中，在催化剂存在下氮化物生成硫酸铵或硫酸氢铵，在碱性溶液中蒸出氨，用吸收液吸收，最后进行中和滴定。

图 1-1-16 凯氏定氮装置

1—凯氏烧瓶；2—安全球；3—分液漏斗；4—冷凝器；5—锥形瓶

2．测定方法

称取0.08～0.1g(准确至0.0001g)试样，放入凯氏烧瓶中，加入消化剂1.58g（硫酸钾15份、氧化汞0.8份混合物）和硫酸3ml，置于电炉上徐徐加热3～5分钟，待有白色二氧化硫蒸气出现，再提高温度使消化液微沸至消化液清亮无色为止。冷却后加入蒸馏水10ml。如有不溶物可稍加热使之溶解。

取2%硼酸水溶液20ml与混合指示剂（0.1%溴甲酚绿酒精溶液5份与0.1%甲基红酒精溶液1份混合）4滴配成吸收液，放入洁净的锥形瓶中，置于蒸馏器冷凝管下端并使管口浸入吸收液底部。

将消化液移入蒸馏瓶中，消化瓶和蒸馏瓶的漏斗用少量蒸馏水冲洗1～2次，冲洗液倒回蒸馏瓶，加入15ml混合碱液(氢氧化钠400g与硫代硫酸钠50g，溶于蒸馏水稀释至1L)。用蒸馏水冲洗漏斗至干净。

通蒸汽蒸馏，保持每分钟馏出液为3～4ml，约8分钟后将冷凝管移离吸收液2～3cm，再蒸馏约1分钟后，用蒸馏水冲洗冷凝管末端，使最终吸收液为50ml左右。

用$c(1/2H_2SO_4)=0.005mol/L$硫酸标准溶液滴定吸收液，至蓝绿色消失，出现微红色为终点。按上述操作进行空白试验。

3．计算

氮含量按式（1-1-38）计算：

$$氮含量(\%)=\frac{c_B\cdot(V-V_0)\times0.014}{W}\times100 \qquad (1\text{-}1\text{-}38)$$

式中 c_B——硫酸标准溶液浓度，mol/L；

V——吸收液滴定消耗硫酸标准溶液体积，ml；

V_0——滴定空白消耗硫酸标准溶液体积，ml；

W——试样质量，g。

九、铜含量测定

天然橡胶中的铜含量一般控制在8ppm以下，现介绍一种分光光度法测定橡胶中的铜含

量。

1．原理

取5g橡胶，置石英坩埚中灰化，灰分用盐酸—硝酸混合物萃取，溶液中加氢氧化铵使成碱性，加入柠檬酸铵使铁离子成为络合物，然后加入二乙基二硫代氨基甲酸锌的氯仿溶液提取铜的络合物。用分光光度法测定含铜溶液的光密度，求出橡胶中的铜含量。

2、铜标准溶液配制

称取0.393g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$），放入小烧杯中，用水溶解。加入3ml浓硫酸。将溶液移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度。用移液管吸取10ml溶液，放入100ml带刻度的容量瓶中，用水稀释至刻度。则1ml溶液含铜0.01mg，应随用随配。

3．标准曲线的绘制

若采用氧化镁灰化法，需配制系列标准溶液，每一标准溶液含0.1g氧化镁，该氧化镁系溶于10ml稀盐酸/硝酸混合物中（容积比为2:1）。若胶料是包在滤纸中灰化，则不必加氧化镁，可直接放入马弗炉中。系列溶液中分别加入从0到10ml的标准铜溶液和5ml柠檬酸溶液（50g柠檬酸溶于100ml水中），逐滴加入氨水（相对密度0.890）至溶液恰好使石蕊试纸呈碱性。将溶液冷却，分别移入分液漏斗中，再各加入2ml氨溶液，用移液管加入25ml二乙基二硫代氨基甲酸锌试剂（1g二乙基二硫代氨基甲酸锌溶于1L氯仿中），振荡2分钟。分层后立即将氯仿层放入盛有约0.1g无水硫酸钠的带塞烧瓶中。如果放置30分钟后，溶液仍混浊，则需进一步加入少量无水硫酸钠，直到溶液澄清为止。

将氯仿溶液经玻璃棉或滤纸滤入比色池中，在波长约435nm处测定溶液的光密度。由扣除不含外加铜的溶液光密度来校正读数。如在双光束仪器上测定光密度时，则将盛有空白溶液的比色池置于参比光束位置上，对照不含外加铜的溶液测定每一标准溶液的光密度。将测得溶液的光密度读数对其相应的铜浓度作图，绘出校正曲线。该校正曲线须定期校核。

4．测定方法

称取5g（准确至0.005g）试样，于盛有0.1g氧化镁的石英坩埚中。氧化镁分布于坩埚底部和坩埚侧壁。连同空白试验用小火加热使试样炭化，然后将坩埚移至温度为550±25℃的马弗炉中，使炭完全烧尽。取出坩埚，冷却后加约1ml水润湿坩埚内容物，再加入10ml盐酸/硝酸混合物，盖上表面玻璃，在蒸汽浴上加热30至60分钟。将坩埚内容物移入小烧杯中，加入5ml柠檬酸溶液，逐滴加入氨水，直到石蕊试纸恰呈碱性为止。将溶液冷却，移入分液漏斗中，再加入2ml氨水，然后用水稀释至约40ml。用移液管加入25ml二乙基二硫代氨基甲酸锌试剂，摇动分液漏斗2分钟。待分层后立即将氯仿溶液层放入盛有0.1g无水硫酸钠的容量瓶中，放置30分钟后如有混浊，则再加少量无水硫酸钠，直到溶液澄清为止。

将氯仿溶液通过玻璃棉或滤纸滤入比色槽中，以绘制校准曲线用的波长（约435nm）测定光密度，具体方法同上。从标准曲线中查得试液中的铜浓度，则得出橡胶中的铜含量。

5．结果表示

测定结果以质量计算铜的含量（ppm）来表示。

十、锰含量测定

某些形式的锰能促进天然橡胶氧化断裂。天然橡胶中锰含量一般控制在10ppm以下。通常用比色法或光度法测定橡胶中的锰含量。

1．原理

将橡胶剪碎后置于瓷坩埚中灰化，用硫酸氢钾和硫酸处理灰分，使其中的锰转化成可溶性物质。用磷酸络合溶液中的铁离子，用高碘酸钾将锰氧化成高锰酸盐。再以光度法测定溶液的吸光度，其吸光度与锰的浓度成比例关系。

2．锰标准溶液配制

称取0.770g硫酸锰（$MnSO_4 \cdot H_2O$），置于小烧杯中，用含有2ml硫酸的水溶解。将溶液移入500ml容量瓶中，稀释至刻度。此溶液可保持1个月。用移液管吸取20ml此溶液于另一500ml容量瓶中，再稀释至刻度。此溶液1ml含有0.02mg锰。标准溶液应临时配制。

3．标准曲线的绘制

配制系列标准溶液，使每一溶液含有20ml稀硫酸（容积比为1:19）、3ml磷酸以及若干硫酸氢钾，其量与灰化试样所用的相等。于此溶液中分别加入0～15ml标准锰溶液，再各加0.3g高碘酸钾，加热煮沸10分钟，在不低于90℃温度下保持10分钟，以确保高锰酸钾充分显色。将溶液冷却，移入50ml容量瓶中，用处理过的蒸馏水稀释至刻度。

依次用约$c \cdot (1/5KMnO_4)=0.0005mol/L$高锰酸钾溶液和水洗涤分光计的吸收池。然后将标准溶液倒入吸收池中，在最大的吸收处（约525nm）测量溶液的吸光度，并通过减去空白溶液的吸光度读数进行校正。如使用双光束仪器测量吸光度，则将盛空白溶液的吸收池置参比光路中，测量每一标准溶液的吸光度。将上述测得的每个溶液的读数对相应的锰浓度作图，绘制标准曲线。

4．测定方法

称取试样10g（准确至0.01g），剪成小块，置于80ml石英坩埚中，用小火加热炭化，然后移入550±25℃马福炉中灼烧，直至炭完全烧尽。取出坩埚，冷却后用移液管沿坩埚壁加入一滴浓硫酸，以润湿灰分为度。小火加热蒸去过量的酸，再放入550±25℃马弗炉中，将炭灼烧完全。取出坩埚，冷却，按前述操作将灰分再次用硫酸处理。加热至不再发白烟，将坩埚冷却，加入2～3g硫酸氢钾，置马弗炉中灼烧至形成透明的熔融物。

将坩埚从马弗炉中取出，冷却后加入20ml稀硫酸（容积比为1:19）、移坩埚于水浴上加热使熔块溶落，洗入小烧杯中，加热使溶液微沸溶解内容物。将溶液滤入小锥形瓶中，加入3～4ml硫酸和0.3g高碘酸钾，加热沸腾10分钟，使高锰酸盐充分显色。溶液冷却后移入50ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

吸光度测定同上。从标准曲线查得相应于校正读数的锰浓度，计算试样中的锰含量。

5．结果表示

测定结果以质量计算，用锰的含量（ppm）来表示。

十一、铁含量测定

1．原理

将橡胶灰分中的铁用盐酸萃取，稀释至标准体积，加入缓冲溶液调节pH值，然后用盐酸羟胺和1,10-二氮杂菲处理，铁即形成有色的络合物。用光度测定法测量溶液的吸光度，吸光度与铁的浓度成比例关系。

2．铁标准溶液的配制

将0.7021g含六结晶水的硫酸亚铁铵置于1000ml容量瓶中，加水溶解，加入3ml浓盐酸，用水稀释至刻度，此溶液含0.1mg Fe^{2+}/ml，可保存1个月。

校准用标准铁溶液的配制：用移液管吸取10ml上述标准溶液，置于100ml容量瓶中，用

水稀释至刻度，此溶液含0.01mg/ml铁。在需用时配制。

3．校准曲线的绘制

用50ml容量瓶配制系列标准溶液。每一溶液含有1ml浓盐酸、10ml缓冲溶液（取164g无水乙酸铁溶于500ml水中，加28.5ml冰醋酸）、1ml盐酸羟胺溶液（10g盐酸羟胺溶于100ml水中）和10ml 1,10-二氮杂菲溶液（取0.5g溶于500ml热水中）。于系列溶液中分别加入0、0.5、5、10、15和20ml校准用标准铁溶液，用水稀释至刻度。静置15分钟，将各溶液注入吸收池中，用分光光度计于最大吸收处（约510nm）测量溶液的吸光度。减去不含铁溶液吸光度读数进行校正。如果在双光束仪器上测量吸光度，则把盛空白溶液的吸收池置于参比光路中，测量每个标准溶液的吸光度。将测得的读数对相应的铁浓度作图，绘制出标准曲线。

4．测定方法

称取剪成小块的试样10g（准确至0.01g），置于80ml坩埚中，用小火加热炭化，然后移入525±25℃马福炉中灼烧，直至炭全部烧尽，取出坩埚，冷却。坩埚中加入5ml浓盐酸和5ml水，于水浴上加热30～60分钟。若溶液呈深黄色，表明有大量铁存在，需再加5ml盐酸，再在水浴上加热30分钟。用2或3号烧结玻璃坩埚过滤，滤液收集于50ml容量瓶中，稀释至刻度。移取不多于2ml此溶液于另一50ml容量瓶中，加入10ml缓冲溶液，再加1ml盐酸羟胺溶液和10ml 1,10-二氮杂菲溶液。用水稀释至刻度，在室温下静置15分钟。用绘制标准曲线相同的波长测量溶液的吸光度。减去空白溶液吸光度测量读数进行校正。如使用双光束仪器测量吸光度，则将空白溶液的吸收池置参比光路中，测量试液的吸光度。

从标准曲线查得相应于校正读数的铁浓度，计算试样中铁含量。

5．结果表示

测定结果以铁的含量（ppm）表示。

第三节　合成橡胶分析方法[18～26]

各种合成橡胶的分析项目，在第一节中已作了介绍，本节只介绍各种合成橡胶特定的分析项目和分析方法，有关通用分析项目和分析方法可参阅第一节有关内容。

一、丁苯橡胶分析

（一）有机酸含量测定

丁苯橡胶在聚合过程中，以有机酸皂作乳化剂。有机酸在橡胶加工中可起软化作用，但它也有迟延硫化的作用。

1．原理

用乙醇-甲苯共沸混合溶剂（ETA）将橡胶中的有机酸抽出（甲苯可使丁苯橡胶溶胀，便于乙醇将有机酸和皂类从橡胶中溶出），然后用标准溶液滴定。

2．乙醇-甲苯共沸混合溶剂

取7份（体积）无水乙醇与3份（体积）甲苯混合，于烧瓶中加入无水氧化钙（生石灰），煮沸回流4小时，然后蒸馏共沸混合物并收集沸程不高于1℃的馏分，供试验用。

3．测定方法

称取剪成宽约10mm、长约50mm的胶条6g（准确至1mg），置于盛有100ml ETA溶剂的锥形烧瓶中。如果是矾-凝聚橡胶，则使用由95ml无水ETA和5ml水组成的乙醇-甲苯-水混合物。而其它类型的橡胶，则需要用无水共沸混合物。

装上回流冷凝管，缓慢加热回流1小时，将抽提液移入250ml容量瓶中，重复抽提一次，将抽提液移入同一容量瓶中。用10ml抽提剂洗涤胶条三次，将洗涤液并入容量瓶中，冷却至室温，用抽提剂稀释至刻度。

充分混合后，移取100ml于500ml锥形烧瓶中，加入6滴间甲酚紫指示剂，用$c(NaOH)=0.1mol/L$氢氧化钠标准溶液滴定至红紫色为终点。同时作空白试验。剩下的提取溶液留作皂含量的测定用。

4. 计算

有机酸含量按式(1-1-39)计算：

$$有机酸含量(\%)=\frac{(V-V_0)\cdot c_B\times\frac{W_M}{1000}\times 100}{G\times\frac{100}{250}} \qquad (1\text{-}1\text{-}39)$$

式中 V——滴定试样消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

V_0——滴定空白消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

W_M——有机酸的系数●；

G——试样质量，g。

（二）皂含量测定

有机酸皂是丁苯橡胶低温聚合的乳化剂，其测定方法与有机酸含量的测定相似，所不同的是用盐酸标准溶液滴定。

1. 原理

用乙醇-甲苯共沸液萃取细条状的橡胶试样。萃取液经配成标准体积以后，取出一定量用标准酸滴定。

2. 测定方法

吸取测定有机酸含量时所得的萃取液100ml，置于250ml锥形烧瓶中，加6滴间甲酚紫指示剂，用$c(HCl)=0.05mol/L$盐酸标准溶液滴定至红色为终点。同时做空白试验。

3. 计算

皂含量按式（1-1-40）计算：

$$皂含量(\%)=\frac{(V-V_0)\cdot c_B\times\frac{W_M}{1000}}{G\times\frac{100}{250}}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}40)$$

式中 V——试样消耗盐酸标准溶液的体积，ml；

V_0——空白消耗盐酸标准溶液的体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

W_M——有机聚皂的系数●；

● 当酸以硬脂酸计算时为284；以松香酸计算时为346；以硬脂酸与松香酸（50:50）的混合物计算时为315。

● 以硬脂酸钠:松香酸钾为50:50或松香酸钠:硬脂酸钾为50:50的混合物计算皂时为345；以硬脂酸钠计算皂时为306；以松香酸钠计算皂时为368；以硬脂酸钠:松香酸钠为50:50的混合物计算皂时为337；以硬脂酸钾计算皂时为322；以松香酸钾计算皂时为384；以硬脂酸钾:松香酸钾为50:50的混合物计算皂时为353。

G——试样质量，g。

（三）用元素分析法测定丁二烯和苯乙烯

纯丁苯橡胶，其丁二烯和苯乙烯成分的含量，利用校正曲线，通过元素分析可以求得。因为其组成与C/H之间的关系是已知的，丁苯橡胶苯乙烯含量与C/H之间的关系见表1-1-11。

表 1-1-11 丁苯橡胶苯乙烯含量与C/H之间的关系

C/H值	苯乙烯百分含量	C/H值	苯乙烯百分含量	C/H值	苯乙烯百分含量
11.92	100	10.00	60	8.50	20
11.38	90	9.58	50	8.20	10
10.86	80	9.20	40	7.94	0
10.42	70	8.84	30	—	—

1. 丁苯橡胶中丁二烯含量测定

丁苯橡胶中的丁二烯含量，可用其对二氯苯溶液的碘值测定求得。

（1）测定方法　将0.1 g试样与50 g对二氯苯一起放入磨口烧瓶中，于175～185℃下加热，直至试样完全溶解（约需20～180分钟）。冷却至室温后加入50ml氯仿，再加入25ml韦氏试剂的四氯化碳溶液。用磨口塞塞紧瓶口，在避光处放置1小时。随后，加入25ml 15%碘化钾水溶液和50ml水，游离出的碘用0.05mol/L硫代硫酸钠滴定。滴定接近终点时，加入25ml乙醇，以防止生成乳液，用淀粉作指示剂。同时做一空白试验。

（2）计算　丁苯橡胶中丁二烯含量按式（1-1-41）计算：

$$丁二烯含量(\%)=2.705\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B}{m} \qquad (1\text{-}1\text{-}41)$$

式中　V_1、V_2——分别为滴定空白和滴定试样所用硫代硫酸钠溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠的浓度，mol/L；

m——试样质量，g。

丁苯橡胶中的丁二烯含量也可用红外光谱法或热重分析法测定。

2. 结合苯乙烯含量测定

一般乳液聚合的丁苯橡胶中含有23.5%的苯乙烯。丁苯橡胶中结合苯乙烯含量不同，其性能也有差异。通常按照结合苯乙烯含量区别丁苯橡胶的品种。

（1）原理　试样用乙醇-甲苯共沸溶液（ETA）抽提，干燥后置于两块铝箔之间，压成厚度不大于0.5mm薄片。用阿贝折光计测量其折射率。结合苯乙烯含量根据折射率来计算。折射率是在25℃测定橡胶薄膜而得。

（2）测定方法　取约1 g的橡胶试样剪成碎粒于抽提瓶中，加入100ml乙醇-甲苯共沸液，插上空气冷凝管，在砂浴上缓慢加热回流1小时，将抽提液弃去，加入100ml新鲜的共沸液，再抽提1小时。取出胶样于表面皿上，在压力为1333.22Pa(10mmHg)、温度低于100℃的真空烘箱中干燥至溶液全部除去（不少于2小时）。

干燥后的胶样置清洁的炼胶机上，辊距为0.2mm压成薄片，剪下小块薄片，置于两块铝箔之间。在平板硫化机上，于100℃温度、压力为4.90MPa压3～5分钟，并与同样的压力在室温下保持10分钟。试样经处理后，即可进行折射率测定。

用带有一滴α-溴代萘作接触液的标准玻璃试片，牢固地压在棱镜上来校正折光计。同时通入25℃的循环水。

待测胶样的厚度应不大于0.5mm，剥去铝箔，将试片剪下一小条光滑无气泡清洁的胶样，放在棱镜上，其位置和玻璃片磨光面在棱镜上占据的位置相同，用手指压紧试样，使试样和棱镜间无气泡，直到试样浸润棱镜为止，保持1分钟使试样达到平衡温度.读取测定温度至0.1℃。移动手控制轮直到分界线刚好达到十字线（常是从亮的区域移到暗的区域），至少进行三次，读数到小数点第四位，各次读数间允许误差不应超过0.0002。同一胶样的两组平衡样之差不应大于0.0002。取两组平衡样的折射率的算术平均值为该胶样的折射率进行计算。

a．按式（1-1-42）由观察的n_t换算成25℃温度的折射率n_{25}：

$$n_{25}=n_t+0.00037(t-25) \qquad (1\text{-}1\text{-}42)$$

式中 n_t——观察温度下的折射率；

n_{25}——25℃温度时的折射率。

b．按式（1-1-43）由n_{25}计算结合苯乙烯含量：

$$S=23.50+1164\times(n_{25}-1.53456)-3497\times(n_{25}-1.53456)^2 \qquad (1\text{-}1\text{-}43)$$

式中 S——橡胶烃中结合苯乙烯含量，质量百分数。

c．结合苯乙烯含量亦可从已换算好的表中查得（见表1-1-12）。

表 1-1-12 丁苯橡胶在25℃时折射率和结合苯乙烯百分含量对照表

n_{25}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.529										18.00
1.530	18.12	18.24	18.36	18.48	18.60	18.72	18.84	18.96	19.08	19.19
1.531	19.31	19.43	19.55	19.67	19.79	19.91	20.03	20.14	20.26	20.38
1.532	20.50	20.62	20.73	20.85	20.97	21.09	21.21	21.32	21.44	21.56
1.533	21.68	21.79	21.91	22.03	22.15	22.26	22.38	22.50	22.61	22.73
1.534	22.85	22.96	23.08	23.20	23.31	23.43	23.55	23.66	23.78	23.90
1.535	24.01	24.13	24.24	24.36	24.47	24.59	24.71	24.82	24.94	25.05
1.536	25.17	25.28	25.40	25.51	25.63	25.74	25.86	25.97	26.09	26.20
1.537	26.32	26.43	26.55	26.66	26.78	26.89	27.00	27.12	27.23	27.35
1.538	27.46	27.58	27.69	27.80	27.92	28.03	28.14	28.26	28.37	28.48
1.539	28.60	28.71	28.82	28.94	29.05	29.16	29.28	29.39	29.50	29.61
1.540	29.73	29.84	29.95	30.06	30.18	30.29	30.40	30.51	30.62	30.74
1.541	30.85	30.96	31.07	31.18	31.30	31.41	31.52	31.63	31.74	31.85
1.542	31.96	32.07	32.19	32.30	32.41	32.52	32.63	32.74	32.85	32.96
1.543	33.07	33.18	33.29	33.40	33.51	33.62	33.73	33.84	33.95	34.06
1.544	34.17	34.28	34.39	34.50	34.61	34.72	34.83	34.94	35.05	35.16
1.545	35.27	35.38	35.48	35.59	35.70	35.81	35.92	36.03	36.14	36.25
1.546	36.35	36.46	36.57	36.68	36.79	36.89	37.00	37.11	37.22	37.33
1.547	37.43	37.54	37.65	37.76	37.86	37.97	38.08	38.19	38.29	38.40
1.548	38.51	38.61	38.72	38.88	38.93	39.04	39.15	39.25	39.36	39.47
1.549	39.57	39.68	39.79	39.89	40.00					

（四）充油丁苯橡胶油含量测定

丁苯胶乳中加入油经凝聚制得充油丁苯橡胶。

1．原理

将试样先用乙醇-甲苯共沸（ETA）混合溶液抽提，然后用丙酮抽提。将抽提过的橡胶烘干，称量，测得橡胶的全抽出物。由测得的全抽出物减去校正值，计算油含量。

2. 测定方法之一

称取1g（准确至0.0002g）烘干的试样，剪成小条，逐条放入盛有150ml的乙醇-甲苯（7:3）混合溶剂的400ml抽提瓶中，摇动使之完全润湿，以防粘结。将抽提瓶放在电热板上，回流抽提10分钟，倒出溶液。用10ml ETA混合溶剂洗净试样，然后加入150ml丙酮，置于电热板上回流抽提15分钟。抽提过的试样移入已知质量的表面皿中，放入鼓烘箱内，在130±3℃温度烘15分钟称至恒重。

油含量按式（1-1-44）计算：

$$油含量(\%)=\frac{100\times(A-I)}{A}-(B+C+D) \qquad (1\text{-}1\text{-}44)$$

式中 A——抽提前的试样质量，g；

I——抽提后的试样质量，g；

B——有机酸，%；

C——皂含量，%；

D——防老剂，%。

3. 测定方法之二

将试样通过辊筒，压制成0.5mm厚的胶片，用剪刀剪成5×20mm的细条，称取约6.0g（准确至0.005g）胶样，置于瓶底放有滤纸的提取瓶中，加入100ml ETA混合溶液回流1小时，弃去提取液，重复上述提取手续两次以后，用10ml新鲜的ETA混合溶液冲洗胶样，然后加入25ml丙酮缓慢煮沸约5分钟。把提取后的胶样松散地放在预先称重的铝碟中（准确至0.0001g），将其放在 105±5℃压力小于1.3kPa(10mmHg)的真空干燥箱中，干燥1.5小时后称重（准确至0.0001g）。

丁苯橡胶中油含量分别按式（1-1-45）和式（1-1-46）计算：

1712*胶：填充油%$=A-5.76$； （1-1-45）

1778*胶：填充油%$=A-5.7$。 （1-1-46）

式中 A——橡胶中提取物含量，%。

$$A=100-\frac{W}{S}\times100 \qquad (1\text{-}1\text{-}47)$$

式中 W——试样经提取并干燥后的质量，g；

S——试样质量，g。

（五）丁苯橡胶中防老剂含量测定

常用于合成橡胶中的防老剂或稳定剂有四种，它们是苯基-β-萘胺，丙酮与二苯胺反应产物，混合的烷基化二苯胺及混合的烷基酚。在此仅提供四种防老剂的测定方法。

关于防老剂的定性分析，可用薄层色谱分析法，参阅ASTM D3156推荐的防降解剂（稳定剂、防老剂及防臭氧剂）的薄层色谱分析。

1. 方法A

胺类防老剂的紫外分光光度分析法

（1）原理 将已称重的试样溶于适当的分光光度计用的溶剂中，在容量瓶中准确稀释至250ml，溶液的吸收值用紫外分光光度计测定，并由此计算防老剂的含量。

（2）溶剂 防老剂测定用的溶剂和测定条件如表1-1-13所示。在指定测定防老剂的波长下，溶剂的透光率要大于0.90。如果用甲苯时，则要大于0.80。

表 1-1-13 防老剂的测定用溶剂和测定条件

抗氧剂	光谱溶剂	波长，cm^{-1}	每250ml中1g试样背景校正值
苯基-β-萘胺	甲苯	309±1	0.085
	甲基环己烷	309±1	0.085
丙酮与二苯胺反应生成物	85%甲基环己烷15%乙醇①	288±1	0.236
混合的烷基二苯胺	甲基环己烷	288±1	0.225
	85%甲基环己烷15%乙醇①	288±1	0.225
苯基-β-萘胺	甲苯	309±1	0.280
	甲基环己烷	309±1	0.320
	85%甲基环己烷15%乙醇①	288±1	0.495
丙酮与二苯胺反应生成物	甲基环己烷	288±1	0.495
混合的烷基二苯胺	85%甲基环己烷15%乙醇①	288±1	0.495

① 使用无水乙醇。

（3）试样制备　将试样放在炼胶机上压成厚度为0.5mm并剪成小块，准确称取几份试样，估计含有1.5～2.5mg苯基-β-萘胺或丙酮与二苯胺反应产物；或2～2.5mg混合的烷基二苯胺。

（4）吸收率的测定　取不少于二个具有代表性的防老剂试样，如为丙酮与二苯胺反应物或混合的烷基二苯胺需加热至能流动，将其充分混合，在适当的分光计用的溶剂中制备标准溶液。1cm厚的溶液与浓度若干kg/m^3的待测溶液吸光值如下：苯基-β-萘胺或丙酮二苯胺反应产物为2.4，混合的烷基二苯胺为3.2，然后量取3份3.00ml溶液，置于100ml容量瓶中。

用分光计用的溶剂将溶液稀释至100ml，充分混合，按表1-1-13所示的适当波长测定溶液的吸光值，同时作空白试验。吸收率 a 按式（1-1-48）计算：

$$a = 100A/yz \qquad (1\text{-}1\text{-}48)$$

式中　A——测得的吸光值（三个测试的平均值）；

y——防老剂的标准溶液浓度，kg/m^3；

z——吸取标准溶液的体积，ml。

（5）测定方法　称取干燥后的试样于250ml容量瓶中，用规定的200号的分光计用的溶剂溶解，必要时稍加热，待试样完全溶解后冷至室温，稀释至250ml，混合均匀。用分光光度计测定溶液的吸光值，同时作一空白试验。如吸光值不在0.4～1.0范围内，或加大取样或将溶液稀释，使达到此范围要求为止，并由此校正计算。

（6）计算　防老剂含量按式（1-1-49）计算：

$$防老剂含量(\%) = 25[(A-B)/W \cdot a] \qquad (1\text{-}1\text{-}49)$$

式中　A——测得的吸光值；

B——聚合物基底吸光值的校正值；

W——试样质量，g；

a——吸收率。

2. 方法B

胺类防老剂——橡胶抽提物紫外吸收分光光度计测定

（1）原理　橡胶用乙醇-甲苯共沸混合溶液（ETA）抽提，将抽提物置容量瓶中，稀释至250ml，用紫外分光光度计测定其吸光值，计算防老剂含量。

（2）试样制备　称取干燥后的橡胶条6g，于盛有100ml ETA混合溶液的抽提瓶中，

为避免胶条相互粘附以及胶条与瓶底粘连，瓶底可放一张滤纸，逐一加入胶条摇动。置电热板上回流加热约1小时，然后将抽提液移入250ml容量瓶中，用20ml新鲜的ETA混合溶剂冲洗胶样，洗液并入容量瓶中。抽提瓶中再加入100ml ETA混合溶剂，于电热板上回流20分钟，用20ml ETA溶剂冲洗胶样，洗液并入容量瓶中，冷却至室温，用ETA溶剂稀释至250ml，充分混合。准确吸取2ml抽提液移入100ml容量瓶中，用表1-1-13规定的分光计用溶剂稀释至刻度。

（3）测定方法　用紫外分光光度计及1ml石英槽，按表1-1-13规定的波长测定防老剂溶液的吸光值。将分光计溶剂及ETA溶剂与含ETA橡胶抽提物溶液同一比例作空白试验。如含有防老剂溶液的吸光值不在0.4～1.0的范围时，需另取不同量的ETA抽提液，使吸光值恰在规定的范围内。在空白试验和试样测定中，应记取同一比例的ETA共沸混合溶液。

（4）计算　防老剂含量按式（1-1-50）计算：

$$防老剂(\%)=2500A/(W\cdot V\cdot a) \qquad (1\text{-}1\text{-}50)$$

式中　A——测得溶液的吸光值；

W——试样的质量，g；

V——ETA抽提物的体积，ml；

a——吸收率。

8. *方法 c*

混合的烷基酚类防老剂——紫外吸收分光光度测定法

（1）原理　取橡胶的ETA抽提液，使其呈中性和碱性后，在规定的波长，用紫外光光度计测得碱性及中性溶液吸光值的差与混合烷基酚的浓度成比例。

（2）参比标准的制备及校准　分光光度的测定应与制备标准同日进行，分光计的夹缝宽度不得超过0.5mm，取0.300g混合烷基酚（MAP）溶于1L无水乙醇中（乙醇-MAP溶液）。

取2个50ml容量瓶，分别制备碱性及中性的标准溶液如下。

碱性标准溶液：5ml乙醇-MAP溶液；5ml ETA溶液；10ml c(KOH)＝0.5mol/L氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至50ml刻度。

中性标准溶液：5ml乙醇-MAP溶液；5ml ETA溶液，用乙醇稀释至50ml刻度。

配制相应的参比溶液如下。

碱性参比溶液：5ml ETA溶剂；10ml c(KOH)＝0.5mol/L氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至50ml刻度。

中性参比溶液：5ml ETA溶剂，用乙醇稀释至50ml刻度。

在波长350nm处测定每一溶液的吸光值。每次测定时，于参比槽中放置相应的参比溶液，以观察吸收值$A_{碱性}$及$A_{中性}$，计算吸收率（$a_{碱性}-a_{中性}$）如式（1-1-51）：

$$a_{碱性}-a_{中性}=\frac{A_{碱性}-A_{中性}}{0.030} \qquad (1\text{-}1\text{-}51)$$

式中 $a_{碱性}$——计算得到的碱性标准溶液吸收率；

$a_{中性}$——计算得到的中性标准溶液吸收率；

$A_{碱性}$——测得的碱性标准溶液吸收率；

$A_{中性}$——测得的中性标准溶液吸收率。

（3）试样的制备　参照方法*B*进行。

（4）测定方法　分光光度的测定必须与抽提工作同日进行。于2个50ml容量瓶中制备碱性及中性溶液如下。

碱性溶液：5ml ETA抽提物；10mlc(KOH)＝0.5mol/L氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至50ml刻度。

中性溶液：5ml ETA抽提液，用乙醇稀释至50ml刻度。

制备相应的参比溶液如下。

碱性参比溶液：　5ml ETA溶剂，10mlc(KOH)＝0.5mol/L氢氧化钾溶液，用乙醇稀释至50ml刻度。

中性参比溶液：5ml ETA溶剂，用乙醇稀释至50ml刻度。

在波长301nm处测定每一溶液的吸光值，在每次测定时于参比槽中放一参比溶液，观察吸光值各为$A_{碱性}$及$A_{中性}$。

（5）计算　混合烷基酚（MAP）含量按式（1-1-52）计算：

$$MAP(\%)=[(A_{碱性}-A_{中性}/a_{碱性}-a_{中性})\times 2.4]\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}52)$$

4. 方法D

N, N′-二苯基或N′-烷基对苯二胺防老剂——橡胶抽提物的氧化法测定

（1）原理　取橡胶ETA抽提液，用锌及乙酸将稳定剂的氧化态还原为胺作为参比溶液；另取1份抽提液，用过氧化苯甲酰将稳定剂氧化为醌二胺，用分光光度计测定溶液的吸光值，由此计算出稳定剂的百分含量。

（2）仪器　带有1cm比色槽和能在波长400～500nm范围内进行测定的分光光度计。

（3）试剂

a．过氧化苯甲酰溶液　溶解1g过氧化苯甲酰于20ml苯中，加15ml乙酸，此溶液用时配制。

b．ETA溶液　将70份乙醇及30份甲苯混合，加入氧化钙回流4小时，蒸馏弃去最初及最后的馏分，只取在1℃波动范围内的沸腾馏出液。如用无水乙醇可不用蒸馏。

（4））标定　称取0.05g N, N′-二苯基对苯二胺或0.8g N-烷基-N′-苯基对苯二胺，称准至0.1mg，于100ml烧杯中，加入50ml ETA溶液，溶解完全后移入100ml容量瓶中，用ETA溶液稀释至刻度，吸取此溶液10ml，用ETA溶液稀释至100ml，为备用校正值体积。

吸取上述溶液25ml移入100ml烧杯中，另取1份25ml溶液移入50ml容量瓶中，在瓶上加"测量"标记，用移液管加入10ml过氧化苯甲酰溶液，用ETA溶液稀释至刻度。烧杯中的溶液加入5ml乙酸和1～1.5g锌粉，徐徐加热5分钟，将溶液滤入50ml容量瓶中，用ETA溶液洗涤滤纸，洗液并入容量瓶中，用ETA溶液稀释至刻度并加参比标记。

往测量溶液加入过氧化苯甲酰后，等待30±5分钟，将测量和参比溶液放入1cm比色槽中，进行400～500nm的光谱扫描，找出最大的吸收波长。用ETA溶液冲洗两个比色槽，再盛入ETA溶液，在参比光路中用参比溶液比色槽测定用于测量溶液比色槽的吸光度。计算最大吸收波长的吸收率。

（5）增量油的校正　计算4g试样中增量油的总量。于100ml烧杯中称入此数量的增量油，称准至0.01g，其类型应与试样中的相同，溶于ETA溶液中，移入250ml容量瓶，用ETA溶液稀释至刻度。用移液管移取25ml溶液于100ml烧杯中，另移1份25ml溶液于50ml容量瓶中，在瓶上加"测量"标记，用移液管加入10ml过氧化苯甲酰溶液，用ETA溶液稀释至刻度。用ETA溶液冲洗两个比色槽，再盛上ETA溶液。在参比光路中用参比溶液比色槽测

量用于测量溶液比色槽的吸光度，计算增量油的校正值。

（6）试样制备　取烘干胶样，滚压成厚为0.5mm以下的薄片，将约4g此薄片切成宽度不超过10mm，长度不大于50mm的胶条。

（7）测量方法　操作程序如下。

a．准确称4g干胶条，加入75ml ETA溶液于广口瓶中，瓶底放一张滤纸，逐条放入胶条，每加一条应摇动烧瓶，以免粘连。将瓶置电热板上，接上冷凝器，回流加热1小时，将溶液倒入250ml容量瓶中。重复此操作两次，连续两次用10ml ETA溶液冲洗试样，洗液并入容量瓶中，冷却至室温，用ETA溶液稀释至刻度。

b．用移液管吸取25ml溶液，移入100ml烧杯中，另移1份25ml溶液于50ml容量瓶中，在瓶上加测量标记，用移液管加入10ml过氧化苯甲酰溶液，用ETA溶液稀释至刻度。

c．加5ml乙酸和1～1.5g锌粉于烧杯溶液中，徐徐加热5分钟，将溶液滤入50ml容量瓶中，用ETA溶液洗涤滤纸，洗液并入容量瓶中，用ETA溶液稀释至刻度并加参比标记。

d．使用参比比色槽的参比溶液，测定测量溶液的吸光度，要用1cm比色槽在校正时找到的最大吸收波长处测定，要在往测量瓶中加入过氧化苯甲酰溶液后的30±5分钟读取读数。

e．用ETA溶液冲洗两个比色槽，再盛入ETA溶液。在参比光路中用参比溶液比色槽测定用于测量溶液的比色槽的吸光度。计算试样中稳定剂的总量。

f．对苯二胺稳定剂含量按式（1-1-53）和式（1-1-54）计算：

$$a_s=[10V_1\cdot V_4\cdot(A-c)]/(b\cdot F\cdot W) \qquad (1\text{-}1\text{-}53)$$

$$\text{稳定剂}(\%)=\frac{V_2\cdot V_4\cdot(a_s-c)\times 100}{a_s\cdot b\cdot F\cdot S}-\frac{V_3\cdot V_4\cdot S\cdot(A_0-c)\times 100}{a_s\cdot b\cdot F\times 4\times 4} \qquad (1\text{-}1\text{-}54)$$

式中　a_s——稳定剂的吸收率；

A——校正溶液的吸光度；

A_1——试样溶液吸光度；

A_0——油校正溶液吸光度；

b——比色槽长度，cm；

c——比色槽校正值；

F——用于上述（7）测定方法b项所述制备溶液的备用溶液量，ml；

S——试样质量，g；

V_1——上述（4）所述备用校正值体积，L；

V_2——上述（7）a项所述备用试样溶液体积，L；

V_3——上述（5）增量油的校正所述备用油校正溶液体积，L。

V_4——上述（7）b项所述最终溶液体积，ml；

W——校正用的稳定剂质量，g。

如严格遵守操作规程，以上式可简化为式（1-1-53）及式（1-1-54）。

$$a_s=2.00(A-c)/W \qquad (1\text{-}1\text{-}55)$$

$$\text{稳定剂}\%=[0.5\times(a_s-c)\times 100]/(a_s\cdot S)-[(A_0-c)\times 3.1\times S]/a_s \qquad (1\text{-}1\text{-}56)$$

二、顺丁橡胶分析

（一）防老剂264含量测定

顺丁橡胶一般为无色透明，在合成过程中加入非污染性防老剂。防老剂264则为其中的

一种。

1. 原理

在稀氨水溶液中，用作显色剂的磷钼酸变成浅黄色的磷钼酸铵，其中的六价钼被防老剂还原，使溶液呈蓝色，用72型分光光度计于波长680nm处进行比色。

2. 防老剂264标准溶液的制备

准确称取0.3000g（准确至0.0002g）精制的防老剂264，置于100ml容量瓶中，用乙醇溶解并稀释至刻度。用移液管吸取此溶液5ml，注入100ml容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。此溶液含防老剂264为0.15mg/ml。

3. 标准曲线的绘制

用移液管吸取0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml浓度为0.15mg/ml的防老剂264标准溶液，分别注入6个25ml容量瓶中，加入乙醇使每个容量瓶溶液体积均为5ml，再用移液管加入4ml 4%的磷钼酸乙醇溶液和10ml 1:40氢氧化铵溶液，用蒸馏水稀释至刻度。显色10分钟后，在72型分光光度计上用1cm比色池于波长680nm处测其吸光度，同时做一空白试验。以浓度对其相应的吸光度（减去空白值）绘制标准曲线。

4. 测定方法

准确称取试样0.5g（准确至0.0001g），剪成1mm以下的细条，随剪随放到50ml磨口三角瓶中，加入10ml乙醇，将三角瓶与冷凝管连接好，在90～100℃水浴上加热回流40分钟，用吸管将抽提液移入50ml容量瓶中，按同样方法再抽提一次，将抽提液和洗瓶的乙醇溶液均移入50ml容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。然后用移液管吸取5ml抽提液置于25ml容量瓶中，按标准曲线绘制的相同步骤进行比色测定。

5. 计算

由测得的吸光度（减去空白值），从标准曲线查得相应的浓度，再按式（1-1-57）计算：

$$防老剂264(\%)=\frac{125\,c}{V\cdot W} \qquad (1\text{-}1\text{-}57)$$

式中 c——从标准曲线上查得的浓度，mg/ml；

V——由50ml抽提液中吸取的溶液体积，ml；

W——试样质量，g。

图 1-1-17 顺丁橡胶红外光谱图

（二）顺式-1,4结构含量测定

目前顺丁橡胶除做通用项目分析外，还测定顺式-1,4结构含量，介绍如下。

1. 原理

顺丁橡胶的红外光谱图见图1-1-17。如图所示，顺式-1,4结构、1,2结构和反式-1,4结构分别在740cm⁻¹、910cm⁻¹和970cm⁻¹波数时有特征吸收峰，用光密度比值法测定各种结构的含量。

2. 测定方法

称取0.5g干燥剪碎胶粒，置于三角瓶中，加入10ml苯，放置3～4小时。待试样完全溶解后，将胶液均匀地滴在氯化钠晶片上，用红外灯烤干成薄片，然后在红外分光光度计上测得红外吸收谱图（见图1-1-17）。实测得顺式-1,4结构在740cm^{-1}波数处入射光和出射光透光率，通过计算求得顺式-1,4结构含量。

3. 计算

顺式-1,4结构含量按式（1-1-58）计算：

$$\text{顺式-1,4结构含量}(\%)=\frac{\lg\frac{I_0}{I}\Big/(\Sigma)}{\sum\left[\lg\frac{I_0}{I}\Big/(\Sigma)\right]}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}58)$$

式中 I ——顺式-1,4结构在740cm^{-1}处的入射光透光率；

I ——顺式-1,4结构在740cm^{-1}处的出射光透光率；

(Σ)——消光系数（顺式-1,4结构为31.4，1,2结构为117，反式-1,4结构为151）；

$\sum\left[\lg\frac{I_0}{I}\Big/(\Sigma)\right]$——各种结构的光密度比值的总和。

4. 注意事项

（1）氯化钠晶片在使用前要用苯洗净，烘干。有时还须细心抛光。

（2）试样薄膜厚度必须适当，一般控制透光率在20～80%为宜。

三、乙丙橡胶分析

乙丙橡胶是乙烯和丙烯的无规结构共聚物，在乙烯和丙烯共聚时加入少量第三单体（2～5%）二烯烃（如乙叉降冰片烯、双环戊二烯、1,4-己二烯、甲叉降冰片烯等）聚合成为三元乙丙橡胶的共聚体。

乙丙橡胶可分为二元共聚物和三元共聚物两大类。二元乙丙橡胶在分子链上没有双键，成为饱和状态，三元乙丙橡胶虽引进了少量不饱和基团，但双键是处于侧链上，因此其基本性质还是相似的，属于非结晶型橡胶。

（一）丙烯含量测定

在乙丙橡胶中丙烯所占的比例对其性质影响很大。

1. 原理

乙丙橡胶中乙烯、丙烯的化学性质没有显著的差别，不能用一般化学方法来测定。目前最常用的测定方法是红外吸收光谱法。乙丙橡胶中的丙烯在1160cm^{-1}波数处有特征吸收峰，乙烯则在720cm^{-1}波数处有特征吸收峰。由透射比值求出光密度值$E\left(E=\lg\frac{I_0}{I}\right)$。再从试验绘制的光密度比值的对数与丙烯含量工作曲线上查得乙丙橡胶中的丙烯含量。实际的测定分溶液法和薄膜法两种。溶液法是在四氯化碳溶液中测定甲基弯曲振动频率（1380cm^{-1}）的光密度，此光密度与丙烯含量成正比；或者在二硫化碳溶液中测定（1160cm^{-1}和720cm^{-1}）的光密度来求得丙烯的含量。薄膜法是将橡胶的二硫化碳溶液多次涂在氯化钠晶片上成膜，测定其在（1160cm^{-1}和0cm^{-1}）的光密度，从而求得丙烯含量。下面仅介绍薄膜法测定丙烯含量。

2. 试样纯化

取无规聚丙烯溶于二硫化碳中，过滤后用丙酮沉淀。取有规聚乙烯与氢氧化钠熔融，共沸数分钟，然后用大量水冲洗至中性，烘干，溶于二硫化碳中（呈乳液状）。过滤后用丙酮沉淀。将上述两种沉淀物在真空烘箱中烘干。

3. 工作曲线绘制

用纯化过的聚丙烯和聚乙烯配成丙烯含量（质量%）在20～27%范围内不同浓度的试样。取每个试样（约0.2g）分别溶于10ml二硫化碳中，配成不同浓度的标准溶液。然后分别在氯化钠晶片上（多次）涂成膜。待溶剂挥发后，于红外分光光度计上进行测定，求出1160cm^{-1}处丙烯轮廓振动和720cm^{-1}处乙烯的亚甲基链节振动的光密度值。取两个光密度值之比的对数值为纵座标，丙烯的含量为横座标作图，制得工作曲线。

4. 测定方法

将胶样溶于二硫化碳中，过滤，用丙酮沉淀，于真空烘箱中除去丙酮等溶剂。然后称取0.2g试样置于磨口三角瓶中，加10ml二硫化碳，待完全溶解后，在氯化钠晶片上涂膜。在红外分光光度计上测定，作图，求出1160cm^{-1}处丙烯轮廓振动和720cm^{-1}处乙烯的亚甲基链振动的光密度值之比的对数值。然后从工作曲线上查得橡胶中丙烯含量。

（二）不饱和度测定

不饱和度的测定见本篇第一章第一节橡胶通用分析方法中不饱和度测定。

（三）防老剂264含量测定

见本篇第一章第三节中顺丁橡胶分析中防老剂264含量测定。

四、氯丁橡胶分析

（一）盐酸含量测定

1. 原理

将氯丁橡胶溶于苯中，用乙醇凝聚。溶液用氢氧化钠标准溶液滴定（以酚酞为指示剂）。计算盐酸含量。

2. 测定方法

取10g试样，在辊距为0.5mm的炼胶机上薄通10次，下片后剪成长20～30mm，宽1mm的胶条。称取胶条1g（准确至0.0002g），置于干燥的250ml带磨口塞的三角瓶中，加入50ml无水的苯，定时摇动至橡胶完全溶解（约4～5小时）。再向溶液中加入50ml乙醇，摇动至氯丁橡胶凝块析出于瓶底。瓶中溶液用c(KOH)＝0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液滴定（以酚酞为指示剂），滴定至淡红色30秒钟不退色为终点。同时作空白试验。

3. 计算

氯丁橡胶中盐酸含量按式（1-1-59）计算：

$$盐酸含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.03645}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}59)$$

式中 V_1——滴定试样氢氧化钾溶液用量，ml；

V_2——空白试验氢氧化钾溶液用量，ml；

c_B——氢氧化钾溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

（二）总氯含量测定

本文介绍两种测定方法。

1．方法之一

将试样与碳酸钠-硝酸钾混合物于350～400℃熔融，使之分解为氯化氢同时转化为氯化钠，以硝酸银容量法测定。

（1）测定方法　称取试样0.2g（准确至0.0002g），剪成细胶条，置于底部垫有一层碳酸钠-硝酸钾混合物的坩埚中，上面再盖一层上述盐的混合物，加盖置于马福炉中，逐渐升温至400℃熔融3～4小时。当熔融物均匀一致并不含黑点时，停止加热。取出坩埚，稍冷后加沸水使之溶解，全部移入烧杯中，加硝酸使溶液恰成酸性（以酚酞作指示剂），再加入过量0.5～1ml硝酸调节酸度。盖上表面皿，将溶液加热至沸，用移液管加入30ml$c(AgNO_3)$=0.1mol/L硝酸银溶液，于避光处放置至室温后，加入5ml硝基苯，激烈摇动，使沉淀物被硝基苯包住后加入5ml铁铵矾指示剂，用0.1mol/L硫氰酸铵溶液滴定至微红色为终点。同时作空白试验。

（2）计算　氯丁橡胶中总氯含量按式（1-1-60）计算：

$$总氯含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.0355}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}60)$$

式中　V_1——空白试验硫氰酸铵溶液用量，ml；

V_2——滴定试样硫氰酸铵溶液用量，ml；

c_B——硫氰酸铵溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

（3）铁铵矾指示剂配制　称取30g铁铵矾，溶于100ml蒸馏水中，加入稀硝酸（容积比为1:20）至溶液由褐色变成黄绿色，贮于棕色瓶中待用。

2．方法之二

将氯丁橡胶用氧瓶燃烧法（详见附录一）分解后，氯离子溶于氢氧化钠吸收液中，用硝酸汞标准溶液滴定，终点由浅黄色变紫色。

（1）测定方法　称取试样20～30mg（准确至0.1mg），用刀型无灰滤纸包好，放入三角瓶中，加10ml蒸馏水、1ml $c(NaOH)$=2mol/L氢氧化钠吸收液和3滴30%过氧化氢，充氧气30～60秒钟后点燃滤纸尾部。待滤纸和试样充分燃烧后，放置2～3小时，用水洗涤瓶塞和铂丝，洗液并入三角瓶中，加热煮沸3～5分钟，冷却后加入40ml乙醇、5滴0.05%溴酚蓝乙醇溶液作指示剂，先用$c(HNO_3)$=0.5mol/L硝酸溶液中和，然后用$c(HNO_3)$=0.05mol/L硝酸溶液小心滴定至溶液呈黄色（pH值为2～3）。再过量加入1ml 0.05mol/L硝酸溶液，加入5滴二苯卡贝松，用$c[Hg(NO_3)_2]$=0.005mol/L硝酸汞标准溶液滴定，由浅黄色变至紫色为终点。

（2）计算　氯丁橡胶中总氯含量按式（1-1-61）计算：

$$总氯含量(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 35.46}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}61)$$

式中　c_B——硝酸汞标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定试样硝酸汞标准溶液用量，ml；

G——试样质量，g。

（三）总硫含量测定

氯丁橡胶经硝酸及氯化钾处理，使其中的硫被氧化成硫酸根，然后以硫酸钡重量法进行测定，经换算得到硫的含量。

1．测定方法

称取1～1.5g（准确至0.0002g）剪碎的试样，放入磁皿中，加20ml氧化剂（在不断搅拌下向300ml密度为1.4g/cm³的硝酸中逐渐加入60g氧化锌），于密闭的电炉上在通风橱内煮沸浓缩至近干。冷却后，再加20ml氧化剂，重新煮沸并浓缩至近干，再次冷却后，加入少量蒸馏水和氯酸钾，蒸发至干固，然后在电炉上加热至残渣变白色或微黄色。将残渣溶于100ml盐酸（容积比为1:6），加热至沸后停止加热，加入氯化钡溶液（20%）50ml，继续微微煮沸15分钟。静置2～3小时后，以慢速无灰滤纸过滤，然后用煮沸并冷却至40～50℃的蒸馏水洗至无氯离子（以硝酸银检验）。将沉淀和滤纸放入已灼烧至恒重的坩埚中，经灰化后移入800℃马福炉中灼烧至恒重。

2．计算

氯丁橡胶中总硫含量按式（1-1-62）计算：

$$总硫含量(\%)=\frac{(G_1-G_2)\times 0.1373}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}62)$$

式中 G_1——坩埚与沉淀物总质量，g；

G_2——空坩埚质量，g；

G——试样质量，g；

0.1373——由硫酸钡换算为硫的系数。

（四）游离硫含量测定（亚硫酸钠法）

1．原理

试样中的游离硫经亚硫酸钠处理，生成硫代硫酸钠。多余的亚硫酸钠用氯化钙与甲醛除去，使之生成亚硫酸钙沉淀和甲醛亚硫酸钠加成物。反应式如下：

$$Na_2SO_3+S\longrightarrow Na_2S_2O_3$$

$$Na_2SO_3+CaCl_2\longrightarrow CaSO_3\downarrow+NaCl$$

$$HCHO+Na_2SO_3+H_2O\longrightarrow H_2C(OH)SO_3Na+NaOH$$

在弱酸性介质中，用碘量法测定生成的硫代硫酸盐，经换算得游离硫含量。

2．测定方法

称取2g（准确至0.0002g）剪成细粒的试样，放入500ml烧杯中，加入100ml 5%亚硫酸钠溶液，回流煮沸1.5小时。冷却后加入100ml氯化钙溶液（5%）和5ml甲醛溶液（38～40%），摇匀过滤，洗涤，滤液和洗液放入500ml三角瓶中，在冰浴中冷却至5℃以下。加入冰醋酸10ml、乙酸锌溶液5ml、淀粉溶液5ml，用$c\cdot(1/2I_2)=0.0125mol/L$碘溶液滴定至出现蓝色为止。同时作空白试验。

3．计算

氯丁橡胶中游离硫含量按式（1-1-63）计算：

$$游离硫含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.032}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}63)$$

式中 V_1——滴定试样碘的标准溶液用量，ml；

V_2——空白试验碘的标准溶液用量，ml；

c_B——碘标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

（五）皂化值测定

皂化值是指1g试样所消耗氢氧化钾的毫克数。

1. 原理

试样经溶剂抽提后，用氢氧钾溶液皂化，然后用酸滴定剩余的氢氧化钾，通过计算求得皂化值。

2. 测定方法

称取5g（准确至0.001g）剪成细条的试样，用滤纸包好，放入索氏抽提器（见图1-1-3）中，加入相当于虹吸杯1.5倍的甲醇，插上回流冷凝管，置水浴或电热板上进行抽提，至溶液无色为止（约8小时）。取下抽提器的底瓶并向瓶中用移液管加入0.5mol/L的氢氧化钾溶液20ml，插上回流冷凝管，皂化30分钟。冷却后加入50ml中性乙醇及2～3滴酚酞指示剂，用0.5mol/L盐酸溶液滴定至红色刚消失为止。同时做空白试验。

3. 计算

氯丁橡胶皂化值按式（1-1-64）计算：

$$\text{皂化值（氢氧化钾mg/g）}=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 56.1}{G} \qquad (1\text{-}1\text{-}64)$$

式中 V_1——空白试验盐酸溶液用量，ml；

V_2——滴定试样盐酸溶液用量，ml；

c_B——盐酸溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

五、丁腈橡胶分析

（一）结合丙烯腈含量测定

通过橡胶中氮含量的测定，可推算出丁腈橡胶中结合丙烯腈含量。

1. 测定方法

称取0.3g（准确至0.0002g）试样，按硒粉分解或硫酸铜分解法或过氧化氢分解法进行测定，详见本篇第一章第二节氮含量测定。

2. 计算

结合丙烯腈含量按式（1-1-65）计算：

$$\text{结合丙烯腈含量}(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.053}{G}\times 100-0.242\times A \qquad (1\text{-}1\text{-}65)$$

式中 V_1——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V_2——试样测定消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.242——试样中防老剂D换算为丙烯腈的系数$\left(\frac{CH_2{=}CH{-}CN}{C_6H_{13}N}=\frac{53}{219}=0.242\right)$

0.053——丙烯腈的毫克数；

A❶——试样中防老剂D的质量百分含量。

（二）防老剂D含量测定

1. 原理

用乙醇抽提橡胶中的防老剂D，然后使其与氯化对硝基重氮苯偶合，生成紫红色的偶氮化合物，用光电比色计进行比色，测定光密度，即可算出防老剂D含量。

2. 溶液配制

（1）氯化对硝基重氮苯溶液　称取2g对硝基苯胺，加100ml水、6ml浓盐酸，加热溶解，稀释至1000ml，即成为盐酸对硝基苯胺溶液。将此溶液与0.1%亚硝酸钠溶液等体积混合，即配得氯化对硝基重氮苯溶液。此溶液在8小时内有效（如果避光保存，则其使用期可以延长）。

（2）防老剂D的精制　取40g防老剂D，用300ml 2.5%氢氧化钠溶液清洗，并在80℃下加热搅拌1小时，将清洗过的防老剂D滤出，用蒸馏水洗涤至中性，用乙醇溶解重结晶二次，夹在滤纸中干燥，得浅灰色晶体（熔点为107～108℃），即为防老剂D的精制品。

（3）防老剂D标准溶液　称取0.1g（准确至0.0002g）精制的防老剂D，用乙醇溶解，移入100ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。吸取上述溶液5ml于另一个100ml容量瓶中，用乙醇稀释至刻度，摇匀，得1ml含0.05mg防老剂D的标准溶液。

3. 标准曲线绘制

吸取防老剂D标准溶液1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，分别置于5个25ml容量瓶中，加入无水乙醇调整各瓶溶液体积均约为5ml，各加1ml氯化对硝基重氮苯溶液，用乙醇稀释至刻度，摇匀。置于避光处10分钟，在波长530nm处，以乙醇作空白，比色皿厚度为0.5cm，在72型分光光度计上比色，测定光密度。以光密度为纵座标，以标准溶液的防老剂D毫克数为横座标作图，绘制标准曲线。此曲线应定期进行校准。

4. 测定方法

称取试样0.1g（准确至0.0002g），剪碎为1mm³小粒，放入抽提瓶中，加25ml无水乙醇，装上冷凝管，在水浴上煮沸30分钟，取下待冷，抽提液倒入100ml容量瓶中，以同样操作再抽提二次，抽出液合并于同一容量瓶中，用乙醇洗涤抽提瓶和试样三次，洗液一并倒入容量瓶中，冷却至室温，用乙醇稀释至刻度，摇匀。用移液管准确吸取5ml抽提液，置于25ml容量瓶中，加入1ml氯化对硝基重氮苯溶液，用乙醇稀释至刻度，摇匀，放置10分钟。将显色后的溶液，按照绘制标准曲线的步骤，用0.5cm比色皿，在波长350nm处以72型分光光度计上测定光密度，在标准曲线上查出对应的防老剂D的毫克数。

5. 计算

防老剂D含量按式（1-1-67）计算：

$$\text{防老剂D含量}(\%)=\frac{2A}{G} \qquad (1\text{-}1\text{-}67)$$

式中　A——在标准曲线上查得的防老剂D的毫克数，

G——试样质量，g。

---

❶ 当试样经过乙醇或其它有机溶剂抽提后测定时，计算如式（1-1-66）：

$$\text{结合丙烯腈含量}(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.053}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}66)$$

（三）溶胀度测定

1．原理

将一定质量的硫化胶试片浸在有机溶剂中，在规定的温度下经一定的时间，试片所增加的质量百分数即为溶胀度。

2．测定方法

称取两个试片（准确至0.0002g），做平行试验。将试片用细棉线（或金属细丝）从中心穿通串联，水平地悬挂于盛有60ml的苯：溶剂汽油＝1:3（体积比）的广口瓶中，试片之间和试片与瓶壁之间均不得相互接触，试片要全部浸入溶剂中。盖好瓶塞，将广口瓶置于23±2℃的恒温水浴中，24小时后取出试片，抽去棉线，用滤纸吸去表面溶剂，立即放入已知质量的称量瓶中，于干燥器内放置3分钟(勿盖称量瓶)然后取出称量瓶，盖上盖子，称其质量。

3．计算

丁腈橡胶溶胀度按式（1-1-68）计算：

$$溶胀度(\%)=\frac{G_2-G_1-G}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}68)$$

式中 G_2——称量瓶和溶胀后试片的质量，g；

G_1——称量瓶质量，g；

G——试片溶胀前质量，g。

（四）羧基液体丁腈橡胶结合丙烯腈含量测定

1．原理

氢氧化钾与试样中羧基进行反应，以标准盐酸溶液滴定过量的氢氧化钾，从而计算试样中的羧基含量。

2．测定方法

准确称取0.5g左右的试样，置于锥形瓶中，加入20ml丁酮，放置24小时后用移液管加入c(KOH)＝0.1mol/L的乙醇氢氧化钾溶液20ml，再加入2～3滴酚酞指示剂，振荡2小时，用c(HCl)＝0.1mol/L的盐酸标准溶液滴定至颜色消失为终点，同时做空白试验。

3．计算

结合丙烯酸含量按式（1-1-69）计算：

$$结合丙烯酸含量(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.072}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}69)$$

式中 V_2——空白滴定消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V_1——试样滴定消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

（五）液体丁腈橡胶特性粘数测定

1．原理

橡胶的特性粘数是指橡胶溶液所增加的粘度($\eta-\eta_0$)与溶剂粘度η之比，再除以溶液中橡胶粘度c之值。特性粘数是指当橡胶在溶液中的浓度c无限小时，上述商的极限值，见式(1-1-70)：

$$[\eta]=\left(\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}\times\frac{1}{c}\right)_{c\to 0} \qquad (1\text{-}1\text{-}70)$$

2. 测定方法

称取在50℃真空烘箱中干燥至恒重的液体丁腈橡胶0.15 g（准确至0.0002 g），置于50ml容量瓶中，然后经2号玻璃砂芯漏斗加入30ml丙酮于容量瓶中，摇动后放置4小时，待胶样完全溶解后，将容量瓶移至恒温水浴中恒温，再经2号玻璃砂芯漏斗过滤，用已在恒温水浴中恒温的溶剂稀释至刻度。摇匀后将容量瓶内的胶液经2号玻璃砂芯漏斗过滤，滤液注入乌氏粘度计（约10～15ml），如图1-1-7所示。再将粘度计垂直放入恒温水浴中（温度控制在25±0.1℃），使水完全浸没粘度计的两个小球，待恒温后将B、C管上的胶管夹紧（不使漏气），用100ml注射器顶端插入连接B管上的胶管，抽吸溶液至B管上面小球的一半，打开B、C上胶管夹子，用秒表记录溶液流经两刻度线间的时间（t）。重复三次，测定误差不应超过0.2秒钟。

使用同一支粘度计，按上述步骤测定溶剂流经两刻度线的时间（t_0）。特性粘数按式(1-1-71)计算：

$$[\eta]=\sqrt{\frac{2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)}{c}} \qquad (1\text{-}1\text{-}71)$$

式中 η_{sp}——为增比粘度(η_r-1)；

η_r——为相对粘度$\left(\eta_r=\frac{t}{t_0}\right)$。

乌氏粘度计按毛细管直径粗细有0.3～0.4mm、0.4～0.5mm、0.5～0.6mm几种，选择时以溶剂在粘度计里流出时间在80～100秒的范围为好。

六、聚异戊二烯橡胶（稀土体系）分析

（一）特性粘数测定

1. 仪器及试剂

所用仪器为乌氏粘度计、秒表、恒温水浴、1Gz砂芯玻璃漏斗、带塞三角瓶及称量皿，试剂为纯甲苯。

2. 测定方法

准确称取0.1 g试样，剪成宽约1mm的细条，置于50ml的三角瓶中，加入20ml甲苯及少量防老剂264，放在避光处溶解2天，不时摇动以助溶解。将溶液用已恒重的1Gz砂芯玻璃漏斗过滤，以少量甲苯洗涤三次。洗液合并于滤液中。用移液管吸取5ml滤液于恒重的称量皿中，在通风柜内待甲苯挥发后，放入105℃烘箱中烘至恒重。按式(1-1-72)计算聚异戊二烯橡胶浓度c(g/100ml)：

$$c=(m_1-m)\times 20 \qquad (1\text{-}1\text{-}72)$$

式中 m_1——称量皿和橡胶质量，g；

m——称量皿质量，g；

20——单位换算系数(g/5ml换算成g/100ml时应乘以20)。

用洗净烘干的乌氏粘度计，加入10ml甲苯，放入30±1℃的恒温水浴中，10分钟后测定甲苯的流出时间。倒出粘度计中的甲苯，并洗净烘干，用移液管吸取10ml滤液放入其中，在相同条件下测出溶液的流出时间。特性粘数$[\eta]$按式(1-1-73)一点法公式计算：

$$[\eta]=\frac{1.332\sqrt{\eta_{sp}-\ln\eta_r}}{c} \qquad (1\text{-}1\text{-}73)$$

式中 1.332——经验系数；

η——相对粘度（即$\frac{t}{t_0}$，t为胶液在粘度计中的流出时间，t_0为甲苯在粘度计中的流出时间）；

η_{sp}——增比粘度$\left(\eta_r-1=\frac{t-t_0}{t_0}\right)$；

c——胶液浓度，g/100ml。

（二）凝胶含量测定

将测定特性粘数中含有滤渣的1Gz砂芯玻璃漏斗放入105℃的烘箱中烘至恒重。凝胶含量按式(1-1-74)计算：

$$凝胶含量(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}74)$$

式中 G_1——漏斗和凝胶质量，g；

G_2——漏斗质量，g；

G——试样质量，g。

（三）顺式-1,4结构链节百分含量测定

采用红外光谱法测定，其方法有溶液法和薄膜法两种。

1. 溶液法

（1）仪器和试剂 所用仪器为红外分光光度计和1Gz砂芯玻璃漏斗，试剂为二硫化碳。

（2）测定方法 称取0.1g试样置于带塞三角瓶中，用移液管移入10ml二硫化碳，置于避光处使之溶解。待溶解完全后，用1Gz砂芯玻璃漏斗过滤，滤液待用。

用针管将参比池和试样池（氯化钠晶体）注满二硫化碳，置于双光束分光光度计的光路上，测定在890cm^{-1}(3,4结构链节)和1130cm^{-1}(顺式-1,4结构链节）波数处的背景吸收。取下试样池，吸出二硫化碳，吹干，再注入上述待用滤液，测定890cm^{-1}和1130cm^{-1}波数处的吸收。由透过率-光密度换算表（见表1-1-14)分别查出两个波数的背景吸收和溶液吸收的光密度。用溶液吸收的光密度减去背景吸收的光密度，即可按式(1-1-75)和式(1-1-76)算出链节浓度$c_{顺-1,4}$及$c_{3,4}$。

$$c_{顺-1,4}=-8.28d_{890}+704.50d_{1130} \qquad (1\text{-}1\text{-}75)$$

$$c_{3,4}=31.66d_{890}-7.43d_{1130} \qquad (1\text{-}1\text{-}76)$$

式中 d——光密度。

另一算法是从d_{890}/d_{1130}与$c_{3,4}$的关系图（见图1-1-18)中查出$c_{3,4}$的百分数，然后用100减去$c_{3,4}$的含量，即得$c_{顺-1,4}$的链节百分含量。

2. 薄膜法

（1）仪器 所用仪器为红外分光光度计、油压机等。

（2）测定方法 将试样剪成长片，两面垫上玻璃纸，放入铝箔片中，置油压机上，在120～140℃、9.8MPa下静压2～3分钟。取下

图 1-1-18 聚异戊二烯橡胶d_{890}/d_{1130}-$c_{3,4}$关系图

表 1-1-14 百分透过率(T)与光密度(A)换算表[1]

T	A	T	A	T	A	T	A
0.1	3.00	6.1	1.215	12.1	0.9172	18.1	0.7423
0.2	2.699	6.2	1.208	12.2	0.9136	18.2	0.7399
0.3	2.523	6.3	1.201	12.3	0.9101	18.3	0.7376
0.4	2.398	6.4	1.194	12.4	0.9066	18.4	0.7352
0.5	2.301	6.5	1.187	12.5	0.9031	18.5	0.7328
0.6	2.222	6.6	1.180	12.6	0.8996	18.6	0.7305
0.7	2.155	6.7	1.174	12.7	0.8962	18.7	0.7282
0.8	2.097	6.8	1.167	12.8	0.8928	18.8	0.7258
0.9	2.046	6.9	1.161	12.9	0.8894	18.9	0.7235
1.0	2.000	7.0	1.155	13.0	0.8861	19.0	0.7212
1.1	1.959	7.1	1.149	13.1	0.8827	19.1	0.7190
1.2	1.921	7.2	1.143	13.2	0.8794	19.2	0.7167
1.3	1.886	7.3	1.137	13.3	0.8761	19.3	0.7144
1.4	1.854	7.4	1.131	13.4	0.8729	19.4	0.7122
1.5	1.824	7.5	1.125	13.5	0.8697	19.5	0.7100
1.6	1.796	7.6	1.119	13.6	0.8665	19.6	0.7077
1.7	1.770	7.7	1.114	13.7	0.8633	19.7	0.7055
1.8	1.745	7.8	1.108	13.8	0.8601	19.8	0.7033
1.9	1.721	7.9	1.102	13.9	0.8570	19.9	0.7012
2.0	1.699	8.0	1.097	14.0	0.8539	20.0	0.6990
2.1	1.678	8.1	1.092	14.1	0.8508	20.1	0.6968
2.2	1.658	8.2	1.086	14.2	0.8477	20.2	0.6946
2.3	1.638	8.3	1.081	14.3	0.8447	20.3	0.6925
2.4	1.620	8.4	1.076	14.4	0.8416	20.4	0.6904
2.5	1.602	8.5	1.071	14.5	0.8386	20.5	0.6882
2.6	1.585	8.6	1.066	14.6	0.8356	20.6	0.6861
2.7	1.569	8.7	1.060	14.7	0.8327	20.7	0.6840
2.8	1.553	8.8	1.056	14.8	0.8297	20.8	0.6819
2.9	1.538	8.9	1.051	14.9	0.8268	20.9	0.6799
3.0	1.523	9.0	1.046	15.0	0.8239	21.0	0.6778
3.1	1.509	9.1	1.041	15.1	0.8210	21.1	0.6757
3.2	1.495	9.2	1.036	15.2	0.8181	21.2	0.6737
3.3	1.481	9.3	1.032	15.3	0.8153	21.3	0.6716
3.4	1.469	9.4	1.027	15.4	0.8125	21.4	0.6696
3.5	1.456	9.5	1.022	15.5	0.8097	21.5	0.6676
3.6	1.444	9.6	1.018	15.6	0.8069	21.6	0.6655
3.7	1.432	9.7	1.013	15.7	0.8041	21.7	0.6635
3.8	1.420	9.8	1.009	15.8	0.8013	21.8	0.6615
3.9	1.409	9.9	1.004	15.9	0.7986	21.9	0.6596
4.0	1.398	10.0	1.0000	16.0	0.7959	22.0	0.6576
4.1	1.387	10.1	0.9957	16.1	0.7932	22.1	0.6556
4.2	1.377	10.2	0.9914	16.2	0.7905	22.2	0.6536
4.3	1.367	10.3	0.9872	16.3	0.7878	22.3	0.6517
4.4	1.357	10.4	0.9830	16.4	0.7852	22.4	0.6497
4.5	1.347	10.5	0.9788	16.5	0.7825	22.5	0.6478
4.6	1.337	10.6	0.9747	16.6	0.7799	22.6	0.6459
4.7	1.328	10.7	0.9706	16.7	0.7773	22.7	0.6440
4.8	1.319	10.8	0.9666	16.8	0.7747	22.8	0.6421
4.9	1.310	10.9	0.9626	16.9	0.7721	22.9	0.6402
5.0	1.301	11.0	0.9586	17.0	0.7695	23.0	0.6383
5.1	1.292	11.1	0.9547	17.1	0.7670	23.1	0.6364
5.2	1.284	11.2	0.9508	17.2	0.7645	23.2	0.6345
5.3	1.276	11.3	0.9469	17.3	0.7620	23.3	0.6326
5.4	1.268	11.4	0.9431	17.4	0.7594	23.4	0.6308
5.5	1.260	11.5	0.9393	17.5	0.7570	23.5	0.6289
5.6	1.252	11.6	0.9355	17.6	0.7545	23.6	0.6271
5.7	1.244	11.7	0.9318	17.7	0.7520	23.7	0.6253
5.8	1.237	11.8	0.9281	17.8	0.7496	23.8	0.6234
5.9	1.229	11.9	0.9244	17.9	0.7472	23.9	0.6216
6.0	1.222	12.0	0.9208	18.0	0.7447	24.0	0.6198

续表

T	A	T	A	T	A	T	A
24.1	0.6180	30.1	0.5214	36.1	0.4425	42.1	0.3757
24.2	0.6162	30.2	0.5200	36.2	0.4413	42.2	0.3747
24.3	0.6144	30.3	0.5186	36.3	0.4401	42.3	0.3737
24.4	0.6126	30.4	0.5171	36.4	0.4389	42.4	0.3726
24.5	0.6108	30.5	0.5157	36.5	0.4377	42.5	0.3716
24.6	0.6091	30.6	0.5143	36.6	0.4365	42.6	0.3706
24.7	0.6073	30.7	0.5129	36.7	0.4353	42.7	0.3696
24.8	0.6055	30.8	0.5114	36.8	0.4341	42.8	0.3686
24.9	0.6038	30.9	0.5100	36.9	0.4330	42.9	0.3675
25.0	0.6021	31.0	0.5086	37.0	0.4318	43.0	0.3665
25.1	0.6003	31.1	0.5072	37.1	0.4306	43.1	0.3655
25.2	0.5986	31.2	0.5058	37.2	0.4294	43.2	0.3645
25.3	0.5969	31.3	0.5045	37.3	0.4283	43.3	0.3635
25.4	0.5952	31.4	0.5031	37.4	0.4271	43.4	0.3625
25.5	0.5935	31.5	0.5017	37.5	0.4260	43.5	0.3615
25.6	0.5918	31.6	0.5003	37.6	0.4248	43.6	0.3605
25.7	0.5901	31.7	0.4989	37.7	0.4237	43.7	0.3595
25.8	0.5884	31.8	0.4976	37.8	0.4225	43.8	0.3585
25.9	0.5867	31.9	0.4962	37.9	0.4214	43.9	0.3575
26.0	0.5850	32.0	0.4948	38.0	0.4202	44.0	0.3565
26.1	0.5834	32.1	0.4935	38.1	0.4191	44.1	0.3556
26.2	0.5817	32.2	0.4922	38.2	0.4179	44.2	0.3546
26.3	0.5800	32.3	0.4908	38.3	0.4168	44.3	0.3536
26.4	0.5784	32.4	0.4895	38.4	0.4157	44.4	0.3526
26.5	0.5768	32.5	0.4881	38.5	0.4145	44.5	0.3516
26.6	0.5751	32.6	0.4868	38.6	0.4134	44.6	0.3507
26.7	0.5735	32.7	0.4855	38.7	0.4123	44.7	0.3497
26.8	0.5719	32.8	0.4841	38.8	0.4112	44.8	0.3487
26.9	0.5702	32.9	0.4828	38.9	0.4101	44.9	0.3478
27.0	0.5686	33.0	0.4815	39.0	0.4089	45.0	0.3468
27.1	0.5670	33.1	0.4802	39.1	0.4078	45.1	0.3458
27.2	0.5654	33.2	0.4789	39.2	0.4067	45.2	0.3449
27.3	0.5638	33.3	0.4776	39.3	0.4056	45.3	0.3439
27.4	0.5622	33.4	0.4763	39.4	0.4045	45.4	0.3429
27.5	0.5607	33.5	0.4750	39.5	0.4034	45.5	0.3420
27.6	0.5591	33.6	0.4737	39.6	0.4023	45.6	0.3410
27.7	0.5575	33.7	0.4724	39.7	0.4012	45.7	0.3401
27.8	0.5560	33.8	0.4711	39.8	0.4001	45.8	0.3391
27.9	0.5544	33.9	0.4698	39.9	0.3990	45.9	0.3382
28.0	0.5528	34.0	0.4685	40.0	0.3979	46.0	0.3372
28.1	0.5513	34.1	0.4673	40.1	0.3969	46.1	0.3363
28.2	0.5498	34.2	0.4660	40.2	0.3958	46.2	0.3354
28.3	0.5482	34.3	0.4647	40.3	0.3947	46.3	0.3344
28.4	0.5467	34.4	0.4634	40.4	0.3936	46.4	0.3335
28.5	0.5452	34.5	0.4622	40.5	0.3926	46.5	0.3325
28.6	0.5436	34.6	0.4609	40.6	0.3915	46.6	0.3316
28.7	0.5421	34.7	0.4597	40.7	0.3904	46.7	0.3307
28.8	0.5406	34.8	0.4584	40.8	0.3893	46.8	0.3298
28.9	0.5391	34.9	0.4572	40.9	0.3883	46.9	0.3288
29.0	0.5376	35.0	0.4559	41.0	0.3872	47.0	0.3279
29.1	0.5361	35.1	0.4547	41.1	0.3862	47.1	0.3270
29.2	0.5346	35.2	0.4535	41.2	0.3851	47.2	0.3261
29.3	0.5331	35.3	0.4522	41.3	0.3841	47.3	0.3251
29.4	0.5316	35.4	0.4510	41.4	0.3830	47.4	0.3242
29.5	0.5302	35.5	0.4498	41.5	0.3820	47.5	0.3233
29.6	0.5287	35.6	0.4485	41.6	0.3809	47.6	0.3224
29.7	0.5272	35.7	0.4473	41.7	0.3799	47.7	0.3215
29.8	0.5258	35.8	0.4461	41.8	0.3788	47.8	0.3206
29.9	0.5243	35.9	0.4449	41.9	0.3778	47.9	0.3197
30.0	0.5229	36.0	0.4437	42.0	0.3768	48.0	0.3188

续表

T	A	T	A	T	A	T	A
48.1	0.3179	54.1	0.2668	60.1	0.2211	66.1	0.1798
48.2	0.3170	54.2	0.2660	60.2	0.2204	66.2	0.1791
48.3	0.3161	54.3	0.2652	60.3	0.2197	66.3	0.1785
48.4	0.3152	54.4	0.2644	60.4	0.2190	66.4	0.1778
48.5	0.3143	54.5	0.2636	60.5	0.2182	66.5	0.1772
48.6	0.3134	54.6	0.2628	60.6	0.2175	66.6	0.1765
48.7	0.3125	54.7	0.2620	60.7	0.2168	66.7	0.1759
48.8	0.3116	54.8	0.2612	60.8	0.2161	66.8	0.1752
48.9	0.3107	54.9	0.2604	60.9	0.2154	66.9	0.1746
49.0	0.3098	55.0	0.2596	61.0	0.2147	67.0	0.1739
49.1	0.3089	55.1	0.2589	61.1	0.2140	67.1	0.1733
49.2	0.3080	55.2	0.2581	61.2	0.2132	67.2	0.1726
49.3	0.3072	55.3	0.2573	61.3	0.2125	67.3	0.1720
49.4	0.3063	55.4	0.2565	61.4	0.2118	67.4	0.1713
49.5	0.3054	55.5	0.2557	61.5	0.2111	67.5	0.1707
49.6	0.3045	55.6	0.2549	61.6	0.2104	67.6	0.1700
49.7	0.3036	55.7	0.2541	61.7	0.2097	67.7	0.1694
49.8	0.3028	55.8	0.2534	61.8	0.2090	67.8	0.1688
49.9	0.3019	55.9	0.2526	61.9	0.2083	67.9	0.1681
50.0	0.3010	56.0	0.2518	62.0	0.2076	68.0	0.1675
50.1	0.3002	56.1	0.2510	62.1	0.2069	68.1	0.1669
50.2	0.2993	56.2	0.2503	62.2	0.2062	68.2	0.1662
50.3	0.2984	56.3	0.2495	62.3	0.2055	68.3	0.1656
50.4	0.2976	56.4	0.2487	62.4	0.2048	68.4	0.1649
50.5	0.2967	56.5	0.2480	62.5	0.2041	68.5	0.1643
50.6	0.2958	56.6	0.2472	62.6	0.2034	68.6	0.1637
50.7	0.2950	56.7	0.2464	62.7	0.2027	68.7	0.1630
50.8	0.2941	56.8	0.2457	62.8	0.2020	68.8	0.1624
50.9	0.2933	56.9	0.2449	62.9	0.2014	68.9	0.1618
51.0	0.2924	57.0	0.2441	63.0	0.2007	69.0	0.1612
51.1	0.2916	57.1	0.2434	63.1	0.2000	69.1	0.1605
51.2	0.2907	57.2	0.2426	63.2	0.1993	69.2	0.1599
51.3	0.2899	57.3	0.2419	63.3	0.1986	69.3	0.1593
51.4	0.2890	57.4	0.2411	63.4	0.1979	69.4	0.1586
51.5	0.2882	57.5	0.2403	63.5	0.1972	69.5	0.1580
51.6	0.2874	57.6	0.2396	63.6	0.1965	69.6	0.1574
51.7	0.2865	57.7	0.2388	63.7	0.1959	69.7	0.1568
51.8	0.2857	57.8	0.2381	63.8	0.1952	69.8	0.1562
51.9	0.2848	57.9	0.2373	63.9	0.1945	69.9	0.1555
52.0	0.2840	58.0	0.2366	64.0	0.1938	70.0	0.1549
52.1	0.2832	58.1	0.2358	64.1	0.1931	70.1	0.1543
52.2	0.2823	58.2	0.2351	64.2	0.1925	70.2	0.1537
52.3	0.2815	58.3	0.2343	64.3	0.1918	70.3	0.1530
52.4	0.2807	58.4	0.2336	64.4	0.1911	70.4	0.1524
52.5	0.2798	58.5	0.2329	64.5	0.1904	70.5	0.1518
52.6	0.2790	58.6	0.2321	64.6	0.1898	70.6	0.1512
52.7	0.2782	58.7	0.2314	64.7	0.1891	70.7	0.1506
52.8	0.2774	58.8	0.2306	64.8	0.1884	70.8	0.1500
52.9	0.2765	58.9	0.2299	64.9	0.1878	70.9	0.1494
53.0	0.2757	59.0	0.2291	65.0	0.1871	71.0	0.1487
53.1	0.2749	59.1	0.2284	65.1	0.1864	71.1	0.1481
53.2	0.2741	59.2	0.2277	65.2	0.1857	71.2	0.1475
53.3	0.2733	59.3	0.2269	65.3	0.1851	71.3	0.1469
53.4	0.2725	59.4	0.2262	65.4	0.1844	71.4	0.1463
53.5	0.2716	59.5	0.2255	65.5	0.1838	71.5	0.1457
53.6	0.2708	59.6	0.2247	65.6	0.1831	71.6	0.1451
53.7	0.2700	59.7	0.2240	65.7	0.1824	71.7	0.1445
53.8	0.2692	59.8	0.2233	65.8	0.1818	71.8	0.1439
53.9	0.2684	59.9	0.2226	65.9	0.1811	71.9	0.1433
54.0	0.2676	60.0	0.2218	66.0	0.1804	72.0	0.1427

续表

T	A	T	A	T	A	T	A
72.1	0.1421	78.1	0.1073	84.1	0.0752	90.1	0.0453
72.2	0.1415	78.2	0.1068	84.2	0.0747	90.2	0.0448
72.3	0.1409	78.3	0.1062	84.3	0.0742	90.3	0.0443
72.4	0.1403	78.4	0.1057	84.4	0.0737	90.4	0.0438
72.5	0.1397	78.5	0.1051	84.5	0.0731	90.5	0.0433
72.6	0.1391	78.6	0.1046	84.6	0.0726	90.6	0.0429
72.7	0.1385	78.7	0.1040	84.7	0.0721	90.7	0.0424
72.8	0.1379	78.8	0.1035	84.8	0.0716	90.8	0.0419
72.9	0.1373	78.9	0.1029	84.9	0.0711	90.9	0.0414
73.0	0.1367	79.0	0.1024	85.0	0.0706	91.0	0.0410
73.1	0.1361	79.1	0.1018	85.1	0.0701	91.1	0.0405
73.2	0.1355	79.2	0.1013	85.2	0.0696	91.2	0.0400
73.3	0.1349	79.3	0.1007	85.3	0.0691	91.3	0.0395
73.4	0.1343	79.4	0.1002	85.4	0.0685	91.4	0.0391
73.5	0.1337	79.5	0.0996	85.5	0.0680	91.5	0.0386
73.6	0.1331	79.6	0.0991	85.6	0.0675	91.6	0.0381
73.7	0.1325	79.7	0.0985	85.7	0.0670	91.7	0.0376
73.8	0.1319	79.8	0.0980	85.8	0.0665	91.8	0.0372
73.9	0.1314	79.9	0.0975	85.9	0.0660	91.9	0.0367
74.0	0.1308	80.0	0.0969	86.0	0.0655	92.0	0.0362
74.1	0.1302	80.1	0.0964	86.1	0.0650	92.1	0.0357
74.2	0.1296	80.2	0.0958	86.2	0.0645	92.2	0.0353
74.3	0.1290	80.3	0.0953	86.3	0.0640	92.3	0.0348
74.4	0.1284	80.4	0.0947	86.4	0.0635	92.4	0.0343
74.5	0.1278	80.5	0.0942	86.5	0.0630	92.5	0.0339
74.6	0.1273	80.6	0.0937	86.6	0.0625	92.6	0.0334
74.7	0.1267	80.7	0.0931	86.7	0.0620	92.7	0.0329
74.8	0.1261	80.8	0.0926	86.8	0.0615	92.8	0.0325
74.9	0.1255	80.9	0.0921	86.9	0.0610	92.9	0.0320
75.0	0.1249	81.0	0.0915	87.0	0.0605	93.0	0.0315
75.1	0.1244	81.1	0.0910	87.1	0.0600	93.1	0.0311
75.2	0.1238	81.2	0.0904	87.2	0.0595	93.2	0.0306
75.3	0.1232	81.3	0.0899	87.3	0.0590	93.3	0.0301
75.4	0.1226	81.4	0.0894	87.4	0.0585	93.4	0.0297
75.5	0.1221	81.5	0.0889	87.5	0.0580	93.5	0.0292
75.6	0.1215	81.6	0.0883	87.6	0.0575	93.6	0.0287
75.7	0.1209	81.7	0.0878	87.7	0.0570	93.7	0.0283
75.8	0.1203	81.8	0.0873	87.8	0.0565	93.8	0.0278
75.9	0.1198	81.9	0.0867	87.9	0.0560	93.9	0.0273
76.0	0.1192	82.0	0.0862	88.0	0.0555	94.0	0.0269
76.1	0.1186	82.1	0.0857	88.1	0.0550	94.1	0.0264
76.2	0.1180	82.2	0.0851	88.2	0.0545	94.2	0.0259
76.3	0.1175	82.3	0.0846	88.3	0.0540	94.3	0.0255
76.4	0.1169	82.4	0.0841	88.4	0.0535	94.4	0.0250
76.5	0.1163	82.5	0.0836	88.5	0.0531	94.5	0.0245
76.6	0.1158	82.6	0.0830	88.6	0.0526	94.6	0.0241
76.7	0.1152	82.7	0.0825	88.7	0.0521	94.7	0.0237
76.8	0.1146	82.8	0.0820	88.8	0.0516	94.8	0.0232
76.9	0.1141	82.9	0.0814	88.9	0.0511	94.9	0.0227
77.0	0.1135	83.0	0.0809	89.0	0.0506	95.0	0.0223
77.1	0.1129	83.1	0.0804	89.1	0.0501	95.1	0.0218
77.2	0.1124	83.2	0.0799	89.2	0.0496	95.2	0.0214
77.3	0.1118	83.3	0.0794	89.3	0.0492	95.3	0.0209
77.4	0.1113	83.4	0.0788	89.4	0.0487	95.4	0.0205
77.5	0.1107	83.5	0.0783	89.5	0.0482	95.5	0.0200
77.6	0.1101	83.6	0.0778	89.6	0.0477	95.6	0.0195
77.7	0.1096	83.7	0.0773	89.7	0.0472	95.7	0.0191
77.8	0.1090	83.8	0.0768	89.8	0.0467	95.8	0.0186
77.9	0.1085	83.9	0.0762	89.9	0.0462	95.9	0.0182
78.0	0.1079	84.0	0.0757	90.0	0.0458	96.0	0.0177

续表

T	A	T	A	T	A	T	A
96.1	0.0173	97.1	0.0128	98.1	0.0083	99.1	0.0039
96.2	0.0168	97.2	0.0123	98.2	0.0079	99.2	0.0035
96.3	0.0164	97.3	0.0119	98.3	0.0074	99.3	0.0031
96.4	0.0159	97.4	0.0114	98.4	0.0070	99.4	0.0026
96.5	0.0155	97.5	0.0110	98.5	0.0066	99.5	0.0022
96.6	0.0150	97.6	0.0105	98.6	0.0061	99.6	0.0017
96.7	0.0146	97.7	0.0101	98.7	0.0057	99.7	0.0013
96.8	0.0141	97.8	0.0097	98.8	0.0052	99.8	0.0009
96.9	0.0137	97.9	0.0092	98.9	0.0048	99.9	0.0004
97.0	0.0132	98.0	0.0088	98.0	0.0044	100.0	0.0000

① $A=2+\lg\frac{1}{T}$。

后剥去玻璃纸，置于双光束分光光度计的光路上测出背景吸收。利用红外光谱图，扣除背景吸收，得出薄膜吸收的光密度d_{890}和d_{1130}，再从图1-1-18上直接查出$c_{3,4}$链节百分含量。从100中减去$c_{3,4}$链节百分含量，即得$c_{顺-1,4}$链节百分含量。

七、丁基橡胶分析

（一）防老剂含量测定

本法是用于测定丁基橡胶中防老剂BHT含量的。

测定方法为：称取橡胶试样1.0g（准确至0.001g），放入50ml容量瓶中，加入环己烷40ml，振摇使试样完全溶解。用环己烷稀释至刻度，将溶液混匀后倒入10mm石英槽中，用分光光度计在波长240nm至330nm处测定，记录溶液的吸收谱线，并用同一环己烷作空白试验，读取在波长284±1nm的吸光度。防老剂BHT含量按式(1-1-77)计算：

$$防老剂BHT(\%)=\frac{10\times(A_{284})\times10^3}{S\cdot G} \qquad (1\text{-}1\text{-}77)$$

式中 S——试样的质量，g；

A_{284}——在基线校正后波长284±1nm的吸光度；

G——防老剂BHT的比消光系数（防老剂BHT：$G=1.887$）。

防老剂BHT的比消光系数（G）的测定：称取防老剂BHT约100mg（准确至1mg），放入1000ml容量瓶中，用环己烷使之完全溶解后，再加入环己烷至刻度。

取3个50ml容量瓶，用移液管吸取1、2、3ml上述溶液，分别放入3个容量瓶中，用环己烷稀释至刻度，充分混匀。将溶液分别倒入10mm石英槽中，用分光光度计在波长240nm至330nm处测定，记录溶液的吸收谱线，同时用环己烷作空白试验。读取在284±1nm时的吸光度。防老剂BHT的比消光系数（G）按式(1-1-78)计算：

$$G=\frac{50\times(A_{284})\times10^3}{y\cdot z} \qquad (1\text{-}1\text{-}78)$$

式中 y——BHT的浓度，mg/L；

z——所用BHT溶液体积，ml；

A_{284}——在基线校正后波长284±1nm的吸光度。

在基线校正后，波长284±1nm时所得的吸光度如图1-1-19所示。

（二）氯化丁基橡胶中氯含量测定

1．原理

在1 L的Schoniger型烧瓶中，放入已知质量的橡胶试样，在纯氧中燃烧，生成可溶性的氯化物，以电量法进行滴定，计算氯的百分含量。其它卤族化合物均作氯化物予以计算。

2．测定方法

取试样0.1 g（准确至 0.0001g），用黑纸包好，放入白金篮中，露出尖端，另于 1000ml燃烧瓶中加入25ml蒸馏水，通入纯氧冲洗燃烧瓶 20～30 秒钟，直至瓶中空气排尽为止。把玻璃塞连支样器装入瓶中，小心倒转燃烧瓶，使塞子上形成水封。将瓶子放入燃烧室中的两个缺口环位置上（见图 1-1-20）。关上安全门，将热灯源的焦点聚集在包试样的突起部位，按着燃烧扭使纸燃烧。待试样完全燃烧后，取出燃烧瓶，用流水冷却，待瓶中的蒸气消失后，将瓶剧烈振摇，使燃烧生成的氯化物完全洗入水中。移去塞子，塞子及瓶内周围用蒸馏水冲洗，使洗液流入瓶中。将瓶中的溶液移入滴定的烧杯中，再次用蒸馏水冲洗烧瓶，使溶液的体积约为100ml。

吸取15ml标准的$c(NaCl)=0.002mol/L$氯化钠溶液于烧杯中，加15ml$c(HNO_3)=3mol/L$硝酸，100ml不含氯化物的蒸馏水，100ml 异丙醇和 5 滴 30%过氧化氢。放一个磁搅拌棒于烧杯中，将电极浸入溶液内，开动搅拌棒，并加入已知量的 0.002mol/L硝酸银溶液，每

图 1-1-19 波长与消光值的关系

图 1-1-20 红外线安全燃烧器

1—内径为125mm的环（绝缘的）；2—红外灯；3—内径为38mm的环（绝缘的）；4—安全玻璃门；5—水封；6—燃烧瓶；7—试样

次加入后重校电位刻度盘直至指示器为零，记录刻度盘上的毫伏数，继续加硝酸银溶液，直至总量达到15ml，再记录毫伏读数，连读数次，多加入几毫升，并记录电位如前。样品处理与此相同。将滴定仪调至自动位进行滴定。

3．计算

氯化丁基橡胶的氯含量按式(1-1-79)计算，

$$氯含量(\%)=\frac{V\cdot c_B\cdot F\times 100}{W\times 100} \quad (1\text{-}1\text{-}79)$$

式中 V——0.002mol/L硝酸银冷消耗量（试样减空白），ml；

c_B——硝酸银的浓度，mol/L；

F——氯的换算系数(35.46)；

W——试样质量，g。

常用卤化物自动电位滴定器有两种类型．第一种类型是在记录图纸上绘出完成的滴定曲线；第二种类型能预先调节好在到达终点时停止滴定液的加入。

在工厂日常控制检验中，丁基橡胶的氯含量没有多大变化时，用自动终点法。如遇氯含量很低时，可加入已知量的氯化钠标准溶液，在计算结果时减去。如遇氯含量很高时，为了补偿仪器可能出差异，需在这较高的终点电位重测此终点。

氯在氯化丁基橡胶中，假定含量（约1.25%），其终点电位将在或接近 6.3mV，由于所用仪器不同，此数字会有变动。

10ml 0.002mol/L硝酸银相当于约0.71%的氯，15ml则相当于1.07%的氯。

（三）不饱和度测定

请参阅第一章第一节橡胶通用分析方法。

八、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)三元共聚物分析

（一）定性分析

ABS聚合物中的结合苯乙烯，可用费奇尔试验法或相继通过硝化、还原和与β-萘酚偶合的方法予以鉴定。也可用下述的裂解方法使结合苯乙烯离析出来予以鉴定。这种苯乙烯的三元共聚物，可用气相色谱法鉴定。红外光谱在700cm^{-1}和 752cm^{-1}处有苯乙烯特征谱带，在970cm^{-1}处有丁二烯特征谱带和在2273cm^{-1}处有聚丙烯腈特征谱带，基于这些谱带的红外光谱法也可用于鉴定。但是红外光谱法不能区分三元共聚物与三种均聚物的混合物。ABS类的三元共聚物可用裂解气相色谱法鉴定。

（二）元素分析

1．碳、氢、氮含量

（1）从氮的含量测定可计算丙烯腈含量。

$$丙烯腈含量(\%)=3.787N \quad (1\text{-}1\text{-}80)$$

式中 N——氮含量，%。

（2）丙烯腈组分的碳、氢含量由式(1-1-81)算出：

$$C=2.572N;\ H=0.216N \quad (1\text{-}1\text{-}81)$$

式中 C——碳含量，%；

H——氢含量，%；

N——氮含量，%。

从三元共聚物的碳、氢元素分析结果中扣除以上求出的丙烯腈中碳、氢、氢含量，即算出三元共聚物中苯乙烯-丁二烯部分的C/H比。利用这个比值，再用同样方法对苯乙烯-丁二烯共聚物分别求苯乙烯和丁二烯含量。

（三）用氯化剂进行分解

称取不超过0.5g的粉状试样，置于圆底烧瓶中，加入20～30ml丁酮，加热至沸（非交

联的聚合物溶解，交联的聚合物只溶胀）。维持温度在60℃，加入 5ml 叔丁基过氧化氢，再加入1ml四氧化锇溶液（80mg 四氧化锇溶于 100ml 苯中，如出现黑色沉淀，该试剂则不能用），回流 2 小时，如果 2 小时后聚合物还不溶解，再加入5ml叔丁基过氧化氢和1ml四氧化锇溶液，继续再回流 2 小时。

所得溶液加入20ml丙酮稀释，用2号玻璃砂芯漏斗过滤以除去填料。填料沉淀物用丙酮冲洗，干燥并称重。

滤液中逐滴加入5～10倍量的甲醇，通过加热而后冷却的方法，或加入几滴氢氧化钾乙醇溶液，使三元共聚物的苯乙烯-丙烯腈部分沉淀出来。用2号玻璃砂芯漏斗将沉淀滤出，置于70℃真空烘箱中干燥，称量。

分别测定起始试样和沉淀出的苯乙烯-丙烯腈部分的氮含量。

根据所得的数据，按式(1-1-82)和式(1-1-83)算出各个组分的含量。

丙烯腈含量(%)$=3.787N_{ABS}$ (1-1-82)

式中 N_{ABS}——试样中氮含量，%。

苯乙烯含量(%)$=(100a_{sa}/m)-3.787N_{sa}$ (1-1-83)

式中 a_{sa}——沉淀出的苯乙烯-丙烯腈部分质量，g；

N_{sa}——沉淀出的苯乙烯-丙烯腈部分氮含量，%；

m——聚合物试样质量，g。

丁二烯含量(%)$=100-100(a_{sa}+a_{n})/m-3.787(N_{ABS}-N_{sa})$

式中 a_{n}——填料沉淀物质量，g。

（四）韦氏法测定丁二烯含量

ABS三元共聚物中结合丁二烯含量，也可用韦氏试剂与其反应的方法予以定量测定（碘量法）。

（五）红外光谱法测定共聚物的组分

ABS 三元共聚物的全部组分（包括苯乙烯-丙烯腈共聚物）均可用红外光谱法测定。根据哈斯勒姆和威廉斯意见，使用 0.05mm(0.002in)厚的薄膜试样，分别测定 4.4μm(丙烯腈)、6.25μm(苯乙烯)、10.3μm（丁二烯）处的谱带吸光度(A)，可定量分析ABS的组分。由式(1-1-84)和式(1-1-85)计算出各组分的含量：

$$A_{4.4}/A_{6.25}=K'(\text{丙烯腈质量\%}/\text{苯乙烯质量\%}) \quad (1\text{-}1\text{-}84)$$

$$A_{10.3}/A_{6.25}=K''(\text{丁二烯质量\%}/\text{苯乙烯质量\%}) \quad (1\text{-}1\text{-}85)$$

测定已知组成的共聚物的吸光度，即可求出常数K'和K''。

此外，惠尔(Weir)等人使用薄膜试样，分别测定 2220cm^{-1}(丙烯腈)、1645cm^{-1}（丁二烯)和755cm^{-1}(苯乙烯)处谱带的吸光度，估算出ABS 的组成。还可通过测定 2220cm^{-1}谱带吸光度，估算出与PVC共混的ABS含量。

通过对裂解产物的红外光谱定量分析，也可求出 ABS 的组成以及苯乙烯-丙烯腈共聚物的组成。

第四节 特种合成橡胶分析方法[27～34]

一、硅橡胶分析方法

硅橡胶分子主链结构中有两个取代基，这两个取代基可以相同，也可以不同。改变引入

的取代基，即得到不同品种的硅橡胶。不同品种的硅橡胶各有其不同的分析项目。

（一）二甲基硅橡胶〔包括（中、低）苯基硅橡胶〕

1．苯中溶解度试验

硅橡胶在苯中的不溶物为该胶的凝胶。凝胶会影响加工工艺性能和产品质量，导致产品表面发生皱纹及硫化胶的物理机械性能下降。试验方法如下。

称取0.20 g（准确至0.001 g）试样，放入250ml具塞磨口三角瓶中，加入50ml苯，在振荡器上振荡3小时（如无振荡器，则放置22～24小时，并不时以手摇动），放置10分钟后观察。当生胶完全溶解时，溶液应完全透明（观察时，最好能使溶液微微搅动）。

2．酸碱性测定

生胶的酸碱性可影响该胶的降解和硫化速度。测定方法如下。

称取3 g（称准至0.0002 g）试样，切成2～3mm小块，置于盛有150ml蒸馏水的回流烧瓶中，加热至沸，并继续回流30分钟，冷却后，测定该水溶液的酸碱性。用两只干净试管，各放置5ml上述水溶液。一只试管中滴入1～2滴酚酞，若呈红色，则此水溶液是碱性；若不变色，再在另一个试管中滴入1～2滴甲基橙，如呈红色是酸性；如呈黄色，则是中性。

（二）嵌段甲基室温硫化硅橡胶

该橡胶是羟基封端的聚二甲基硅氧烷与聚甲基三乙氧基硅烷低聚体的嵌段体。

图 1-1-21 附有恒温装置的落球氏粘度计
h—管内液柱高度
l—标记间距离

1．粘度

（1）落球式粘度计法

a．仪器 仪器示意图如图1-1-21所示。玻璃管长度为250mm，直径（内径）20mm，上下有二个标记，自管口向下量取50mm处为第一标记，自第一标记量取150mm处为第二标记。钢球直径为1.59±0.01mm。秒表：分度为0.2秒。恒温装置一套。

b．测定方法 将试样倒入玻璃管中，使之高于上刻度线30mm，垂直固定于支架上，塞上软木塞，在25±0.1℃的恒温水浴中恒温1小时，然后用镊子夹取清洁并在25±0.1℃下恒温的钢球一粒轻放在玻璃管中心胶液表面上，投入管内钢球达到第一标记时开始按动秒表，记下钢球自第一标记到达第二标记时间。这样平行测定不少于5次，其相差不大于0.2秒，取其平均值。

c．计算

$$\varkappa=\rho\frac{td^2g}{0.18S\rho}\left(\frac{\sigma}{\rho}-1\right)\left(1-2.1\times\frac{d}{D}\right)\times10^{-3} \qquad (1\text{-}1\text{-}86)$$

式中 $\varkappa$——橡胶粘度，Pa·s；

ρ——试样在25±0.1℃时密度，g/cm³；

σ——钢球密度，g/cm³；

D——玻璃试管内径，cm；

g——重力加速度，cm/s²；

d——钢球直径，cm；

S——二标记间距离，cm；

t——钢球自第一标记到第二标记时间，s。

d．注意事项

① 钢球直径的选择参见表1-1-15。

表 1-1-15 钢球直径选择与粘度的关系

钢球直径，cm	粘度，Pa·s(P)	钢球直径，cm	粘度，Pa·s(P)
0.16	1 (10)	0.64	17 (170)
0.24	2.5 (25)	0.95	38 (380)
0.32	4 (40)	1.27	68 (680)
0.48	10 (100)	1.91	150 (1500)

② 试管直径为钢球直径的10倍以上。

（2）旋转粘度计法

a．仪器 旋转粘度计 1台

50℃精密温度计 1只

150ml高型烧杯 数个

b．测定 将旋转粘度计安装在固定支架上，校正水平，开启超级恒温槽至工作状态。将试样置于高型烧杯内，放入超级恒温槽，在25±0.2℃下恒温至试样内气泡基本消失，方可进行测定。

视试样粘度大小选用适当的转子及转速，将转子及保护架装在仪器上，调节转速旋钮至选用位置。

升降仪器将转子浸入试液中心，并使液面至转子液位标线上，维持仪器水平。

开启电源，使转子在试液内旋转1分钟（±2秒），将操纵杆压下钳住指针，同时关闭电源使指针停止在视线窗范围内，读出指示数值。维持试样温度不变，重复操作。

c．计算

$$v=k\cdot x\times 10^{-3} \qquad (1\text{-}1\text{-}87)$$

式中 v——粘度值，Pa·s；

k——系数（由仪器给定，根据转子号数与转速由附表中查得）；

x——指针读数。

d．注意事项

① 试液量以液面与转子的浸液标志一致为最佳，否则将引起误差。

② 试液切忌有气泡，静置或在减压条件下排出试液中气泡。

③ 以连续测定两次结果的算术平均值为试样的粘度，连续测定两次结果的差数不应大于其算术平均值的3%。

2．表面固化时间

（1）仪器和试剂 直径为80～90mm玻璃皿

二丁基二月桂酸锡：锡含量18.5～19.0%，色泽≤8号，水分≤1.4%

正硅酸乙酯：沸点166.5℃，相对密度0.933，折射率1.3837

（2）操作 在直径80～90mm的玻璃皿上称取硅橡胶约5g，加入样品重量的3%二丁

基二月桂酸锡，6% 正硅酸乙酯（均以质量计）。在玻璃皿上均匀混合。放置在温度为 25±2℃、相对湿度 60～70% 的条件下，用手指按其表面至不沾手为止（或物料不为玻璃棒粘走的时间），所放置的时间即为表面固化时间。

（三）甲基乙烯基硅橡胶

1. 乙烯基含量测定

（1）原理　乙烯基含量大小影响橡胶的交联速度。乙烯基含量的测定是基于乙烯基与溴的加成反应，过量的 Br^+ 与 I^- 反应析出游离碘，以硫代硫酸钠滴定，计算乙烯基含量。反应式如下：

$$\left\{CH{=}CH-\underset{CH_3}{\overset{CH{=}CH_2}{Si}}-O\right\}_n + 2nBrI \xrightarrow{CCl_4} \left\{CHBr-CHBr-\underset{CH_3}{\overset{CHBr-CH_2Br}{Si}}-O\right\}_n + nI_2$$

$$BrI + KI \longrightarrow KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

（2）测定方法　称取约2 g（称准至0.0002 g）乙烯基硅橡胶试样，置于250ml磨口三角瓶中，加入 50ml 四氯化碳，充分振荡或停放过夜，使试样完全溶解后，用移液管加入20ml溴化碘试剂，充分振荡后，在暗处放置 1小时，然后加入 10ml 10%碘化钾溶液，再充分振荡，以0.05mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定，滴至溶液呈黄色时加入 5ml 0.5%淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做空白试验。

（3）计算　乙烯基含量按下式计算：

$$乙烯基含量(\%) = \frac{(V_1 - V)\cdot c_B \times 0.027}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}88)$$

式中　V_1——空白试验硫代硫酸钠用量，ml；

V——滴定试样硫代硫酸钠用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.027——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于乙烯基的克数。

（4）注意事项

① 称取试样量不可太多，以防溶解困难。一定要待试样完全溶解后方可进行滴定。

② 滴定过程中要不断摇动，在滴定接近终点时要用力摇动，使游离碘全部移入水层。

③ 试验结果取两平行试验的算术平均值，两平行试验的差数不应大于0.02%。

2. 酸碱性测定

同二甲基硅橡胶。

（四）耐燃室温、中温硫化硅橡胶

1. 耐燃性的测定

耐燃的胶料着火点高，一旦着火后燃烧很慢，且离开火源后能够自熄。

将15×120×5mm试条的窄面以45°角度（如图1-1-22 所示）放在酒精灯火焰上端氧化焰处（酒精灯火焰高度50mm）灼烧10秒，移去酒精灯，记下自熄时间。再以同样方法灼烧1分钟，移去酒精灯，记下自熄时间（以试条无红光为止）。剪去灼烧部分，再按上述方法测试一遍，用两根试条共做四遍，分别算出灼烧10秒、1分钟、2分钟后的自熄时间平均值。

2. 粘度（旋转粘度计法）

同甲基室温硫化硅橡胶。

3. 乙烯基含量的测定

（1）容量法　同甲基乙烯基硅橡胶。

（2）碱熔反应色谱法

图 1-1-22　测定耐燃性示意图

图 1-1-23　玻璃反应器

1—玻璃反应瓶；2—橡皮塞；3—搅拌子；4—气体进样管；5—气体进样阀（六通阀）；6—电磁搅拌器

a．乙烯基标样制备　由甲基乙烯基二氯硅氧烷水解制备甲基乙烯基混环硅氧烷和二甲基混环硅氧烷。

标样乙烯基摩尔%由式（1-1-89）计算：

$$乙烯基摩尔\% = \frac{W_1/86}{W_1/86 + W_2/74} \times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}89)$$

式中　W_1——甲基乙烯基混环体质量，g；

W_2——二甲基混环体的质量，g；

86——甲基乙烯基硅氧链节分子量；

74——二甲基硅氧链节的分子量。

b．测定条件　色谱柱高为2m，内径4mm，填充γ-氧化铝（60～80目），柱温为室温，检测温度为60℃；载气：H_2；流量：60ml/min，桥电流为220mA，碱熔温度为100～150℃，加碱量过量5倍。

c．测定方法　在自制的小玻璃反应器（图1-1-23所示）中准确称取一定量样品，加入二粒固体氢氧化钾，连到色谱仪的六通阀上，加热，反应5分钟后转动六通阀，使反应生成的气体混合物进入色谱柱，得到乙烯色谱图。同时做一标样。

d．计算　按峰面积和乙烯基含量成正比计算其含量。

$$乙烯基摩尔\% = \frac{A_x/W_x}{A_s/W_s} \cdot P_s \qquad (1\text{-}1\text{-}90)$$

式中　A_x——待测样品产生的乙烯色谱峰面积；

A_s——标准样品产生的乙烯色谱峰面积；

W_x——待测样品的质量，g；

W_s——标准样品的质量，g；

P_s——标准样的乙烯基摩尔%含量。

e．注意事项

① 本法适用于测乙烯基含量在1%以下的样品，对高含量乙烯基样品也适用。

② 相对测定误差在±5%以内。

4．苯基含量的测定

（1）紫外分光光度计法　苯基硅橡胶的性能一般因苯基含量不同而异，故测定苯基在聚合物中的含量对科研、生产均有实际意义。

a．原理　用紫外分光光度计测定苯基含量，系基于含有双键的苯环能被紫外光激发，从而引起光的吸收。有机硅化合物中的苯环在紫外光区域亦有其固定的吸收波长，且无很大位移，根据这一特征即可给出该化合物在紫外光区域的吸收曲线，确定其测量峰，绘制得定量分析的工作曲线，从而测得苯环含量。

b．工作曲线的绘制

① 测量峰的选择　精确称取D_4''（八苯基环四硅氧烷，熔点＞190℃）0.01g（称准至0.002g），置于25ml容量瓶中，加入0.25ml三氯甲烷使其溶解。用异辛烷稀释至刻度，摇匀待用。

另取一25ml容量瓶，加入0.25ml三氯甲烷，用异辛烷稀释至刻度，作空白参比液用。将两液分别置于两个光程长为1cm的石英吸收池中，在紫外分光光度计240～280nm的波长范围内测其吸收值，绘出吸收曲线。根据吸收曲线得知D_4''在240～280nm波长范围内以263nm的吸收峰强度最大，故选定波长为263nm的吸收峰为其测量峰。

② 标准溶液的配制和绘制工作曲线　用D_4''和D_4（八甲基环四硅氧烷，沸点175.5℃）配制出不同苯基含量的标准溶液。标准溶液浓度为25ml溶液中含有溶质10±0.2mg，苯环摩尔百分含量按式（1-1-91）计算：

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5+CH_3}(\%)=\frac{G_{D_4''}/198}{G_{D_4''}/198+G_{D_4}/74}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}91)$$

式中　$G_{D_4''}$——苯基D_4''的质量，mg；

G_{D_4}——甲基D_4的质量，mg；

198——苯基D_4''的链节分子量；

74——甲基D_4的链节分子量。

按上式计算，配制不同苯基含量的标准溶液，在波长为263nm处测其光密度（E），见表1-1-16。以光密度（E）为纵座标，苯环摩尔百分含量为横座标作一曲线，即为工作曲线。

c．测定方法　称取0.01g（称准至0.0002g）试样于25ml容量瓶中，加10ml异辛烷，待生胶完全溶解后用异辛烷稀释至刻度，摇匀。倒入光程长为1cm的石英吸收池中。用另一吸收池加异辛烷作空白参比池。将仪器波长调至263nm处，测其光密度（E）。一般测2～3次，记下读数，取其平均值，在工作曲线上找出对应点，即可测得苯环摩尔的百分含量。

d．注意事项　苯基含量两种不同表示方法的互变关系如式（1-1-92）：

$$\frac{C_6H_5}{Si}(\%)=\frac{C_6H_5}{C_6H_5+CH_3}\%\times 2 \qquad (1\text{-}1\text{-}92)$$

（2）碱熔反应色谱法

a．苯基标样的制备　由甲基苯基二氯硅烷水解制得甲基苯基混环硅氧烷和二甲基混环

表 1-1-16 不同苯基含量的标准溶液

配制溶液的浓度		苯环摩尔含量	光密度	配制溶液的浓度		苯环摩尔含量	光密度
苯基D_4^P, mg	甲基D_4, mg	%	(E)	苯基D_4^P, mg	甲基D_4, mg	%	(E)
0.6	9.5	2.31	0.08	5.8	4.2	34	0.78
1	8.8	4.08	0.19	6.9	3.1	42.4	0.93
2.25	7.78	9.76	0.342	7.6	2.45	56.8	1.04
3	7.2	13.48	0.45	8.35	1.65	65.42	1.37
4.3	5.7	21.99	0.605	8.7	1.3	71.44	1.24

硅氧烷称量配制。标样苯基克每摩尔%按式（1-1-93）计算：

$$苯基克每摩尔(\%)=\frac{W_1/136}{W_1/136+W_2/74}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}93)$$

式中 W_1——甲基苯基混环体的质量，g；

W_2——二甲基混合体的质量，g；

136——甲基苯基硅氧烷链节的分子量；

74——二甲基硅氧烷链节的分子量。

b．测定条件 固定相：80～100目的GOX-102；柱温：105℃；检测温度：150℃；桥电流为180mA；碱熔温度：130～180℃；氢氧化钾过量为样品的10倍。其它条件同用碱熔反应色谱法测乙烯基含量。

c．测定方法 准确称取一定量样品于自制玻璃小型反应器中（见图1-1-23），加两粒固体氢氧化钾，连接到色谱仪六通进样阀上。加热，反应5分钟后转动六通阀，使反应生成的气体混合物进入色谱柱，得到分离的色谱图，测量苯峰面积，同时作一标样。

d．计算 苯基含量按式（1-1-94）计算：

$$苯基克每摩尔(\%)=\frac{A_x/W_x}{A_s/W_s}\cdot P_s \qquad (1\text{-}1\text{-}94)$$

式中 A_x——待测样品产生的苯色谱峰面积；

A_s——标样产生的苯色谱峰面积；

W_x——待测样品质量，g；

W_s——标样的质量，g；

P_s——标样的苯基克每摩尔%。

e．注意事项 当苯基含量不超过10%，样品称量为0.01 g，相对误差不超过2%。

5．分子量的测定

（1）试剂与仪器 氯苯（C. P. 或 A. R.）；乌氏粘度计（毛细管孔径为0.5～0.6mm）。

（2）操作

a．氯苯值的测定 量取25ml氯苯置于乌氏粘度计中（见图1-1-7），将该粘度计垂直置于25±0.2℃的恒温水浴中恒温10～15分钟，然后封闭小支管c，将液体吸至a球的$\frac{1}{2}$处，停止吸液，开启支管，使其接通大气，让液体自然流下，记下溶液流经b球上下刻度的时间。平行测试不少于5次，其相差不大于0.2秒，取平均值为该粘度计的氯苯值。一般氯

苯值不少于100秒。

b．溶液粘度　取样0.0400～0.0600 g置于25ml容量瓶中，加入氯苯10ml（25℃恒温），使生胶完全溶解，待其完全溶解后，用氯苯稀释至刻度，和测氯苯值一样测定溶液流经b球上下刻度之间的时间。

c．计算

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{1-1-95}$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \tag{1-1-96}$$

$$[\eta] = \frac{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}{c} \tag{1-1-97}$$

$$[\eta] = KM^a \tag{1-1-98}$$

式中　η——溶液粘度，s；

η_0——氯苯值，s；

η_r——相对粘度；

η_{sp}——增比粘度；

$[\eta]$——特性粘数；

c——溶液浓度，g/100ml；

K——常数（3.0×10^{-4}）；

M——分子量。

a——特征示性指数（0.62）。

（五）苯撑硅橡胶

1．苯中溶解度

同二甲基硅橡胶。

2．乙烯基含量的测定（乙酸汞法）

测定生胶不饱和度常用溴化碘法，在测定甲基乙烯基硅橡胶时结果颇满意。但用来测定苯撑硅橡胶中不饱和度时却不能得到正确的结果，若用乙酸汞法测定苯撑硅橡胶的乙烯基含量，则结果较好。反应式如下：

$$Hg(OCOCH_3)_2 + 2HCl \longrightarrow HgCl_2 + 2CH_3COOH$$

（1）测定方法　称取2～4 g（称准至0.001 g）生胶试样，剪成小块，在100ml容量瓶中用氯仿溶解并稀释至刻度。从上述试样溶液中吸取25ml于250ml三角瓶中　再加入0.5 g（称准至0.001 g）乙酸汞和5ml甲醇，振荡30分钟，加入数滴0.2%的百里酚蓝乙醇溶液指示剂，最后用0.1mol/L盐酸溶液（取10ml浓盐酸，用1:1甲醇和氯仿稀释至1 L，用乙酸汞准确标定）滴定，溶液由黄变红即为终点。

（2）计算　乙烯基含量按式（1-1-99）计算：

$$乙烯基含量(\%) = \frac{\frac{W_1}{W_2} - \frac{1}{2}\times c_B\cdot V}{G\times0.00546\times1000}\times100 \tag{1-1-99}$$

式中 W_1——乙酸汞质量，g；

W_2——1mol/L盐酸溶液1ml相当于乙酸汞的克数（等于0.3188）；

c_B——盐酸溶液的浓度，mol/L；

V——滴定试样时消耗的盐酸溶液量，ml；

0.00546——1g生胶中各组分的总摩尔数；

G——试样的质量。

（3）注意事项 滴定后的溶液中含有毒品氯化汞，可用水提取，所得氯化汞水溶液浓缩后，加入过量碘化钾，生成碘化汞沉淀，过滤出沉淀，按毒品存放处理。

（六）氟硅橡胶

1. 乙烯基含量测定

氟硅橡胶在四氯化碳溶剂中不完全溶解，可用乙酸丁酯、二乙二醇二甲醚或丙酮为溶剂。

（1）试剂

a．20%的三氯乙酸丙酮溶液 20g三氯乙酸于丙酮中溶解，并稀释至100ml。

b．乙酸汞乙酸溶液 30g乙酸汞溶于乙酸中，配成1000ml乙酸溶液。

c．一氯化碘乙酸溶液 25g一氯化碘（安培瓶封装）溶于400ml乙酸中。

（2）测定方法 称取试样4～5g(称准至0.0001g)于500ml碘量瓶中，加200ml丙酮，放在振荡器上缓缓振荡至胶料溶解，用移液管吸取5ml一氯化碘溶液，并加入5ml三氯乙酸溶液及20ml乙酸汞溶液，塞上瓶塞，用碘化钾溶液封瓶口，在暗处停放1小时左右，随即加20ml 15%的碘化钾溶液，并剧烈摇动使混合均匀，过量碘用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定。近终点时加入5ml淀粉溶液，盖上瓶塞充分摇动，使溶液呈蓝色，当水相与有机相分层后，再继续滴定使蓝色全部消退即为终点。同时做一空白试验。

（3）计算

$$乙烯基含量（质量\%）=\frac{(V_0-V)\cdot c_B\times 27}{G\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}100)$$

式中 V_0——测空白消耗硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

V——测样品消耗硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

27——乙烯基分子量；

G——样品质量，g。

2. 挥发分测定

精确称取试样2g（称准至0.0002g），置于经恒重的ϕ80表面皿上，在100℃/666.61Pa（5mmHg）恒温真空烘箱中烘30分钟，取出放入干燥器，冷却到室温称重，测定至两次质量误差不超过0.002g为止。

挥发分含量按式（1-1-101）计算：

$$x_2=\frac{W_1-W_2}{W_1-W_0}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}101)$$

式中 x_2——挥发分含量，%；

W_0——表面皿质量，g；

W_1——橡胶与表面皿质量，g；

W_2——加热后橡胶与表面皿质量，g。

3. 橡胶在乙酸乙酯中溶解度测定

准确称取0.2～0.3g样品（称准至0.0001g），置于带塞的磨口三角瓶中，加入50ml干燥无水乙酸乙酯，放置24小时，观察橡胶是否全溶。

4. 水抽出物pH值（橡胶酸碱度）测定

为防止生胶降解和控制产品的硫化速度，必须使生胶的水抽出物pH值保持在一定范围内。测定方法如下。

称取约3～5g（称准至0.001g）试样于200ml烧杯中，加100ml蒸馏水，煮沸20分钟，冷却至室温。取出水层，用酸度计测其pH值。空白蒸馏水的pH值应为6.5～7.0。

5. 分子量测定

用乌氏粘度计法。溶剂：乙酸乙酯（分析纯），经无水硫酸镁干燥并精馏后保存。方法同前。

（七）腈硅橡胶

1. 腈基含量测定

腈硅橡胶的耐油性、耐寒性和良好的物理机械性能与该胶中腈烷基含量有关，故橡胶中腈基含量的多寡是评定腈硅橡胶的一项重要指标。

（1）测定方法　称取约0.5g（称准至0.0001g）试样于一小块定量滤纸中，将试样包好后投入500ml凯氏定氮瓶中，依次加入10g硫酸钾、20ml浓硫酸，瓶口接一长颈玻璃漏斗，置于电炉上加热，边加热边用滴管通过漏斗逐滴加入30%过氧化氢溶液，直至烧瓶中溶液成无色。冷却后加入150ml蒸馏水、100ml 40%氢氧化钠溶液和少量毛细管，进行蒸馏，用100ml 2%硼酸溶液作吸收液。当馏出液达到150ml左右即可停止蒸馏。用0.1mol/L盐酸标准溶液滴定蒸出液，以甲基红-亚甲基蓝为混合指示剂，溶液由绿色变为灰紫色即为终点。同时做一空白试验。

（2）计算　腈基含量按式（1-1-102）计算：

$$腈基含量(\%)=\frac{(V-V_0)\cdot c_B\times 0.026}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}102)$$

式中　V——滴定试样消耗盐酸标准液的量，ml；

V_0——滴定空白试验消耗盐酸标准溶液的量，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

0.026——1mol/L盐酸标准溶液1ml相当于腈基（—CN）的克数；

W——试样质量，g。

（3）注意事项　用滴管加过氧化氢时必须沿壁缓慢逐滴加入，以免引起分解热使溶液爆沸，产生强大气流带走橡胶分解后生成物，导致测试结果偏低。

2. 甲基-β-氰乙基含量测定

（1）测定方法　同腈硅橡胶中腈基含量的测定。

（2）计算　如式（1-1-103），

$$甲基\text{-}\beta\text{-}氰乙基(\%)=\frac{(V-V_0)\cdot c_B\times 0.014}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}103)$$

式中　0.014——1mol/L盐酸标准溶液1ml相当于甲基-β-氰乙基的克数。式中各符号表达的物理意义同腈硅橡胶中腈基含量测定。

由含氮的质量百分数换算得腈硅橡胶中甲基-β-腈乙基硅氧链节的百分含量(链节%)：

$$甲基-\beta-腈乙基硅氧链节(\%)=\frac{W_x/14}{W_x/14+\frac{(W-(W_x/14)\times 113)}{74}}=\frac{1}{0.1895/X-0.526} \quad (1\text{-}1\text{-}104)$$

式中 X——含氮量，质量%；

113—— $-\underset{CH_2CH_2CN}{\overset{CH_3}{Si}}-O-$ 链节分子量；

74—— $-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-O-$ 链节分子量。

W_x——腈硅橡胶中腈基的质量百分含量。

二、氟橡胶分析

（一）含氟烯烃共聚物

1. 热分解温度的测定

利用热天平测定。以等速升温过程中样品质量开始损失的温度作为样品的热分解温度。

取样品约50mg置于白金坩埚中，以8℃/min的速度进行等速升温，用铂铑热电偶测定温度，根据温度-失重曲线得到样品开始分解时对应的温度即为样品的分解温度。

2. 热失重测定

将20×20×2mm的生胶试片一块放入恒重的瓷坩埚中称重(准确至1mg)，盖上坩埚盖，移入200±3℃老化箱内，24小时后取出置于干燥器冷至室温(约需30分钟)，称重。每组试样不少于3个，测试结果以算术平均值表示，并按式(1-1-105)计算：

$$热失重(\%)=\frac{W_0-W}{W_0}\times 100 \quad (1\text{-}1\text{-}105)$$

式中 W_0——加热前试片的质量，g；

W——加热后试片的质量，g。

3. 氟含量测定（氧瓶燃烧法）

氟橡胶试样用氧瓶燃烧（如图1-1-24所示）分解后，氟离子被吸收在水吸收液中，将吸收液的pH值调节至3.0左右，用硝酸钍溶液滴定至全部氟离子生成四氟化钍呈沉淀析出，过量的硝酸钍与茜素磺酸钠生成红色络合物，并加入亚甲基蓝使终点由绿色到蓝灰色。

图 1-1-24 氧瓶燃烧法中三角瓶倾斜燃烧试样

（1）试剂制备

a．缓冲溶液 0.1mol/L盐酸204ml和0.2mol/L苯二甲酸氢钾250ml，混合后稀释至1000ml，pH值为3.0。

b．硝酸钍标准溶液 取1.1g硝酸钍〔$Th(NO_3)_4\cdot 4H_2O$〕溶于少量稀硝酸中，移入容量瓶

稀释至1000ml。硝酸钍标准溶液按如下方法标定：分别称取含氟量为1、2、3、4、5mg有机微量基准物——含氟29.98%的三氟甲基苯甲酸于充氧三角瓶中燃烧分解，然后将水溶液稀释至100ml，分别取20ml加入5滴0.1%茜素红-S溶液和4滴0.1%亚甲基蓝乙醇溶液进行滴定。滴定结果以含氟量（mg）对滴定消耗硝酸钍量（ml）作图，应呈一直线。

（2）测定方法　称取10～15mg试样，用无灰滤纸包好（如图1-1-25所示的包法）。滴

图 1-1-25　包样方法示意

加2滴乙二醇使纸包润湿，以10ml水作吸收剂，充氧1分钟后，点燃滤纸尾端进行燃烧。燃烧后充分振摇烧瓶，使分解物吸收完全。用水冲洗瓶塞、瓶壁和铂丝。将吸收液移入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度。从上述100ml容量瓶中吸取20ml溶液于滴定瓶中，加5ml缓冲液，5滴0.1%茜素红溶液和4滴0.5%亚甲基蓝乙醇液，用硝酸钍标准溶液滴定至溶液由绿色变为蓝灰色时为终点。

（3）计算　由所消耗的硝酸钍毫升数从标定作图中找到对应的含氟量毫克数A，按式（1-1-106）计算试样含氟量：

$$\text{氟含量}(\%)=\frac{A\times5\times100}{\text{试样质量}(\text{mg})} \tag{1-1-106}$$

4. 氯含量测定（氧瓶燃烧法）

23型氟橡胶的氯含量可用本法测定。采用氧瓶燃烧法将23型氟橡胶试样分解，经吸收剂吸收后，用硝酸汞滴定，即可计算氯含量。反应式如下：

$$[(CH_2-CF_2)_x(CF_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CF})_y]_n \xrightarrow[\Delta O_2]{\text{分解}} CO_2+H_2O+HF+HCl$$

$$Hg^{2+}+2Cl^-\longrightarrow HgCl_2\downarrow$$

（1）硝酸汞标准溶液配制和标定　称取约3.2g硝酸高汞[$Hg(NO_3)_2\cdot5H_2O$]溶于50ml无氯离子蒸馏水中，加入3ml浓硝酸，用蒸馏水稀释至1000ml，此溶液的pH值为1.5左右。硝酸汞标准溶液按下法进行标定：将基准氯化钠于550℃左右烘至恒重，称取100mg（称准至0.1mg）置于500ml容量瓶中，用蒸馏水配成标准溶液。摇匀后，用移液管吸取溶液5ml，放入250ml三角瓶中。加入50ml乙醇和1滴0.1%溴酚蓝乙醇溶液，以硝酸和氢氧化铵溶液

调节至刚呈亮黄色（pH值为3.2左右）。再加入8滴二苯基卡巴腙（二苯基碳酸二肼）乙醇溶液和1滴亚甲基蓝水溶液后，用待标定的硝酸汞标准溶液滴定至由翠绿色经蓝色到紫红色为终点。用同法作一空白试验。硝酸汞溶液的滴定度按式（1-1-107）计算：

$$T = \frac{W \cdot A}{V - V_1} \qquad (1\text{-}1\text{-}107)$$

式中 T——滴定度，mg/ml；

W——5ml氯化钠溶液中所含氯化钠质量，mg；

A——氯离子在氯化钠中的百分率；

V——标定时硝酸汞标准溶液用量，ml；

V_1——空白试验硝酸汞标准溶液用量，ml。

（2）测定方法 称取约4mg（称准至0.01mg）试样，用定量无灰滤纸包裹后，用氧瓶燃烧法进行分解，以5ml蒸馏水作吸收液。燃烧分解后，静置15分钟，用50ml乙醇冲洗瓶塞及铂丝，加入1滴溴酚蓝乙醇溶液，用氢氧化铵溶液调节溶液至蓝色，再用硝酸溶液调节至亮黄色，并加入8滴二苯基卡巴腙乙醇溶液及1滴亚甲基蓝水溶液。用标准硝酸汞溶液滴定。溶液由翠绿色经灰蓝色至紫红色时即为终点。用同法做空白试验。

（3）计算

$$\text{氯含量}(\%) = \frac{(V - V_1) \cdot T}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}108)$$

式中 T——硝酸汞溶液的滴定度；

V——滴定试样时消耗的硝酸汞标准溶液量，ml；

V_1——滴定空白试验时消耗的硝酸汞标准溶液量；

G——试样质量，mg。

（4）注意事项

a．二苯基卡巴腙指示剂终点的灵敏度与放置时间和温度有关，故二苯基卡巴腙不宜放置时间太长。超过2周，则终点颜色变化不敏锐（近终点时，溶液不是由淡红→红→紫，而是直接出现紫色，则说明指示剂已变质，必须重配）。

b．硝酸汞在所用的酸度下其浓度在1个月内稳定不变。但在室温较高时（超过35℃）变化较大，因而需酌量增加酸度，即在配制硝酸汞溶液时，将浓硝酸增至2.5ml，以防止硝酸汞分解。硝酸汞需放置24小时后标定。

c．化合物中含有氟、磷、硫时不影响测定结果，而金属的卤化物则不宜用此法测定。

5．氟橡胶-26D酯端基含量测定

氟橡胶-26中非离子化的$-CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$基团（以下简称酯基）的含量低，而氟橡胶又具有特殊的化学稳定性，故一般不能用化学分析方法测定氟橡胶中的酯基含量，使用红外光谱法是较适宜的。

（1）仪器及操作条件

a．仪器 Perkin-Elmen 283红外分光光度计

b．操作条件 狭缝7；响应2；扫描时间24分钟；增益在给定范围（20±3%）内。

（2）样品的预处理 为消除聚合物试样中残留游离丙二酸二乙酯的影响，把试样置于

索氏抽提器内用乙醇抽提，然后在真空烘箱93.3～98.7kPa(700～740mmHg)、80℃下干燥8小时以上。

（3）样品制备

a．溶液成膜法　以丙酮和四氢呋喃溶解后在玻璃板上浇铸成约10～20μm厚的膜片。

b．热压成膜法　将经塑炼过的样品置于两铝箔间，放在模具中，在平板热压机中热压（温度为150℃左右），得100～300μm厚的薄膜。

（4）定量吸收峰选择　根据酯和羧酸的特征吸收频率范围以及实验所得的不同酯基含量的氟橡胶-26红外光谱变化的差异，确定1735cm^{-1}为酯羧基$\left(\rangle C=O\right)$的伸缩振动吸收频率。当橡胶分子量为20万时，羧酸基中$\rangle C=O$的伸缩振动吸收频率将移至1705～1710cm^{-1}左右，故选用1735cm^{-1}和1700cm^{-1}为酯、酸端基的分析波数。

（5）绘制工作曲线　以丙二酸二乙酯-苯甲酸为模拟化合物，配制成各种已知浓度的氟仿溶液，用相同厚度（不同厚度亦可）溴化钾密封池测绘红外光谱。根据比耳定律：

$$A_{酯}=a_{酯}\cdot b_{酯}\cdot c_{酯} \tag{1-1-109}$$

$$A_{酸}=a_{酸}\cdot b_{酸}\cdot c_{酸} \tag{1-1-110}$$

$$R=\frac{A_{酯}}{A_{酸}}=\frac{a_{酯}}{a_{酸}}\cdot\frac{b_{酯}}{b_{酸}}\cdot\frac{c_{酯}}{c_{酸}}=K\cdot\frac{c_{酯}}{c_{酸}} \tag{1-1-111}$$

式中　A——吸光度；

a——吸收系数；

b——样品池厚度；

c——试样浓度（质量百分数或克每摩尔百分数）；

K——酯基与羧基在各自分析波数处的吸收系数比。

以$R\left(\frac{A_{酯}}{A_{酸}}\right)$为纵座标，酯W%（质量百分数）或酯mol%（克每摩尔百分数）为横座标作图，即得工作曲线，曲线之斜率即为K值。

（6）定量测定　按上述条件及绘制工作曲线的方法测得不同分子量氟橡胶中酯端基的含量。

（7）计算　根据分析要求和简便起见，以氟橡胶-26D中的$c_{酯}+c_{酸}=1$代入式(1-1-111)，则：

$$c_{酯}=\frac{R}{K+R} \tag{1-1-112}$$

$$c_{酸}=\frac{K}{K+R} \tag{1-1-113}$$

可分别求得酯基和羧基的百分含量。而更方便更迅速的方法是直接从工作曲线上读得酯的含量。

（8）注意事项

a．此法相对偏差小于±2.4%。

b．由实验可知，溶液法制样对光谱吸收常会产生溶剂吸收干扰，故应采用热压法制

样。

（二）羟基亚硝基氟橡胶

1．γ-亚硝基氟丁酸含量测定

羟基亚硝基氟橡胶的特性粘数较大，混炼时较困难，羧基含量较高，混炼易粘辊，不易薄通，会影响制品的物理性能，故要控制其生胶中的γ-亚硝基氟丁酸的含量。

（1）测定方法　试样先用乙醚回流抽提（每隔2～3小时换新的乙醚），直至抽提后的乙醚与原乙醚的pH值一样为止。将抽提过的试样放入50℃真空烘箱中烘2小时。然后称取试样0.3g（称准至0.0001g）于250ml碘量瓶中，加50ml三氟三氯乙烷（简称F113，应蒸馏提纯，收集47～49℃的馏分）与异丙醇混合溶剂（容积比为95:5），塞紧塞子，在40℃水浴中温热，待试样完全溶解后，以甲酚红（1%的甲醇溶液）为指示剂，用0.01mol/L氢氧化钾-异丙醇溶液滴定到黄色退去，蓝紫色不立即消失为终点。同时以1%酚酞酒精溶液为指示剂，用基准邻苯二甲酸氢钾标定出氢氧化钾的浓度，并作一空白试验。

（2）按式（1-1-114）计算γ-亚硝基氟丁酸含量：

$$\gamma\text{-亚硝基氟丁酸含量}(\%)=\frac{(V_1-V)\cdot c_B\times 0.225}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}114)$$

式中　V_1——滴定试样氢氧化钾标准溶液用量，ml；

V——空白试验氢氧化钾标准溶液用量，ml；

G——试样质量，g；

c_B——氢氧化钾溶液的浓度，mol/L；

0.225——1mol/L氢氧化钾标准溶液1ml相当于γ-亚硝基氟丁酸的克数。

（3）注意事项　本测定必须要使试样溶解完全，否则结果偏低。一般用三氟三氯乙烷回流6小时后即可使试样溶解完全。如试样内含有凝胶，则不能按此法进行测定。

2．热分解温度测定（热天平法）

本测定可在感量为0.1mg的自动记录热天平上进行。测定方法如下。

称取约20mg经后处理的生胶试样，用热天平法测热分解温度。升温速度为5℃/min，介质为空气。根据温度对试样失重作的图，求出试样的分解温度，羧基亚硝基氟橡胶的热分解温度≥270℃。

三、聚氨酯橡胶分析

（一）预聚体（多元醇与异氰酸酯反应物）的分析

1．预聚体中异氰酸酯测定

（1）原理　将一定浓度的二正丁胺加到预聚体中，—NCO基团很快和二正丁胺反应，过剩的二正丁胺用盐酸标准溶液滴定。反应式如下：

$$OCNRNCO\cdots R' \quad OCNRNCO+2(C_4H_9)_2NH\longrightarrow$$
$$(C_4H_9)_2NCONHRNCO\cdots R'\longrightarrow OCNRNHCON(C_4H_9)_2$$

（2）溶液配制

a．甲苯-二正丁胺溶液　将新蒸馏的二正丁胺260ml溶解于1000ml分析纯甲苯中，贮于棕色瓶中。

b．溴甲酚绿指示剂　将0.1g溴甲酚绿和1.5ml0.1mol/L的NaOH溶液一并溶于100ml异丙醇中。

（3）测定方法　若—NCO含量为5%，则应取3±0.5g试样于250ml锥形瓶中，精确移取10ml已配制好的甲苯-二正丁胺溶液，于水浴上温热，摇动溶解后，静置20～30分钟，边摇动边加入70ml异丙醇或乙醇，数滴溴甲酚氯指示剂，用0.5mol/L盐酸标准溶液滴至由蓝色变为黄色，15秒内不消失为终点。同时做一空白试验。

（4）计算

$$-\mathrm{NCO}(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.04202}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}115)$$

式中　V_1——滴定空白试验消耗盐酸标准溶液量，ml；

V_2——滴定样品消耗盐酸标准溶液量，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

0.04202——1mol/L盐酸标准溶液1ml相当于异腈酸酯基的克数。

（5）注意事项

a．使用二正丁胺法测定预聚体中异氰酸酯含量时，样品溶于不超过70℃的三氯化苯中，滴定前在溶液中加入一些甲醇，有利于组分溶解和观察终点。

b．六氢吡啶能代替二正丁胺来分析预聚体中异氰酸酯含量，滴定前加100ml左右乙醇。

2．气相色谱法测定预聚体中游离异氰酸酯（TDI）

预聚体中游离异氰酸酯在其分解温度下，在气相色谱仪的气化室里气化，然后在涂有SE-30（甲基硅酮）的柱里分离，绘出色谱图进行测定。

加一定量甲苯二异氰酸酯到已称有约4.5g预聚体的小瓶中，这是含乎条件的标准样，另一个标准样不加甲苯二异氰酸酯。每个标准样中加0.5g三氯化苯作为内标物，再加10ml无水乙酸乙酯。分析样品时用10ml无水乙酸乙酯稀释。色谱条件为：火焰离子型检测器；氮气通过柱子的流速为27.5ml/min；色谱柱为长30.5m、直径0.32cm的钢管，内涂有2.5%硅橡胶的SE-30溶液，柱温125℃；气化室温度160℃；燃烧混合气氢20.5ml/min、空气270ml/min。

在测定时注入1μl标准样和分析样于色谱仪中。由每个色谱图中测量三氯化苯的峰高和甲苯二异氰酸酯的面积。在两个标准样中，所要计算的甲苯二异氰酸酯的峰面积为：加已知量甲苯二异氰酸酯的峰面积减去没有加甲苯二异氰酸酯的峰面积。

甲苯二异氰酸酯的峰面积对三氯化苯的峰高比由式（1-1-116）得到：

$$\frac{\text{TDI峰面积}}{\text{三氯化苯峰高}}$$

$$=\frac{\text{TDI峰面积}\cdot\text{TDI峰的衰减}\cdot\text{三氯化苯量(g)}\times 9}{\text{三氯化苯峰高}\cdot\text{三氯化苯衰减}\cdot[\text{TDI含量(g)}+\text{TDI加入量(g)}]} \qquad (1\text{-}1\text{-}116)$$

从色谱图（如图1-1-26所示）和计算公式中测得TDI的百分含量。

（二）聚氨酯弹性体的分析

聚氨酯弹性体的分析，对研究结构和性能的关系和鉴定未知物都是很重要的。

1．聚氨酯弹性体中游离异氰酸酯的测定

（1）光度法　将样品溶解于二甲基甲酰胺溶剂中，在减压下将溶剂和异氰酸酯一起蒸出，再加入亚硝酸钠-溶纤剂与之形成有色络合物，然后测定溶液的吸光度。此方法测定TDI的误差为0.2%。

（2）二正丁胺法

a．试剂　二正丁胺-二氧六环溶液：将145g经严格脱水新蒸馏的二正丁胺溶于1000ml无水二氧六环中，摇匀封口备用。

b．测定方法　精确称取剪碎的胶样1g（称准至0.0001g）左右于干燥的150～200ml酰化瓶中，准确移入10ml二正丁胺和二氧六环混合液以及10ml脱水四氢呋喃，装上冷凝管，在100℃左右的油浴中恒温溶解。待胶料完全溶解后，取出迅速冷却，以冲洗方式从冷凝管上端加入20ml未经脱水的四氢呋喃，静置20分钟，待冲洗液流下去后，加入5滴溴甲酚绿指示剂，以1mol/L盐酸标准溶液滴定至由蓝转变成黄色为终点。同时做一空白试验。

异氰酸根的含量x（%）按式（1-1-117）计算：

$$x=\frac{(V_0-V)\cdot c_B\times 42/1000}{G}\times 100 \quad (1\text{-}1\text{-}117)$$

图 1-1-26　预聚物中游离TDI色谱分析图谱

式中　V_0——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V——测定试样消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

注意事项：异氰酸根含量大时，取样量减少。应保证二正丁胺加入量为理论加入量200%以上。

2．凝胶含量测定

称取剪碎的胶样0.5g（称准至0.001g），用事先经乙酸乙酯抽提后恒重的60×60mm、60目的铜网包好，放入索氏抽提器中，加乙酸乙酯溶剂并抽提10小时左右，取出，在40±2℃烘箱中烘干称重。再移入抽提器中抽提，烘干，称重，直至恒重。

凝胶含量按式（1-1-118）计算：

$$x=\frac{W_2-W_1}{W}\times 100 \quad (1\text{-}1\text{-}118)$$

式中　x——凝胶含量，%；

W——样品质量，g；

W_1——铜网质量，g；

W_2——抽提后剩余物与铜网质量，g。

3．酸值测定

（1）聚醚型聚氨酯橡胶　称取试样1～2g（准确至0.0001g），加50～100ml苯与乙醇（容积比1:1）混合液（亦可加苯:异丙醇:甲醇为1:1:1混合液），摇动至全部溶解（必要时可微热），加5～10滴酚酞指示剂，用0.1mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液在30℃以下滴定至微红色，至少保持15秒不退色为终点。同时做空白试验。

酸值按式（1-1-119）计算：

$$酸值(mg氢氧化钾/g)=\frac{(V_1-V)\cdot c_B\times 56.1}{G} \quad (1\text{-}1\text{-}119)$$

式中 V_1——滴定试样氢氧化钾标准溶液用量，ml；

V——空白试验氢氧化钾标准溶液用量，ml；

c_B——氢氧化钾标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

56.1——氢氧化钾分子量。

（2）聚酯型聚氨酯橡胶　称取约3g（准确至0.0001g）试样于10～20ml吡啶中，以0.2mol/L的氢氧化钾溶液滴定，以酚酞作指示剂，滴定至微红色。同时做空白试验。

酸值计算同聚醚型聚氨酯橡胶。

4．羟值测定

（1）聚醚型聚氨酯橡胶　邻苯二甲酸酐吡啶溶液能与试样中的羟基进行酰化反应，过量的邻苯二甲酸酐可用氢氧化钾标准溶液滴定。反应式如下：

本法只适用于聚醚型聚氨酯橡胶。

a．溶液配制　称取70g邻苯二甲酸酐于500ml吡啶中摇匀，直至全部溶解，密闭好静置过夜，如果溶液变色，应弃去重新配制。

b．测定方法　称取2～3g（准确至0.0001g）试样于250ml三角瓶中，用移液管加入25ml苯酐吡啶溶液，摇匀，装上冷凝管在115±2℃加热酰化1小时，冷却至室温。自冷凝管上部加入50ml吡啶，然后加入酚酞指示剂5～10滴，以0.5mol/L氢氧化钾标准溶液滴定至微红色为终点。同时做一空白试验。

c．计算　羟值按式（1-1-120）计算：

$$羟值(mg氢氧化钾/g)=\frac{(V_1-V)\cdot c_B\times 56.1}{G} \quad (1\text{-}1\text{-}120)$$

式中 V_1——滴定试样氢氧化钾标准溶液用量，ml；

V——空白试验氢氧化钾标准溶液用量，ml；

c_B——氢氧化钾标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

56.1——氢氧化钾分子量。

d．注意事项　聚醚型聚氨酯的取样量与羟值大小有关，可参考下列数据来称样：

羟值，mg氢氧化钾/g	取样品量，g	羟值，mg氢氧化钾/g	取样品量，g
390	1.1	165	2.7
210	2.1	45	7.0

（2）聚酯型聚氨酯橡胶　取一定量（过量）的乙酸酐在乙酸乙酯和高氯酸的存在下，与试样作用反应完全，用水分解剩余的酸酐，以标准氢氧化钾溶液滴定，生成乙酸。同时做一空白试验。反应式如下：

$$CH_3COOH + KOH \longrightarrow CH_3COOK + H_2O$$

本法只适用于聚酯型聚氨酯橡胶。

a．1mol/L酰化剂配制　取300ml乙酸乙酯于500ml棕色试剂瓶中，加入4 g（2.35ml）72%高氯酸和8ml（准确至0.01ml）乙酸酐，在室温下至少静置30分钟，冷却到5℃，加入42ml经冷却到5℃的乙酸酐并在5℃保持1小时，然后使其回升到室温，溶液可能会稍呈黄色，在室温保存时至少在2星期内仍可使用（但放置时间过长，颜色增深呈橙色时会影响观察终点）。

b．测定方法　称取约3 g（准确至0.0001 g）试样于250ml三角瓶中，精确加入5ml 1mol/L酰化剂，摇动使试样溶解均匀进行酰化，在室温至少静置15分钟使酰化完全，加入2ml蒸馏水振荡，然后加入10ml 3:1 吡啶水溶液，静置15分钟，加入10滴酚酞指示剂，用0.3mol/L的氢氧化钾标准溶液滴定到微红色为终点。同时做一空白试验。

c．计算　羟值计算同聚醚型聚氨酯橡胶。

四、聚硫橡胶分析

（一）半固态聚硫橡胶分析

此分析方法用于二氯乙基缩甲醛与多硫化钠反应而制得的产品。

1．游离硫含量测定（极谱法）

（1）原理　游离硫在弱酸性介质中，在滴汞阳极上还原成负硫离子：

$$S^0 + 2e \xrightarrow{(H^+)} S^{2-}$$

生成的负硫离子能和正氢离子结合生成硫化氢，也能和汞反应生成硫化汞。测定时pH值5.5，半波电位$E_{1/2}=0.52$。

（2）仪器　笔录式极谱仪；玻璃电解池；恒温器一套。

（3）溶液配制

a．0.02mol/L硫标准溶液　称160.0mg硫黄溶于50ml吡啶中，稀释至500ml（绘制含量-波高标准曲线用）。

b．8.0mg/ml硫溶液　精确称取0.4000 g硫黄，溶于少量吡啶中，并稀释至50ml，摇

匀备用。

c．0.16g/ml的样品溶液　称取8g样品溶于少量吡啶中，稀释至50ml，充分摇匀——溶液（Ⅰ）。

d．硫-样品混合溶液（绘制标准曲线用）在4个50ml容量瓶中分别加入1.0、2.0、3.0、4.0ml浓度为8.0mg/ml的硫溶液，再分别加入8g样品的吡啶溶液，用吡啶稀释至50ml，充分摇匀——溶液（Ⅱ）。

e．底液　吡啶:甲醇:苯:盐酸=1:1:2:0.22（容积比）的混合溶液。

（4）测定方法　先将样品溶液（Ⅰ）和各个硫-样品混合溶液（Ⅱ）组成待测溶液。将电解池用1:1硝酸溶液清洗，再用水洗吹干。加入底液14ml和1ml待测溶液，混合均匀，通氮气除氧（氮气需要经过高锰酸钾→焦性没食子酸→0.5mol/L硫酸→水→苯→底液→硅胶或者通过焦性没食子酸→分子筛洗涤、干燥）。用流量计控制一定流速，通氮20分钟，极谱仪灵敏度为40μA，汞滴速度为2.5～2.7s/滴进行测定，再通氮气5分钟进行测定。第二次得到的波形较前一次好。

（5）计算　将标准硫溶液用吡啶适当稀释得5～6个已知含量标准硫溶液进行测定。作含量-波高标准曲线。用样品溶液和硫的混合溶液作波高-已知硫含量曲线，由此曲线的截距波高通过标准曲线求得样品中游离硫含量。

（6）注意事项

a．底液中氧必须除尽。

b．盐桥使用须特别仔细，因琼脂能溶于底液中，故需定时更换。用毕先在吡啶中浸泡，再放入饱和氯化钾液中。每做一次测定后，盐桥也须浸在吡啶中，做下一次测定时，取出擦干方可进行测定。

c．配制的样品吡啶溶液不能放置太久，否则被空气氧化生成干扰硫测定的物质。

d．须保持底液和毛细管工作规程不变。

2．聚硫橡胶平均分子量测定

聚硫橡胶分子末端为硫醇基（—SH），能与碘发生化学反应，过剩碘用硫代硫酸钠滴定。反应式如下：

$$HS—R—SH + I_2 \longrightarrow S—R—S + 2HI$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

（1）测定方法　称取约1g（准确至0.0001g）试样于250ml碘量瓶中，加入25ml三氯甲烷，摇匀溶解。加入1:2（体积比）冰醋酸与水配成的溶液5ml，在用力摇动下逐滴滴入$c(1/2I_2)=0.1mol/L$标准碘溶液。当溶液从乳白色转为红色后，迅速加入20ml过量的标准碘溶液，摇匀后盖上磨口瓶塞，用水封住瓶口，置于暗处约10分钟。以0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴至黄色后，加入2ml 0.5%淀粉指示剂，再继续滴至蓝色消灭，并在30秒钟内不再显蓝色为止。

（2）计算　平均分子量（$\overline{M}$）按式（1-1-121）计算：

$$\overline{M} = \frac{Z}{N_c} = \frac{2000G}{c_{B_1}V_1 - 2c_{B_2}V_2} \qquad (1\text{-}1\text{-}121)$$

式中　z——每个分子链上的硫醇基数（为2）；

N_c——1g试样所含硫醇端基的摩尔数；

c_{B_1}——碘标准溶液的浓度，mol/L；

c_{S_2}——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——加入碘标准溶液的量，ml；

V_2——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的量，ml；

G——试样质量，g。

3. pH值测定

称取约30 g（准确至0.2 g）均匀试样于已知重量的250ml三角瓶中，加入30ml蒸馏水（pH值在6.5～7.0范围内），塞上胶塞。胶塞中间插一根直径约7mm、长440mm并在距下端70mm处有一小孔的玻璃管，将开有小孔的一端插入液面，可以用作搅拌和冷凝水蒸汽。然后，将此三角瓶放在80±2℃的水浴上加热30分钟，每隔5分钟搅拌一次，取出三角瓶，将提取液用定性滤纸过滤，冷却至室温，用酸度计测其pH值。

4. 水分测定（丁斯达尔水分测定法）

丁斯达尔水分测定器装置见图1-1-27所示。

（1）测定方法　用粗天平称取50 g（准确到1 g）试样于烧瓶中，加入甲苯150ml，摇匀溶解，装好仪器，用沙浴加热。以每分钟2～3滴速度回流40分钟后，用少量甲苯冲洗冷凝器一次，然后再回流20分钟。将烧瓶从沙浴中取出，冷至室温。读取接受器内水分容积，如接受器中溶剂呈混浊时，放入热水中20～30分钟，待其澄清，然后读数。同时做空白试验。

（2）计算　水分按式（1-1-122）计算，平行误差当水分小于0.1%时为0.04%。

$$水分(\%)=\frac{(V_1-V)\cdot D_t\times 100}{G}\quad(1\text{-}1\text{-}122)$$

式中　V_1——测试样时水分接受器中水的体积，ml；

V——空白试验时水分接受器中水的体积，ml；

D_t——室温t时水的密度，g/cm³；

G——试样质量，g。

（3）注意事项

a．蒸馏水分时，必须严格控制回流速度。

b．蒸馏后，应完全冷至室温后方可读数。

图 1-1-27　水分测定装置

1—烧瓶；2—冷凝器；3—收样器

5. 机械杂质测定

试样溶解在甲苯（或苯）中，利用离心分离法，测出机械杂质含量。

（1）测定方法　称取约2 g（准确至0.0001 g）均匀试样，放入已知质量的离心试管（直径18mm、长110mm）中，加入苯20ml，用玻璃棒搅拌，使其溶解为约10%的溶液，在离心机（3200r/min）上离心约10分钟，而后用滴管将离心管中上层清液移出，用苯洗涤离心管并按上法再离心二次。将试管放入110℃烘箱内烘1.5小时，取出，在干燥器中冷却30分钟后，称量。

（2）计算　机械杂质按式（1-1-123）计算：

$$机械杂质(\%)=\frac{A-B}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}123)$$

式中 A——杂质与离心试管质量，g；

B——离心试管质量，g；

G——试样质量，g。

6．密度测定

（1）测定方法 将蒸馏水冷至17℃，注满于干燥的已知质量的比重瓶中，并在20±1℃的恒温水槽中保温30分钟，取出用滤纸擦干，并迅速称量其质量（A），两次称量差不应超过0.0005 g。

将试样在40～60℃下预热，使其易于流动，并成丝状注入已知质量的比重瓶中。用粗天平称取试样3 g左右，冷至室温，再准确称至0.0001 g（如试样中有气泡，可放入真空干燥器中减压除去气泡）。然后加蒸馏水注满比重瓶，放入20±1℃恒温水槽中，保温30分钟，取出用滤纸擦干，迅速称重（B），两次称量差不应超过0.0002 g。

（2）计算 密度按式（1-1-124）计算：

$$D_{20}^{20}=\frac{G}{G+A-B}\cdot d \qquad (1\text{-}1\text{-}124)$$

式中 D_{20}^{20}——试样密度，g/cm³；

G——试样质量，g；

A——比重瓶和蒸馏水质量，g；

B——试样、比重瓶和蒸馏水质量，g；

d——水在20℃时的密度。

7．铁含量测定

三价铁离子与硫氰酸根离子作用，生成红色溶液，采用光电比色法进行测定。反应式如下：

$$Fe^{3+}+3CNS^{-}\longrightarrow Fe(CNS)_3\ (红色络合物)$$

（1）测定方法 称取约3 g（准确至0.0001 g）均匀试样于已恒重的瓷坩埚内灼烧，灼烧恒重后加入浓硝酸2滴和1:1盐酸溶液10ml，使灰分残渣全部溶解。将此溶液移到100ml烧杯中，用水洗涤坩埚3次，每次用约10ml水，将洗涤液倒入烧杯中，在电炉上缓慢加热使溶液蒸发至干。冷却至室温，将溶液转入500ml容量瓶中，加入20ml 1:3硫酸溶液，再加入30%硫氰酸铵溶液20ml，用水稀释至刻度，摇匀后倒入干燥比色槽中，用光电比色计进行比色。

（2）配制铁标准溶液及绘制标准曲线 用硫酸铁铵（A. R.）配成500ml中含铁分别为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8mg的溶液，在配制同时应加入与试样测试时相同浓度和体积的硫酸和硫氰酸铵，然后分别进行比色。绘制光密度-铁含量的标准曲线。

铁含量按式（1-1-125）计算：

$$铁含量(\%)=\frac{A}{G\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}125)$$

式中 A——铁的质量，mg；

G——试样质量，g。

（3）注意事项

a．使用的试剂必须不含铁，如含铁，应按同样方法做空白试验，求出含铁量，在试样测试中减去。

b．比色溶液应迅速进行测定，不应放置过长，避免颜色消退。

8．硫含量测定（络合滴定法）

将试样用硝酸-高氯酸分解，以Pb^{2+}沉淀试样中的SO_4^{2-}，经过滤后，用乙二胺四乙酸二钠盐溶液溶解$PbSO_4$沉淀，在pH值为6的缓冲溶液中以二甲苯酚橙为指示剂，用硝酸铅标准溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠盐溶液，计算出含硫量。

（1）测定方法　称取约0.1 g（称准至0.0001 g）试样于250ml三角瓶中，加2ml $c[Cu(NO_3)_2]=1mol/L$硝酸铜、50ml浓硝酸和20ml高氯酸。用电炉加热，使溶液由棕黑色变为蓝色，再蒸发到最小体积。冷却后加20ml水，将溶液转移到250ml烧杯中，用浓氨水（或1∶1稀释的氨水）中和至浑浊，滴入1∶1稀硝酸使澄清为止。加热近沸，加入$c[Pb(NO_3)_2]=1mol/L$硝酸铅溶液5ml，充分搅拌，立即生成白色硫酸铅沉淀，然后加入占试液体积三分之一的乙醇，使沉淀粒子增大；再加热近沸，待沉淀完全，进行过滤。用30%乙醇洗涤滤纸至无色及无Pb^{2+}、Cu^{2+}等金属离子（用6ml冰醋酸、136 g乙酸铵，加蒸馏水配成pH值为6的缓冲液。取10ml加入4滴二甲苯酚橙指示剂配成的试液鉴定，如洗液滴入试液中，试液由亮黄色变红，则证明已洗净。但此法灵敏度较高，一般用约200ml洗涤液分次洗涤即可）。然后将沉淀滤纸放回原烧杯中，用移液管移入25ml 0.05mol/L的乙二胺四乙酸二钠盐溶液使沉淀溶解，再加5ml乙酸-乙酸铵缓冲液使pH值在6以下，加50ml蒸馏水，微微加热，此时硫酸铅沉淀被乙二胺四乙酸二钠盐充分络合，加入4滴二甲苯酚橙指示剂，试液即成亮黄色（如呈红色表示乙二胺四乙酸二钠盐不足），用$[c(Pb(NO_3)_2]=0.05mol$硝酸铅标准溶液滴定至试液由亮黄色变为紫红色为终点。同时做一空白试验。

（2）计算　硫含量按式（1-1-126）计算：

$$硫含量(\%)=\frac{(V_1-V)\cdot c_B\times 0.03207}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}126)$$

式中　V_1——滴定试样硝酸铅标准溶液用量，ml；

V——空白试验硝酸铅标准溶液用量，ml；

c_B——硝酸铅标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.03207——1mol/L，硝酸铅标准溶液1ml相当于硫的克数。

（二）液态聚硫橡胶分析

此分析方法用于由高分子量缩聚产物的水分散体，经部分裂解而制得的产品。其平均分子量、水分、pH值、游离硫和总硫量的测定，与半固态聚硫橡胶相同。

1．粘度测定

将样品装入恩格拉粘度计的内锅，使液面正好淹没锅内的三个尖顶，并调节好水平位置。在25℃下测定试样的流过时间，连续测三次，流过时间的偏差不超过0.3秒，取三者的平均值，用同样方法求出水的流过时间。计算式（1-1-127）如下：

$$E=\frac{t_1}{t_0} \qquad (1\text{-}1\text{-}127)$$

式中　E——恩格拉条件度；

t_1——样品流过时间，s；

t_0——水流过时间，s。

查表求得运动粘度（m^2/s），将其乘以该样品在同一温度时的密度，即得该样品的绝对粘度●。

2. 杂质测定

称取1.8～2.0 g样品，直接放入已知质量的离心试管中，加入苯18ml，用玻璃棒搅拌使溶解成浓度约为10%（质量：体积）。然后将试管安装于离心机上进行离心，离心机速度为3200r/min，10分钟后停止。用吸液管将离心管中上层澄清液移出，再加苯于离心试管中，洗涤试管，按上述条件重复进行离心。用苯洗涤数次，将试管放入110℃烘箱内烘1.5小时，取出在干燥器中冷却30分钟，进行称重，机械杂质含量按式（1-1-128）计算：

$$X=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}128)$$

式中 X——机械杂质含量，%；

G_1——盛有杂质的离心管质量，g；

G_2——空离心试管质量，g；

G——样品质量，g。

（三）固态聚硫橡胶分析

此分析方法用于二氯乙基缩甲醛与多硫化钠反应制成的带硫醇端基的聚硫橡胶。其中平均分子量、水分、pH值、游离硫以及总硫量的测定与半固态聚硫橡胶相同。粘度和杂质的测定与液态聚硫橡胶相同。

五、氯磺化聚乙烯橡胶分析

（一）挥发分测定

在水分快速测定器试样盘中称取10 g（称准至0.001 g）经剪细的样品，将电压调节至140V，开启电测，烘40分钟，读取仪器读数屏上挥发物的百分含量。若试样出现轻微焦烧现象，对结果无影响。

（二）铁含量测定

1. 试剂

铁标准溶液A：称取0.4317 g硫酸高铁铵置于100ml烧杯中，加50ml蒸馏水，1.5ml硫酸溶解，移入500ml容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液含铁为0.1mg/ml。

铁标准溶液B：取溶液A 20ml，用水稀释至100ml，此溶液含铁为0.02mg/ml。溶液B每周配制一次。

2. 测定方法（氧瓶燃烧法）

称样70～80mg（称准至0.1mg）；以20ml 15%过氧化氢作为吸收液。样品在氧气瓶内完全燃烧后，放置1小时，移入50ml有塞的比色管中，加1ml 1:1盐酸和1ml硫氰化钾，显色。用蒸馏水稀释至50ml。

在另一同样比色管中，加少量水和1ml容积比为1:1盐酸、1ml硫氰化钾溶液，用水稀释至近50ml，用滴定管逐渐滴入铁标准溶液B至两比色管颜色一致。

● 运动粘度与恩氏（条件）粘度换算表见GB 265-83或橡胶原材料技术条件汇编。

铁含量按式（1-1-129）计算：

$$x=\frac{T\cdot V\times 100}{G\times 1000} \qquad (1\text{-}1\text{-}129)$$

式中 x——铁含量，%；

T——铁标准溶液的滴定度，mg/ml；

V——消耗铁标准溶液的体积，ml；

G——样品质量，g。

（三）氯含量测定（氧瓶燃烧法）

原理、测定方法和计算同氯丁橡胶的氯含量测定。

（四）硫含量测定（氧瓶燃烧法）

称量：20～30mg样品；吸收液为10ml 15%过氧化氢溶液。样品充分燃烧吸收后，将溶液煮沸蒸发至约3～4ml，冷却，沿瓶壁加20ml无水乙醇、2滴0.2%钍试剂〔2(2-羟基-3，6-二磺酸-1-萘偶氮）苯砷酸〕水溶液。此时溶液为淡黄色。用$c(BaCl_2)=0.02mol/L$氯化钡标准溶液滴定，溶液由淡黄色转为橙色，最后变成樱红色为终点。硫含量按式（1-1-130）计算：

$$\text{硫含量}(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 32.06}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}130)$$

式中 V——滴定试样氯化钡标准溶液用量，ml；

c_B——氯化钡标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

32.06——1mol/L氯化钡标准溶液1ml相当于硫的毫克数。

六、丙烯酸酯橡胶分析

（一）丙烯酸酯含量测定

1. 方法原理

采用二溴化吡啶硫酸溴化法，反应式如下：

2. 试剂

0.06mol/L(0.12N)二溴化吡啶硫酸（PSDB）溶液的配制：在三只250ml锥形瓶中各加40ml冰醋酸，第一只瓶中加148±0.2g吡啶，第二只瓶中加60±0.2g(98%）浓硫酸，将此二瓶溶液冷却至室温混合。在第三只瓶中加19.2±0.2g溴，最后将三瓶溶液倒在一起，用冰醋酸稀至2000ml。将所得溶液贮藏在棕色瓶中备用。

3. 测定方法

按橡胶单体分子量大小试样用量不同，如下范围可供参考：

单体分子量	试样用量，ml	单体分子量	试样用量，ml
≤99	1.0	201～250	1.8～2.2
100～135	1.2～1.5	>250	2.5
136～200	1.5～1.8		

试样贮备液制备：在50ml容量瓶中加约20ml冰醋酸，将容量瓶口壁处擦干，塞住称量。用吸液管小心加入上表推荐量的试样，塞住瓶口，重新称量，用冰醋酸稀释至刻度。

在500ml碘量瓶中，用移液管加入50ml PSDB试剂，立即用吸液管吸取10ml试样贮备液，迅速加入50ml乙酸汞溶液，立即塞住瓶口，置于暗箱中，经过20分钟（准确）后从暗箱中取出，迅速地用50ml碘化钾溶液充满碘瓶槽，让碘化钾溶液通过松开的瓶塞进入瓶中，将塞子塞紧，摇30分钟，加100ml蒸馏水，用0.05mol/L硫代硫酸钠溶液滴定，在接近终点时加入0.5%淀粉指示剂2ml，再继续滴定至蓝色消灭，并在30秒内不再呈现蓝色为终点。同时做一空白试验。

用式（1-1-131）计算丙烯酸含量：

$$丙烯酸酯含量(\%)=\frac{(b-a)\cdot c_B\cdot V_M}{W\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}131)$$

式中 b——滴定空白试验消耗硫代硫酸钠量，ml；

a——滴定试样时消耗硫代硫酸钠量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

W——样品质量，g；

V_M——丙烯酸酯分子量。

4．注意事项

（1）温度应在15～25℃中较好。

（2）要求吡啶、乙酸纯度较高，否则影响正确度。

（二）游离酸含量测定

用量筒取50ml无水甲醇倒入250ml锥形瓶中，以酚酞为指示剂，用0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液滴定至微粉红色出现为止。再量取50ml试样加入上述锥形瓶中，继续用0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液滴至微粉红色为终点。游离丙烯酸含量及酸值按式（1-1-132）和式(1-1-133)计算：

$$游离丙烯酸含量（质量\%）=\frac{A\times 0.1\times 7.21}{50\times \rho} \qquad (1\text{-}1\text{-}132)$$

$$酸值=\frac{A\times 0.1\times 56.01}{50\times \rho} \qquad (1\text{-}1\text{-}133)$$

式中 A——滴定样品消耗氢氧化钾乙醇溶液量，ml；

ρ——试样相对密度。

（三）皂化值测定

准确称取0.5～3.0g试样于250ml锥形瓶中，加50ml 0.5mol/L氢氧化钾乙醇溶液，装上回流冷凝管，缓缓加热，沸腾约1小时。皂化结束，冷至室温，以酚酞为指示剂，用0.5

mol/L盐酸标准溶液滴定至粉红色消失为止。同时做空白试验。皂化值按式(1-1-134)计算：

$$皂化值=\frac{(A-B)\cdot c_B\times 56.05}{W} \quad (1\text{-}1\text{-}134)$$

式中 A——滴定空白试验消耗盐酸标准溶液量，ml；

B——滴定试样时消耗盐酸标准溶液量，ml；

W——样品质量，g；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

56.05——氢氧化钾分子量。

（四）全酯分含量测定

酯值为皂化值减去酸值：

$$全酯分(\%)=\frac{酯值}{理论酯值}\times 100$$

（五）聚合度测定

聚丙烯酸甲酯和聚丙烯酸乙酯聚合物在丙酮溶液中的极限粘度与其聚合度之关系按下面粘度公式表示。

1. 聚丙烯酸甲酯

聚丙烯酸甲酯聚合度(ρ)与特性粘数$[\eta]$的关系，以式(1-1-135)表示：

$$[\eta]_{丙酮}=1.49\times 10^{-3}\times \rho^{0.52} \quad (30℃) \quad (1\text{-}1\text{-}135)$$

式中 ρ——约4×10^3～50×10^3。

2. 聚丙烯酸乙酯

以未经分级、平均聚合度为592～8000的聚丙烯酸乙酯的试样，在丙酮中测定的粘度和聚合度ρ的关系以式(1-1-136)计算：

$$[\eta]_{丙酮}=5.33\times 10^{-3}\times \rho^{0.66} \quad (30℃) \quad (1\text{-}1\text{-}136)$$

式中 ρ——约592～8000。

七、氯醚橡胶分析

（一）粘度测定

采用乌氏粘度计法(同本章本节硅橡胶分析的苯基硅橡胶分子量测定)。溶剂为溶有防老剂264的环已酮。

（二）水分测定

采用丁斯达尔水分测定法(同聚硫橡胶的水分测定法)。

（三）氯含量测定（氧瓶燃烧法）

称取胶样0.02g(准确至0.0001g)，用15ml 20%氢氧化钠溶液和4滴30%过氧化氢为吸收剂。试样在氧气瓶内燃烧完毕后，放置20分钟待吸收完全。将吸收液煮沸使体积缩小到10ml左右，冷却，加2ml硝酸、15ml 0.05mol/L硝酸银标准溶液、1ml硫酸高铁铵指示剂，以$c(NH_4SCN)=0.05$mol/L硫氰酸铵标准溶液滴至微红色为止。同时做空白试验。氯含量按式(1-1-137)计算：

$$氯含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.03546}{W}\times 100 \quad (1\text{-}1\text{-}137)$$

式中 V_1——滴定空白试验时消耗硫氰酸铵标准溶液体积，ml；

V_2——滴定样品试验时消耗硫氰酸铵标准溶液体积，ml；

c_B——硫氰酸铵标准溶液浓度，mol/L；

W——样品质量，g；

0.03546——1mol/L硫氰酸铵标准溶液1ml相当于氯的克数。

第五节　再生胶分析方法[35～37]

再生胶是以废旧橡胶制品为原料，经加工而获得的具有一定生胶性能的弹性材料。代替部分生胶掺入橡胶制品中能改善工艺性能，易于混炼与成型，降低内部生热避免焦烧以及收缩率低等特点。我国以水油法为主的再生胶产量约占生胶年耗量的20%左右。再生胶的分析测定项目，部颁标准规定有五项，但在科研工作中也经常进行其它项目的测定如游离硫、橡胶烃等。关于废旧原料的胶型鉴定可采取燃烧法或热解法以及汽相色谱法，分别参照本篇第三章第一节硫化橡胶的鉴定与测定及第二篇第二章第一节汽相色谱法进行。目前，在建筑业得到推广应用的再生胶防水涂料，其检验项目包括有总固形物、粘度、酸碱度、粒径等项，均为专业暂行标准。

近年来，由于废旧橡胶制品经粉碎后制得的精细胶粉能在橡胶制品直接掺用，以及开辟了废旧橡胶制品的多种用途等原因，使得再生胶产量有逐年下降的趋势。

一、水分测定

当制造过程中残留的水分或存放中吸湿的水分含量过高时，易使制品起泡，用作胶鞋海绵时更为显著。具体操作方法按HG 4-390-82规定方法进行。

二、150℃加热失重测定

系指再生胶制造过程中掺入的各种再生剂中低分子挥发物成分，易在硫化过程中释放出有刺激的气体。具体操作方法按HG 4-390-82规定方法进行。

三、灰分测定

检验再生胶成品的均匀性以及用再生胶作胶粘剂时测定其微量金属钙、锌的首要分析步骤。具体操作方法按HG 4-390-82规定方法进行。

四、纤维含量测定

再生胶中纤维含量过高时影响外观质量和制品耐屈挠性能。自70年代以来多数国家各类标准对纤维含量已不做控制，估计原因是旧胶粉经筛选、风选或静电分离等工艺处理后，使纤维得以彻底分离的原故。现行分析方法仍以硝基苯作溶剂，全部操作需在通风橱中进行，操作中应趁热过滤，用溶剂汽油冲洗2次，以洗净筛网上的粘稠液体，以便于清除筛网中的颗粒杂质。具体操作按HG 4—390—82规定方法进行。

五、丙酮抽出物测定

被抽出物主要是再生软化剂及废旧橡胶中可被抽出物质，含量过高时易引起粘滚使操作困难，并能识别原料橡胶中是否混入了大量的充油合成橡胶。部颁标准HG 4-390-82中规定使用74型橡胶抽出器，见图1-1-28，该仪器操作简便迅速，也可用索氏抽提器代替进行

试验。

六、颗粒含量测定

再生胶中的颗粒是指废旧原料中可能混有的合成橡胶，用传统的再生方法没能全部降解而残留的硬质颗粒，这种颗粒影响制品的物理机械性能及外观质量。

测定时均匀称取试样450 g，先在炼胶机上薄通备用（炼胶机规格：150×320mm；辊温：35±5℃；挡板距离：150mm；辊距：1mm 4分钟，1.5mm15遍）。薄通后的试样在30分钟内进行测定，防止已断裂的分子链重新交联。

图 1-1-28 74型橡胶抽提器

称取上述试样1 g（准确至0.0002 g），置于500ml具塞锥形瓶中，加入150ml二甲苯，在往复型振荡机上振荡3.5小时，取下，用50目预先恒重的铜丝网过滤，以100ml无水乙醇分数次洗涤锥形瓶及铜网，在110～120℃恒温干燥箱中烘至前后两次称量差不超过0.001 g为止，计算颗粒百分含量。

七、氯仿抽出物测定

被抽出物中包括有低分子量含极少交联键的高支化结构，测定氯仿抽出物与再生胶质量的关系早已有人研究，但没有可靠结论。操作方法可参照本节第五项丙酮抽出物方法进行。

八、橡胶烃含量测定

测定橡胶烃是考核再生胶中橡胶成分的多寡，用以评价再生胶的质量。全天然橡胶的产品采用醋酸氧化法，可参照本篇第一章第二节天然橡胶分析方法进行，但试验中的抽提溶剂改用丙酮-氯仿（容积比为1:1）混合溶剂，计算时结合硫可忽略不计。如再生胶试样中存在并用橡胶成分，可采用气相色谱法进行，能获得满意的结果，具体操作参照第二篇第二章第一节气相色谱法进行。

九、游离硫含量测定

再生胶中以元素形式存在的硫称游离硫，具体操作方法可参照本篇第三章第二节硫化橡胶中硫化剂分析方法进行。

十、硫化物型硫含量测定

再生胶中以无机硫化物形式存在的硫称之硫化物型硫，再生胶中硫化锌含量一般较高，了解其含量以保证制品硫化工艺的稳定性。测定时试样预先经丙酮-氯仿（容积比为1:1）混合液抽提后进行炭化，再置于400～500℃高温炉中缓缓灰化1小时，取出冷却，以熔融法进行测定，具体操作方法参照本篇第三章第二节硫化橡胶中硫化剂分析方法进行。

十一、炭黑含量测定

通常采用管式炉热解方法较为简便，影响因素少，测定时称取0.1 g试样，预先在氮气

保护下燃烧，除掉有机物质，然后在氧气中燃烧使炭黑呈二氧化碳逸出，计算炭黑失重求出炭黑含量，具体操作参照本篇第三章第五节硫化橡胶中炭黑分析方法进行。

第六节　胶乳分析方法[38～61]

胶乳按来源分有天然胶乳、合成胶乳和树脂胶乳等；按品种分有10余种；按商品型号分有几百种之多。因此，在应用胶乳时，分析检验就必然成为胶乳工艺操作前的必需过程。供需双方都要考虑胶乳的性质，如总固体含量、氨含量、稳定性、粘度、颜色、气味等，为了使胶乳加工过程顺利，必须知道上述各种性质。天然胶乳和合成胶乳的检验虽有相同之处，但具体项目或方法仍有差异。

一、天然胶乳分析

（一）氨含量测定

胶乳自橡胶树中流出后，由于细菌和酶的作用，会产生酸性物质，从而使 pH 值逐渐降低并导致胶乳自然凝固。为了避免出现此现象，可在胶乳中加入氨水，以保证胶乳在加工前处于稳定状态。由氨作稳定剂的浓缩胶乳，可直接以盐酸标准溶液滴定。

1．测定方法

将混合均匀之胶乳倒入滴管称量瓶中，以减量法称取胶乳5～8 g（准确至0.0002 g）于预先盛有200ml蒸馏水的烧杯中（试样称取时边加入边搅拌）。加入甲基红指示剂3滴，用0.1mol/L盐酸标准溶液进行滴定，当颜色由淡黄色变为粉红色时即为终点。也可用pH计代替指示剂，滴定至溶液pH值为6.0时即为终点。

2．计算

氨含量按式(1-1-138)计算：

$$氨(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.017}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}138)$$

式中　c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V——盐酸标准溶液用量，ml；

G——试样质量，g；

0.017——每毫摩尔氨的克数。

（二）总固体含量测定

胶乳中除去水分及挥发物以外的干物质统称总固体。总固体的含量是评定胶乳浓度的指标，在胶乳制品的生产过程中，有重要意义。

1．测定方法

将混合均匀之胶乳倒入滴管称量瓶中，以减量法称取胶乳3～4 g（称准至0.0002 g）于干净的培养皿中，轻轻转动培养皿，使胶乳分布均匀，将培养皿置于恒温干燥箱中，保持70±2℃。胶膜接近干时，小心地将胶膜翻转，继续烘至完全干燥为止。取出培养皿，放于干燥器中，冷却至室温后取胶膜称量，重复地烘至恒重。

2．计算

总固体含量按式(1-1-139)计算：

$$总固体(\%)=\frac{G_1}{G_0}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}139)$$

式中 G_1——胶膜质量，g；

G_0——试样质量，g。

（三）干胶含量测定

胶乳由橡胶粒子、非橡胶物质及乳清组成。加酸后可降低胶乳的pH值，这时胶乳中被酸凝固出来的干物质即为干胶。

1. 测定方法

将混合均匀之胶乳倒入滴管称量瓶中，以减量法称取胶乳3～4g（准确至0.0002g）于预先盛有8ml蒸馏水的培养皿中，摇转，使其混合均匀。逐滴加入2%乙酸溶液，待全部凝固后，放入80℃恒温干燥箱中加热5分钟。取出凝固块，放在清洁的瓷板（或玻璃板）上用粗玻璃棒将其压成薄片。将胶片粘合培养皿中附着的残留小凝块，然后用自来水冲洗至无游离酸为止（可用石蕊、试纸试之），再用蒸馏水冲洗。置于70±2℃恒温干燥箱中烘干。取出放入干燥器中冷却至室温后，取干胶片称量，重复地烘干至恒重。

若胶乳加酸后凝固不完全，则可用滤纸将乳清过滤，然后将滤纸铺平，用压好的胶片在滤纸上将小凝胶粘合在一起。

2. 计算

干胶含量按式(1-1-140)计算：

$$干胶(\%)=\frac{G_1}{G_0}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}140)$$

式中 G_1——干燥后胶膜质量，g；

G_0——试样质量，g。

（四）凝固物含量测定

在试验条件下，留在平均空隙宽度为180±15μm不锈钢网上的物料，包括凝固橡胶碎片、皮膜及大块的杂质。

1. 测定方法

将孔径为180±15μm的不锈钢网折成边长7cm、高为5cm的方型过滤器，在100±2℃下烘至恒重，准确至0.5mg。

称取200±0.5g试样于清洁干燥的600ml烧杯中，加200ml5%油酸钾溶液(pH值为10)，混合均匀。过滤器用皂液湿润，放在直径为10cm的布氏漏斗中，将胶乳-皂液混合物倒入过滤器中。过滤完后，用5%油酸钾溶液洗涤残留在烧杯中的凝固物，一并倒入过滤器中，然后用5%油酸钾溶液洗涤过滤器上的凝固物直至滤液无乳白色。再用水洗涤至石蕊试纸呈中性。用滤纸将过滤器底部的水吸干，放在已调至100±2℃的干燥箱中烘干30分钟，取出放在干燥器中冷却，称量。每隔15分钟重复干燥操作手续，直至两次称量之差小于1mg为止。

2. 计算

凝固物按式(1-1-141)计算：

$$凝固物(\%)=\frac{G_1}{G_0}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}141)$$

式中 G_1——凝固物质量，g；

G_0——试样质量，g。

（五）粘度测定

胶乳是一种非牛顿型胶体，其剪切应力与剪切速度不成直线关系。产地、树龄、季节、

割胶方法、非橡胶成分、浓度、粒子大小、氨含量、稳定性等对胶乳的粘度影响较大。不同的制品和不同的工艺要求不同粘度的胶乳。如用浸渍法生产薄膜制品时，要求粘度小；而生产厚膜制品时，要求粘度大；浸渍布类则要求很小的粘度。因此，粘度的测定对控制胶乳制品生产工艺有重要意义。

1．落球法

（1）仪器　落球式粘度计主要部件为一具有两个环形刻度A、B的玻璃圆柱管，两刻度之间距离为50mm，圆柱管与垂直方向倾斜10°角，由外套筒通入恒温水以调节胶乳温度。

（2）测定方法　用0.8%氨水调整胶乳之总固体为55%，徐徐注入于干净之落球式粘度计的玻璃管中，除去表面气泡。在保温层内通入适当温度的水，使胶乳温度达到25±1℃，将粘度计调至水平，然后将3号玻璃球放入玻璃管中，用盖盖好，使球通过胶乳自由落下，用秒表记录球经二刻度的时间，连续测定三次，取平均值。

（3）计算　粘度按式(1-1-142)计算：

$$\eta = K \cdot (D_1 - D_2) \cdot t \qquad (1\text{-}1\text{-}142)$$

式中　η——粘度，mPa·s；

K——球的常数；

D_1——球的密度；

D_2——胶乳在25℃时的密度；

t——球经二刻度所需时间，s。

2．转子法

（1）仪器　旋转式粘度计包括一个同步电动机，它以固定转速转动一个装配有不同形状和大小的转子的轴。转子部分地浸于胶乳中，使转子在胶乳中转动，从而在转子轴上产生了一个力矩。所产生的平衡力矩用一指针和一个刻有0～100个单位的刻度盘来指示。

（2）测定方法　取胶乳约300ml(预先用0.8%氨水调整胶乳的总固体为55%)于400ml的高型烧杯中，除去气泡，调节胶乳温度在25±2℃。立即将2号转子牢固地装于电动机轴上，并装好防护器，为了避免夹入空气，转子与防护器要小心地插入胶乳中，直至胶乳表面达到转子轴上凹槽的中间刻线处0转子应处于烧杯中间并与液面相垂直。

选择转速为60±0.2r/min，开动粘度计的电动机，经过20～30秒钟，按仪器操作说明进行读数，重复数次，取平均值。

（3）计算　粘度按式(1-1-143)计算：

$$\eta = A \times 5 \qquad (1\text{-}1\text{-}143)$$

式中　η——粘度，mPa·s；

A——仪器刻度盘上的读数。

（六）挥发脂肪酸值的测定

胶乳中挥发脂肪酸值是衡量胶乳质量好坏和胶乳保存难易的重要指标。胶乳用硫酸铵凝聚，分出乳清并用硫酸酸化。将乳清进行水蒸汽蒸馏，馏出物(主要是乙酸)用酸量滴定法测定。挥发脂肪酸值为中和100g总固体胶乳中的挥发脂肪酸所需氢氧化钾的克数。

1．测定方法

称取50±0.1g胶乳（已知总固体及干胶含量）于干燥的烧杯中，边搅拌边用移液管加入50ml饱和硫酸铵溶液，不断搅拌，使胶乳凝固完全。用玻璃棒将凝块内的乳清尽量挤压出来。用干燥滤纸过滤，准确吸取25ml滤液于100ml锥形瓶中，用移液管加入5mlc(1/2

H_2SO_4)＝10mol/L硫酸酸化。准确吸取20ml酸化后的乳清于半微量定氮蒸馏器的内管中。调节蒸汽通入量，使每分钟蒸馏出3～5ml液体，直至馏出液达100ml为止。将馏出液移至250ml锥形瓶中，加入2滴酚酞指示剂，以0.01mol/L氢氧化钠标准溶液进行滴定。再做一空白试验，即以20ml蒸馏水代替50g胶乳，按上法进行蒸馏及滴定。

2. 计算

挥发脂肪酸值按式(1-1-144)计算：

$$VFA=\frac{0.33\times c_B\cdot(V-V_1)[50(1-DRC)+51]}{50\times TS} \quad (1\text{-}1\text{-}144)$$

式中　VFA——挥发脂肪酸值；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

V——氢氧化钠标准溶液用量，ml；

V_1——空白试验氢氧化钠标准溶液用量，ml；

DRC——胶乳的干胶含量，%；

TS——胶乳的总固体含量，%。

（七）KOH值的测定

KOH值测定是判断胶乳中蛋白质腐败程度的一种方法。由于细菌作用及蛋白质的水解，胶乳中会产生脂肪酸。这些脂肪酸在胶乳中以铵盐及铵皂形式存在，胶乳腐败程度愈大，则它们的量亦多。可用氢氧化钾以电位滴定法测定。

胶乳的KOH值是在含100g总固体的胶乳中与氨化合的酸根所需氢氧化钾的克数。

1. 测定方法

称取已知总固体含量及氨含量的胶乳80±0.1g于300ml烧杯中，在不断搅拌下加入5%甲醛溶液，将氨含量降低至水相的0.5%(1ml 5%甲醛溶液相当于0.0189g氨)。

甲醛用量按式(1-1-145)计算：

$$V=\frac{W\cdot(1-TS)(A-0.5)\times 5}{0.0189\times N} \quad (1\text{-}1\text{-}145)$$

式中　V——甲醛溶液用量，ml；

W——胶乳质量，g；

TS——胶乳总固体含量，%；

A——胶乳氨含量，%；

N——甲醛浓度，%。

用水将胶乳稀释至约含30%的总固体以校正酸度计，调整零点，将电极插入胶乳中，在电磁搅拌器缓慢搅拌下慢慢加入5ml 0.5mol/L氢氧化钾标准溶液，记录达平衡态时pH值读数。以后每加入1ml氢氧化钾溶液读取pH值直到超过11.2为止，根据最后两次所加氢氧化钾溶液之量及其pH值，计算pH值达到11.2时所需氢氧化钾之用量：

$$V=V_1+\frac{V_2-V_1}{pH_2-pH_1}\times(11.2-pH_1) \quad (1\text{-}1\text{-}146)$$

式中　V——氢氧化钾溶液用量，ml；

V_1——pH_1时氢氧化钾溶液的用量，ml；

V_2——pH_2时氢氧化钾溶液的用量，ml。

其中，$pH_1<11.2<pH_2$

2. 计算

KOH值按式(1-1-147)计算：

$$\text{KOH值}=\frac{c_B \cdot V \times 5.61}{G \times \text{TS}} \qquad (1\text{-}1\text{-}147)$$

式中 c_B——氢氧化钾标准溶液的浓度，mol/L；

V——氢氧化钾标准溶液的用量，ml；

TS——胶乳总固体含量，%；

G——胶乳质量，g。

（八）机械稳定性测定(MST)

机械稳定性是判定胶乳质量的又一重要指标，对胶乳的运输、贮存、机械流动、加工工艺都有重要意义。胶乳的机械稳定性一般要求在400秒以上。机械稳定性是表示胶乳对机械剪切力的稳定程度。在高速下搅拌胶乳，把开始见到毛毛状物所需要的时间作为衡量胶乳机械稳定性的标志。

降低胶乳的温度，对机械稳定性有不良影响，所以在取样和试验过程中应注意保证不使试样显著受冷，这对新鲜胶乳影响最显著。

1. 仪器

采用机械稳定性测定仪，附有一根呈锥状的垂直不锈钢轴，下端直径约6.3mm，并联接一个水平光滑的不锈钢圆盘，盘的直径20.83±0.03mm，厚1.57±0.05mm。在整个试验中仪器应保持搅拌速度为14000±200r/min。试样杯为高至少90mm，内径58±1mm和壁厚约2.5mm、内表面光滑的平底圆柱形有机玻璃或玻璃容器。

2. 测定方法

将胶乳用0.8%氨水稀释至总固体为55±0.2%，在水浴上将胶乳温热至36～37℃，用80目不锈钢筛网过滤，立即称取80±0.5g胶乳于容器中，核对胶乳温度为35±1℃，将容器就位，开动马达，调节搅拌轴转速，使达14000±200r/min，保持此转速直至终点。搅拌开始时，胶乳在容器中上升，以后又逐渐下降，当胶乳表面呈现毛毛状的细小凝粒时即达到了终点。由开始搅拌至终点所需时间即为胶乳的机械稳定性。

（九）氧化锌机械稳定性测定(ZST)

影响胶乳稳定性的主要因素，是粒子的水合度及所带电荷。对天然胶乳来说，水合度的大小决定于吸附层的蛋白质和皂类，而粒子所带的电荷则决定于pH值和所存在的金属离子。加入氧化锌后，生成的锌铵络离子能引起粒子电动电位和迁移率的降低，同时，在粒子上形成疏液性的锌化合物，因此使胶乳的稳定性降低。氧化锌机械稳定性是衡量胶乳耐氧化锌程度的一个方法，因而具有重要意义。ZST为150秒以下时胶乳不稳定，150～300秒为中等，300～500秒为高；500秒以上时，胶乳可在氧化锌存在下较长时间保存。

测定方法

称取已用80目不锈钢筛网滤过的含有100g总固体的胶乳（L ml）于烧杯中，一边搅拌，一边徐徐加入6.7ml 15%油酸钾溶液，置烧杯于pH计装置中，逐滴加入甲醛溶液（F ml），直至pH值为9.80。用水（V ml）调节胶乳总固体为55%。这里$V=175-L-F$。

将上述胶乳在30±1℃的恒温水浴中保温15分钟，然后在机械搅拌下徐徐加入5g氧化锌（这一操作要求在10分钟内完成），搅拌速度为氧化锌进入胶乳时恰好被搅入液面之下。再继续搅拌5分钟，盖上表面皿。在30±1℃下保温45分钟，取出过滤，称取80g于容器杯中，

剩余部分仍保温，按机械稳定性的测定方法测定。

（十）热稳定性测定

在胶乳中加入热敏化剂时，使其在一定温度及一定时间内达到凝固，即为热稳定性。是一种鉴定浓缩胶乳化学稳定性的方法，它的大小反映了胶乳抵抗热敏剂的热胶凝作用的能力。

1．仪器

RWY-1型胶乳热稳测定仪。

2．试样制备

称取50±0.1 g胶乳于120ml广口瓶中，用2%氨水及蒸馏水调节胶乳的氨含量为0.70±0.01%、总固体为55%，充分搅匀。

按式（1-1-148）和式（1-1-149）计算2%氨水及蒸馏水之用量：

$$W_1=\frac{0.7W_2-50P}{2} \qquad (1\text{-}1\text{-}148)$$

$$W_3=W_2-50-W_1 \qquad (1\text{-}1\text{-}149)$$

式中 W_1——氨水的用量，g；

W_2——总固体稀释至55%后胶乳的质量，g；

W_3——蒸馏水的用量，g；

P——胶乳的氨含量。

3．测定方法

按仪器的使用说明固定转轴及调整零点，用因子为10的转筒放入测试器中，升温测试器至70℃，并推入至仪器的固定位置上，将转筒悬挂于仪器转轴勾上。称取约12 g上述胶乳，用移液管加入3ml锌氨络离子溶液，稍稍搅拌后立即小心地注入测试器中，直到它的高度达到锥形面的下部边缘，迅速按下启动按钮，使电动机和计时器同时运行。当仪器指针指向规定值时，按下停止按钮，所需时间即为热稳定性。

锌铵络离子溶液的配制：称取31 g氯化铵，用约150ml水溶解后，加入17 g纯氨（根据氨水浓度折算），再加入23 g氧化锌，搅拌使全部溶解后，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度。该溶液的锌离子浓度为1.85%，氨浓度为1.55～1.65%之间。

（十一）氧化锌粘度测定（ZOV）

在胶乳中加入氧化锌后，和铵离子形成锌铵络离子，导致粘度上升，使胶乳不稳定，也是一种衡量胶乳化学稳定性的方法。ZOV指标对泡沫海绵的加工性能尤为重要。ZOV为300以下时胶乳很稳定，在500～700时加工性能良好，1000以上时不稳定。

测定方法（采用转子粘度计）：称取320 g胶乳于500ml烧杯中，加入2%油酸钾溶液10 g、水10 g，搅拌混合后放入水浴中调节胶乳温度至25℃。然后加入10%硫酸铵10 g和40%氧化锌分散体25 g。立即按动秒表，搅拌1分钟，用转子粘度计（2号转子，60r/min）测定加入氧化锌后5分钟的粘度即为ZOV值。

（十二）胶乳粒径测定（电子显微镜法）

胶乳粒径与胶乳的胶体性能有很密切的关系，而胶体性能又对胶乳制品的工艺性能影响颇大。因此，在对各种胶乳基本性能及变异性的研究中，必然要牵涉到胶乳粒径及其分布特性。天然胶乳粒径一般较大，且粒径之间差别亦较大，最小粒径约0.05μm，最大约4μm，平均粒径约0.13μm。而合成胶乳粒径一般较小，其分布也较均匀，但不同的合成胶乳其粒径差异也较大。测定胶乳粒径的方法很多，如肥皂滴定法、表面张力法、膏化法、离心法、

光散射法、X射线衍射法和电子显微镜法等。其中以电子显微镜法较快速，并能拍下胶乳粒径及形状照片。现介绍此法介绍如下。

1．测定方法

取1滴胶乳于盛有100ml水的烧杯中，搅拌均匀后取1滴稀释过的胶乳在干净的载玻片上，把载玻片倒放在一个盛有30%溴水溶液的瓶上，使胶乳置于瓶中心，停放约10分钟，让溴蒸汽将胶乳粒子硬化。把载玻片放于干燥器中，让多余的溴蒸汽逸出，10分钟后用涂有火棉胶膜或炭膜的电子显微镜专用铜网在溴化过的胶乳液滴上轻轻蘸一下，铜网在室温下干燥后，即可置于电子显微镜中进行观察，放大倍数约1～2万倍。选取胶乳粒子颗粒清楚、大小均匀的有代表性的镜头拍下照片。稀释过的胶乳液滴也可用1%的四氧化锇水溶液代替溴水而使胶乳粒子染色及硬化，这样可拍出更清晰的照片。

2．数据处理

拍下的胶乳粒子照片，可用粒子大小测定仪按一定的粒径大小范围计算胶乳粒子的数目，计为1000个左右的粒子，这样可得出胶乳粒子的平均直径和粒子大小特性分布曲线。

3．影响因素

（1）胶乳浓度　胶乳浓度大，在电子显微镜铜网上形成连续的胶膜，这样则看不到胶乳粒子大小及形状；胶乳浓度太低，则电子显微镜荧光屏幕显示出的胶乳粒子太少，难于选择有代表性的镜头，因此，胶乳要适当稀释。

（2）胶乳粒子硬化处理　稀释过的胶乳液滴要充分作硬化处理，不然，胶乳粒子容易凝聚或变形，从而影响试验。经溴水溶液处理后，胶乳粒径增大约10%，体积增加约30%；经四氧化锇硬化处理的胶乳，其粒径也比实际要大些。

（3）变形粒子　胶乳粒子经电子显微镜的电子流轰击，在电子流温度作用下，部分粒子会发生各种形状的变形，如果变形粒子数目少，则统计粒子数目时可不计算这些粒子。如果变形粒子较多，则需重新选样另作试验。也可用数学求圆直径的方法计算。

（4）胶乳硫化处理　经硫化处理后的胶乳粒子，其直径比未硫化的胶乳粒子小，但粒子大小分布比较均匀。

二、合成胶乳分析

（一）pH值测定

1．pH计的校准

用水和硼砂溶液（pH值为9.20）洗涤电极。将电极浸泡于硼砂溶液中，并保持pH计的温度在23±1℃。将仪器调整至读数为9.20。

用水和邻苯二甲酸氢钾溶液（pH值为4.00）洗涤电极。在23±1℃的衡定温度下测定邻苯二甲酸氢钾溶液的pH值，如在3.95～4.05之间，则认为仪器符合要求。

2．胶乳pH值的测定

用水洗涤电极并用软吸水纸擦干。将电极浸泡于胶乳中，保持pH计在23±1℃的衡定温度下测定胶乳的pH值。

如要进行一系列测定，则每工作30分钟就要用硼砂溶液校核一次pH计。

（二）总溶体含量测定

1．测定方法

于已洗净、烘干、恒重的直径约60mm的培养皿中，称取胶乳2.0±0.5g，准确至

1mg。平缓地转动培养皿，使胶乳覆盖全部皿底，如有必要，可沿皿壁加入1ml水，缓缓转动使混合均匀。

将培养皿放入已调至100±2℃的干燥箱内干燥（约2.5小时），以试样失去乳白色而又不变黄为准。取出，置于干燥器内冷却至室温，称量。再将培养皿放于干燥箱中15分钟，取出，在干燥器中冷却，称量，反复此步骤直至相邻两次称量之差小于1mg为止。

2．计算

总固体含量按式（1-1-150）计算：

$$总固体(\%)=\frac{G_1}{G_0}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}150)$$

式中 G_1——总固体质量，g；

G_0——试样质量，g。

（三）凝固物含量测定

在测定阳离子胶乳时，用5%合成阳性皂溶液代替5%油酸钾溶液，其余按天然胶乳的凝固物含量测定法测定

（四）粘度测定

用旋转粘度计测定粘度，即测量浸入胶乳中规定深度中的特定转子在恒速及低切变速度下旋转所产生的力矩。合成胶乳是非牛顿型液体，其表观粘度随切变速度和时间变化而变化，故应在固定转子大小、转速和时间的条件下测定。

1．测定方法

用孔径约500μm的不锈钢网过滤试样，将胶乳注入600ml烧杯中，放在25±2℃的恒温水浴中，慢慢搅拌胶乳，直至温度达到浴温。为了避免带入空气，先将转子与防护器小心地倾斜着插入胶乳中，再将转子牢固地装于电动机轴上，并装好防护器。调整胶乳表面达到转子轴上凹槽的中间刻线处。转子应处于烧杯中间并与液面相垂直。

选择粘度计的转速为60±0.2r/min。开动粘度计的电动机，经过20～30秒钟，依照仪器操作说明读数，取平均读数。

应使用只要能测出粘度的最小号数的转子。

2．计算

粘度按式（1-1-151）计算：

$$\eta=C\cdot F \qquad (1\text{-}1\text{-}151)$$

式中 η——粘度，mPa·s；

C——仪器刻度盘上之读数；

F——因子（L_1号转子，$F=1$；L_2号转子，$F=5$；L_3号转子，$F=20$）。

（五）密度测定

在相同温度下，分别测定同一密度瓶中胶乳和水的质量，据此计算密度。

1．测定方法

在两只200ml锥形洗瓶（或类似的自动加液瓶）中分别小心地加入经180μm不锈钢网过滤的胶乳和新煮沸已冷却的水，注意勿引入气泡。将瓶置于已调至20±0.2℃的恒温水浴中。将洗净烘干的50ml比重瓶称重，准确至1mg，也放在水浴中并浸至瓶颈。使比重瓶和两只锥形瓶中的胶乳及水达到恒温浴的温度，此过程大约需要1小时。

先将已恒温的胶乳从自动加液瓶中吹出几毫升，弃去，然后小心地将比重瓶装满，塞上

塞子，将溢于瓶外的胶乳擦净，再放入恒温浴中，保持30分钟。取出，迅速用滤纸将瓶外的水擦干，注意勿使胶乳从毛细管中溢出，立即称量比重瓶，准确至1mg。

倒空比重瓶，用水洗涤至不含胶乳后放于恒温浴中，20分钟后将已恒温的水从自动加液瓶中装满比重瓶，再在水浴中放置5分钟。取出，用滤纸迅速将瓶外的水擦干，注意勿使水从毛细管中溢出，立即称量比重瓶，准确至1mg。

2. 计算

密度按式（1-1-152）计算：

$$\rho = \frac{m_L \rho_w}{m_w} \qquad (1\text{-}1\text{-}152)$$

式中 ρ——密度，g/cm³；

m_L——胶乳质量，g；

m_w——在相同温度下与胶乳同体积水的质量，g；

ρ_w——在20℃时水的密度（0.9983），g/cm³。

（六）表面张力测定

作用于液体表面单位长度上使液体表面收缩的力，称表面张力，其方向与液面相切。一般用杜诺氏（Du Nouy）表面张力计测定，该方法是测定铂环在胶乳表面上离开液面时所需的力，从而标出表面张力。胶乳表面张力系在总固体含量等于或低于40%时测定的。

1. 测定方法

将干燥且清净的铂环装在张力计的悬梁上，调整仪器使悬梁上的指针与反射镜上的标线重合。将温度调整到25±2℃的约25ml胶乳滤入玻璃皿中，并放在仪器的可调托板上，用滤纸抹去胶乳表面的泡沫。然后旋转托板的升降旋钮，升起托板，使铂环刚刚浸入胶乳的液面。缓缓地旋转托板的旋钮降低托板，同时增加金属丝的扭力，均衡这两种调节，使悬梁上的指针与反射镜上的标线重合。当粘着铂环的胶膜接近破裂点时，调节操作更宜缓慢，以确实使发生破裂时系统仍处于平衡位置。当铂环离开液面时，记录此时刻度盘上的读数。

2. 计算

表面张力按式（1-1-153）计算：

$$\sigma = M \cdot F \qquad (1\text{-}1\text{-}153)$$

式中 σ——表面张力，10^{-3}N/m；

M——表面张力计的读数；

F——系数，由式（1-1-154）求出：

$$F = 0.7250 + \sqrt{\frac{0.03678 \times M}{R^2} + 0.04534 - \frac{1.679 \times S}{R}} \qquad (1\text{-}1\text{-}154)$$

其中 S——铂环金属丝的半径，mm；

R——铂环的平均半径，mm。

（七）高速机械稳定性测定

合成胶乳的机械稳定性是以高速搅拌❶一定时间后所产生的凝固物的量作为稳定性结果。

❶ 某些合成胶乳在高速搅拌时容易发泡，如需限制发泡，可沿容器上部内壁涂以有机硅氧烷消泡剂。

1. 仪器

采用机械稳定性测定仪，仪器上附有一根呈锥状的垂直不锈钢轴，下端直径约6.35mm，并联接一个水平光滑的不锈钢圆盘，盘的直径36.12±0.03mm，厚1.58±0.05mm。在整个试验中仪器应保持搅拌速度为14000±200r/min。试样杯为高至少110mm、内径58±2mm、内表面光滑的平底圆柱形有机玻璃或玻璃容器。

2. 测定方法

试样的粘度如大于200mPa·s，应用水稀释至粘度≤200mPa·s，但稀释后胶乳的总固体下降不得超过10%。

在水浴中将胶乳温度调整到25±3℃，过滤后称取50±0.5g于胶乳容器中。将容器就位，以14000±200r/min的转速搅拌胶乳。搅拌时间的选取，应以搅拌后胶乳的温度不超过60℃，胶乳在容器中的高度不超过110mm。搅拌时间的选取可在有关当事人之间取得一致，但不得超过30分钟或少于1分钟。

一俟搅拌停止，立即移开胶乳容器，用皂液将搅拌轴和圆盘上的胶乳沉积物洗入容器中，用皂液❶湿润过滤器（孔径为180μm的不锈钢网），将含有凝固物的胶乳倒入过滤器中过滤，用皂液洗涤直至洗液中无乳白色为止。再用水洗涤至中性，用滤纸拭抹其底部，放入干燥箱中，在100±2℃下干燥1小时，冷却后称量，再干燥15分钟，直至相邻两次称量之差小于0.5mg为止。

3. 计算

机械稳定性以生成的凝固物量表示，用式（1-1-155）计算：

$$凝固物(\%)=\frac{G_1}{G_0}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}155)$$

式中 G_1——凝固物质量，g；

G_0——胶乳质量，g。

（八）丁腈胶乳游离丙烯腈含量测定

丁腈胶乳常常由于脱气不完全而含有少量的游离丙烯腈，丙烯腈为有毒液体，在生产丁腈胶乳时应尽量减少游离丙烯腈量。

1. 测定方法

称取胶乳10g（称准至0.01g）于1000ml蒸馏烧瓶中，加水至1/2体积，装上分液漏斗及冷凝管，用胶塞塞紧，加入30ml 40%氢氧化钠溶液，用少量水冲洗分液漏斗，关闭漏斗活塞。冷凝管下端插入盛有50ml饱和硼酸溶液及3～4滴亚甲基蓝-甲基红指示剂的锥形瓶中，通蒸汽蒸馏，直至吸收液由紫色变为绿色，取下。用0.5mol/L盐酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为紫色。

2. 计算

残余丙烯腈按式（1-1-156）计算：

$$残余丙烯腈(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.053}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}156)$$

式中 c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V——盐酸标准溶液用量，ml；

❶ 皂液为5%的油酸钾溶液，但测定阳离子胶乳时，要用5%合成阳性皂溶液。

G——胶乳质量，g；

0.053——每毫摩尔丙烯腈的克数。

（九）丁腈胶乳结合丙烯腈含量测定

1. 测定方法

称取1g（称准至0.0002g）测定总固体后剪碎的试样于凯氏烧瓶中，加入5.6g硫酸钾、0.74g硫酸铜及0.19g酚酞，再加入30ml硫酸。瓶口插入小漏斗，然后加热，使之轻微沸腾，直至溶液变成透明且不带黄光的绿色后，再继续沸腾30分钟。冷却至室温，小心地加入20ml水，旋动混合之。加入沸石，装好分液漏斗及定氮球，定氮球的另一端与冷凝管联接，冷凝管的下端插入盛有50ml饱和硼酸溶液及3～4滴亚甲基蓝-甲基红指示剂的锥形瓶中。从分液漏斗内加入40%氢氧化钠溶液70ml，关闭漏斗活塞。加热蒸馏，直至馏出液用酚酞试纸检查不变色为止（约需1.5～2小时）。取下锥形瓶，用0.5mol/L盐酸标准溶液滴定至绿色变为紫色。

2. 计算

结合丙烯腈按式（1-1-157）计算：

$$结合丙烯腈(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.053}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}157)$$

式中 c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V——盐酸标准溶液用量，ml；

G——试样质量，g；

0.053——每毫摩尔丙烯腈的克数。

（十）丁苯胶乳挥发性不饱和物测定

挥发性不饱和物包括残余苯乙烯、丁二烯二聚物等。方法是将胶乳和甲醇一起蒸馏，用碘量法测定馏出液。

1. 测定方法

称取25±0.2g胶乳于蒸馏烧瓶中（具有磨口玻璃接头），加入25ml水及25ml含有0.01%对叔丁基邻苯二酚的甲醇溶液。蒸馏混合物，调节沸腾速度以控制起沫，在接受瓶中收集最初的25ml馏出液。将馏出液移入碘量瓶中，用20ml含有0.01%对叔丁基邻苯二酚的甲醇溶液淋洗冷凝管和接受瓶，洗液收集于碘量瓶中。用滴定管加入20ml$c(1/6KBrO_3\text{-}KBr)=0.1mol/L$溴酸钾-溴化钾标准溶液，并将溶液冷却到30℃以下。迅速加入15ml 18%硫酸溶液，盖好瓶塞，摇动之。用水封口，静置60秒，如果黄色消失，则要继续加入溴酸钾-溴化钾溶液，每次10ml，直至加入后浅黄色能保持60秒钟以上。每次加溶液在喇叭口里，松开瓶塞，让其流入瓶中，洗涤后用水封口。

加入10ml 10%碘化钾溶液于喇叭口里，松开瓶塞，使其流入瓶中，摇匀，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至微黄色，加入1ml 0.5%淀粉指示剂，继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈无色。

用25ml水代替胶乳作空白试验。

2. 计算

挥发性不饱和物（以苯乙烯计）按式（1-1-158）计算：

$$苯乙烯(\%)=c_B\cdot(V_0-V)\times 0.208 \qquad (1\text{-}1\text{-}158)$$

式中 c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V_0——空白试验硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V——硫代硫酸钠标准溶液用量，ml。

（十一）丁苯胶乳结合苯乙烯含量测定

用水稀释至胶乳总固体为30%，量取250ml胶乳，在机械搅拌下加入50ml 20%氯化钠溶液，继续搅拌并加入250ml 0.75%苯基-2-萘胺的甲醇溶液。缓慢地加入10ml 1:9硫酸使溶液呈酸性。取出胶凝块于粗棉布上，尽量挤压出液体，撕碎胶块，于100～125℃下干燥。以下按照本章第三节中丁苯橡胶的结合苯乙烯含量测定。

第七节　热塑性弹性体及合成树脂分析方法[62～64]

一、合成树脂通用分析方法

（一）塑料树脂灰分的测定

1．测定方法

在已恒重的坩埚中称取足够量的样品。每次测定所取样品应能得到5～20mg的灰分。对于低灰分的松散粉末状树脂可冷压成型。坩埚中的样品量不能超过坩埚容积的一半，否则应一次称出，分次加入坩埚。

样品加热炭化后，将坩埚放入选定试验温度的马福炉中，灼烧适当时间，取出坩埚，冷却，称至恒重。

不同塑料树脂的恒重灼烧、冷却时间和温度必须与空坩埚一致。

恒重灼烧温度应根据不同的塑料树脂，从下列温度中选择一种：600±25℃、750±25℃、850±25℃、950±25℃。

2．试验结果

塑料树脂中灰分含量按式（1-1-159）计算：

$$x=\frac{M_2-M_1}{M}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}159)$$

式中　x——灰分含量，%；

M_1——空坩埚质量，g；

M_2——坩埚加灰分质量，g；

M——样品质量，g。

（二）热塑性塑料软化点（维卡）的测定

1．原理

本方法是测定热塑性塑料于液体传热介质中，在一定的负荷和一定的等速升温条件下，试样被1mm²压针头压入1mm时的温度。

2．仪器

本试验采用软化点（维卡）试验装置，如图1-1-29所示。

图 1-1-29　软化点（维卡）试验装置图

1—砝码；2—变形测量装置；3—负载杆；4—测装置；5—压针；6—试样；7—搅拌器；8—支架；9—保温浴槽；10—压针头；11—加热器

3．测定方法

把试样放入支架，其中心位置的在压针头之下，距试样边缘应大于3mm。经机械加工的试样，加工面应紧贴支架底座。

插入温度计，使温度计水银球与试样相距3mm以内，但不应触及试样。

将支架小心浸入浴槽内，使试样位于传热介质❶液面35mm以下，起始温度应至少低于该材料软化点（维卡）50℃。

加砝码，使试样承受G_A负载或G_B负载❷。开始搅拌，5分钟后调节变形测量装置，使之为零。

加热器按A速度或B速度❸等速升温。当压针头压入试样1mm时，迅速记录此时温度，此温度即为试样的软化点（维卡）。

材料的软化点以两个试样的算术平均值表示，同组试样测定结果之差大于2℃时，必须另取试样重做。

（三）塑料熔融指数测定

1、原理

本方法是测定热塑性树脂和塑料在规定温度、恒定负荷下，熔体在一定时间内流过标准出料模孔的质量。熔融指数（RZ）以g/10min表示。

2、仪器

本试验采用熔融指数仪，如图1-1-30所示。

图 1-1-30 熔融指数仪结构图

1—砝码；2—绝热衬套；3—温度计；4—压料杆；5—隔热层；6—炉体；7—料筒；8—温度控制器；9—出料模孔；10—绝热垫盘；11—托盘

3、标准试验条件

标准试验条件如表1-1-17所示。

4、测定方法

装好出料模孔，插入压料杆，开始升温，当升到所需温度后，恒温至少15分钟。

在压料杆上相距30mm处划出两个环形记号，当压料杆插入料筒，下环形记号与料筒口相平时，压料杆头离出料模孔上端的距离为50mm。

将称量好的试料（加样量见表1-1-18）加入料筒，随即加上压料杆，在5分钟内用手压的方法使压料杆下降到下环形记号和料筒口相接近的地方，然后加上试验所需载荷，待压料杆下降至下环形记号和料筒口相平时，切除已流出的样条，开始正式切取样条，弃去含有气泡的样条，至少保留连续切取的三个样条。当

---

❶ 传热介质的选择，以对试样无影响为原则，如硅油、变压器油、液体石蜡、乙二醇等均可。并须室温时具有粘度较低的特点。

❷ 因试样承受的静负载G （$G=W+R+T$）有两种：

$$G_A=9.80^{+0.49}_{-0.00}\text{N}\ (1000^{+50}_{-0}\text{gf});$$

$$G_B=49.03^{+0.49}_{-0.00}\text{N}\ (5000^{+50}_{-0}\text{gf})。$$

则应加载荷（W）见式（1-1-160）：

$$W=1000(\text{或}5000)-R-T \qquad (1\text{-}1\text{-}160)$$

式中 R——压针及负载杆的载荷，N(gf)；

T——变形测量装置附加力，N(gf)。

❸ A速度=5±0.5℃/6min。

B速度=12±1.0℃/6min。

表 1-1-17 标准试验条件

物料名称	试验温度，℃	压强 MPa(kgf/cm²)	负荷 N (gf)	物料名称	试验温度，℃	压强 MPa(kgf/cm²)	负荷 N (gf)
聚乙烯	190	0.298 (3.04)	21.18 (2160)	ABS	200	0.689 (7.03)	49.03(5000)
聚甲醛	190	0.298 (3.04)	21.18 (2160)	聚乙烯	230	0.298 (3.04)	21.18(2160)
聚苯乙烯	190	0.689 (7.03)	49.03 (5000)	聚碳酸酯	230	0.166 (1.69)	11.77(1200)

注：熔融指数在1g/10min以下的聚乙烯，允许增选温度为190℃、负荷为49.03N（5000gf）的试验条件。

压料杆下降到上环形记号和料筒口相平时，停止取样，切样冷却后称重。

加样量和切样时间间隔如表1-1-18所示。

5. 试验结果

熔融指数计算见式（1-1-161）。

$$RZ=600\cdot\frac{W}{t} \qquad (1\text{-}1\text{-}161)$$

式中 RZ——熔融指数，g/10min；

W——切取样条质量的算术平均值，g；

t——切取样条时间间隔，s。

表 1-1-18 加样量和切样时间间隔与熔融指数的关系

熔融指数，g/10min	加料量，g	切样时间间隔，s
0.15～1.0	2.5～3.0	180～300
1.0～3.5	3.0～5.0	20～60
3.5～25	4.0～6.0	10～30

注：1. 对于熔融指数较大的样品，当加上试验砝码后，压料杆很快就下降至下环形记号和料筒口相平的位置，此时就可正式切取样条。

2. 出料模孔的内径有 2.095±0.005mm (A) 和 1.180±0.015(B) 两种。

熔融指数在25g/10min以上者，可采用小出料模孔（B）测验。

二、聚氯乙烯树脂分析方法

（一）糊粘度测定

1. 仪器

低剪切速率旋转粘度计。

2. 试样配制

称取一定量的聚氯乙烯树脂，放在250ml烧杯中。在缓慢搅拌下徐徐加入增塑剂邻苯二甲酸二辛酯（按1:1质量配比），至树脂全部润湿，配成均匀糊状，于25±0.2℃恒温放置24小时，备用。

3. 测定方法❶

取以上配制好的试样，用3号转子以12r/min的转速将转子细心旋上，随后将转子及保护架一同浸入到搅拌均匀的试样中。按要求浸到转子所示刻度处，调整仪器水平，控制糊温度25±0.2℃测定，按下刻度盘指针固定开关，接通电源，刻度盘和指针开始转动，随即松开固定开关，当即指针在刻度盘上指出一定的读数，至10回转周期，按下固定开关，切断电源即可从刻度盘上读到指针读数，根据所用转子及转速，按规定扩大读数的倍数，即可得到试样的糊粘度（Pa·s）。

（二）过筛率测定（调湿法）

1. 测定方法

称取试样25g（准确至0.1g）置于烧杯中，徐徐搅拌加入0.5%的十二醇硫酸钠水溶液20ml，继续搅拌至完全湿润为止。将标准筛置于水池中，然后将经过湿润的试样倒入筛内，

❶ 本测定是参照B型粘度计操作方法规定。若使用其它型号的旋转粘度计，则参照该仪器的操作方法。

用0.5%的十二醇硫酸钠水溶液约100ml分数次洗涤烧杯，将全部试样移入标准筛(63目/cm或孔径为0.08mm)中，可用水缓慢洗涤至试样不能筛下为止。

洗完后将筛子放入70±1℃干燥箱中，干燥至恒重，取出筛子，将筛余物小心地移入已知质量的表面皿中，称重。

2. 试验结果

过筛率见式（1-1-162）：

$$x=\left(1-\frac{G_1-G_2}{G}\right)\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}162)$$

式中 x_1——过筛率，%；

G——样品质量，g；

G_1——筛余物加表面皿质量，g；

G_2——表面皿质量，g。

（三）水分含量测定

1. 测定方法

准确称取试样2g，装入已恒重的称量瓶，放入80±2℃的恒温干燥箱中，干燥2小时后取出，放入干燥器冷却至室温，称量。

水分含量见式（1-1-163）：

$$x_2=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}163)$$

式中 x_2——水分含量，%；

G_1——干燥前试样及称量瓶质量，g；

G_2——干燥后试样及称量瓶质量，g；

G——试样质量，g。

图 1-1-31 奥氏粘度计

（四）绝对粘度测定

1. 仪器

本试验采用奥氏粘度计，如图1-1-31所示。

2. 测定方法

准确称取试样0.3～0.5g，置于已知质量干燥清洁的150ml磨口锥形瓶中，按称得的试样质量沿壁慢慢注入1,2-二氯乙烷溶剂(按1g试样加100ml1,2-二氯乙烷计)，称重。将磨口锥形瓶与回流冷凝管连接，置于80～85℃水浴上，加热回流至树脂完全溶解为止（加热回流时间不少于1小时）。取下锥形瓶，冷至室温，并补足加热回流时损失的1,2-二氯乙烷量，摇匀后过滤于干燥洁净的250ml锥形瓶中，然后用移液管吸取树脂溶液7ml，沿壁注入事先测得R值的奥氏粘度计中，并将粘度计垂直于20±1℃的恒温水浴槽中，恒温10～15分钟，

用吸液球将树脂溶液慢慢吸往粘度计球形上端刻度以上，用秒表记下树脂溶液流过上下两刻度间的时间，连续测定两次，误差不超过0.2秒，取其平均值。

绝对粘度η见式（1-1-164）：

$$\eta = R \cdot d \cdot t \tag{1-1-164}$$

式中 η——绝对粘度，mPa·s；

R❶——粘度计常数；

d——1%树脂1,2-二氯乙烷溶液20℃时的相对密度❷；

t——树脂溶液流过粘度计两刻度的时间，s。

（五）聚氟乙烯树脂干筛试验方法

1．原理

将定量的树脂在规定的时间内通过机械振摆进行干筛。试验后留在筛子上的树脂，为筛留物，用质量百分率表示。

2．测定方法（所用仪器见GB 2916）

在光滑纸上称取25 g树脂，加入抗静电剂活性氧化铝0.025 g混匀。将混匀后的树脂轻轻倒入筛中，把筛牢固地装在振摆筛砂机上，启动筛机，同时开始记时，振筛20分钟停机，连同筛底取下，称取筛留物质量。

筛留物见式（1-1-166）：

$$R = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \tag{1-1-166}$$

式中 R——筛留物，%；

m_0——试样质量，g；

m_1——筛留物的质量，g。

（六）黑黄点测定

仪器采用黑黄点测定器。称取试样10 g，放置于黑黄点测定器磨砂玻璃上，在试样表面盖上光玻璃一块，然后将光玻璃左右移动，使试样厚薄均匀，用目视记数，每次记下黑黄点颗数，同一样品分析五次。

黑黄点见式（1-1-167）：

$$x = N \times z \tag{1-1-167}$$

式中 x——黑黄点，颗；

N——五次测定黑黄点数之和，颗。

---

❶ 1．粘度计常数R值的测定：以20℃时蒸馏水测得，其手续与树脂溶液测定相同，R值至少每月校正一次。粘度计常数R见式（1-1-165）：

$$R = \frac{\eta_{H_2O}}{d_{H_2O} \cdot t_{H_2O}} \tag{1-1-165}$$

式中 η_{H_2O}——20℃蒸馏水的绝对粘度，1.005mPa·s；

d_{H_2O}——20℃蒸馏水的相对密度（0.9982）；

t_{H_2O}——蒸馏水流过两刻度的时间，s。

2．奥氏粘度计规格

a．AB两刻度间的体积为2.5ml；

b．CD毛细管的长度为90～110mm，内径为0.5～0.6mm；

c．测定20℃蒸馏水流过两刻度的时间，应在60～90秒；

d．B、C、D三点为固定点，A点位置根据两刻度间的体积确定。

❷ 1%树脂溶液相对密度的测定，用比重瓶或比重天平。

（七）电导率测定

仪器采用电导仪。称取树脂20g（准确至0.1g），放入500ml锥形瓶中，注入200ml经二次蒸馏的蒸馏水，摇匀后连接冷凝管，加热煮沸回流1小时，冷却后过滤，并将滤液调整至20±1℃，将电极插入滤液中，浸渍30秒后，测定其滤液的电阻值。

电导率见式（1-1-168）：

$$x = \frac{K}{R} \tag{1-1-168}$$

式中 x——电导率，$(\Omega \cdot cm)^{-1}$；

K——电极常数，cm^{-1}；

R——10%树脂水萃取液电阻值，Ω。

（八）表观密度测定

仪器采用表观密度测定器。用支架夹住紫铜或不锈钢制成的料斗，在距离料斗口下38mm处放一只100ml已知质量的紫铜或不锈钢制成的受料器，然后将插板插住料斗口，量取树脂120ml，缓慢放入料斗，抽去插板，让树脂全部自然漏下，再将接受器平面多余的树脂用直尺沿口刮成水平，在药物天平上准确称量，测定二次取其平均值（已测样品弃去，不得重复测定）。

表观密度见式（1-1-169）。

$$x = \frac{G - G_1}{V} \tag{1-1-169}$$

式中 x——表观密度，g/cm^3；

G——受料器和树脂质量，g；

G_1——受料器质量，g；

V——受料器体积（100ml）。

三、聚乙烯树脂和聚丙烯树脂分析方法

（一）高密度聚乙烯树脂密度测定

1. 原理

本方法是用密度梯度管法，将试样沉入标有密度梯度的液柱中，比较试样与已知密度的标准玻璃浮子在梯度管中的相对高度而求得试样的密度。

2. 试样及预处理

（1）试样采用熔融指数的挤出条切成。也可以用在梯度管中能准确地读取体积中心位置，并很少搅动梯度管液柱的任何形状的试样。切取试样时应防止由于压缩应力引起试样的密度变化的可能性。

（2）试样应清洁，不能有外来杂质、气泡及裂纹等缺陷。

（3）每组试样不少于5个。

（4）试样应在温度23±2℃下处理不少于8小时。

3. 仪器

（1）密度梯度管 带磨口的高度≥300mm的量筒。

（2）标准玻璃浮子 直径为3～8mm，其密度已经标定适用于被测试样密度范围。

（3）密度计 范围为0.800～0.900，0.900～1.000g/cm³。

4. 标准玻璃浮子的制备

用直径4～7mm的玻璃管在煤气灯上吹制而成。经退火后的玻璃球体直径为3～8mm（不宜过大，以免妨碍试样的测定及搅动梯度管）。准备一种与试验所需最低密度相同的溶液，将制备好的玻璃浮子投入该溶液中，并选出沉在下部的玻璃浮子，浮在表面的废弃之。

（2）标准玻璃浮子的标定　在量筒中灌入无水乙醇和蒸馏水，搅拌均匀后，将此量筒放入23±0.1℃的恒温槽内。待溶液温度达到平衡，搅拌均匀后即可投入待标定的玻璃浮子。如果浮子下沉，滴加蒸馏水，均匀搅拌；如果浮子上升，滴加乙醇；在溶液搅拌均匀的情况下，待玻璃浮子停留在溶液中部区域不动，并至少稳定30分钟，此时量筒中溶液的密度即为玻璃浮子的密度（稳定期间量筒必须盖严，量筒中溶液的液面要低于恒温槽的液面）。若玻璃浮子的密度比需要的密度值略大时，可用水砂纸或细磨石磨擦浮子头部，至所需密度为止。

（3）量筒中溶液的密度用密度计或比重瓶测定。

5. 梯度管的配制

配制装置如图1-1-32所示。

（1）经煮沸或抽真空处理除去气泡的无水乙醇和蒸馏水混合重液的体积要多于梯度管所需全部体积的一半。轻液的体积可按式（1-1-170）求出（但不超过重液的5%）。

$$V_A > \frac{d_B \cdot V_B}{d_A} \qquad (1\text{-}1\text{-}170)$$

式中　V_A——烧杯A中液体的最初体积，ml；

V_B——烧杯B中液体的最初体积，ml；

d_A——烧杯A中液体的最初密度，g/cm³；

d_B——烧杯B中液体的最初密度，g/cm³。

图 1-1-32　梯度管配制图

（2）将以上轻、重液冷至室温后，慢慢注入烧杯A、B中，烧杯A、B间的虹吸管灌满轻液，并关闭活栓；烧杯B和梯度管间带有毛细管的虹吸管灌满重液，并关闭活栓。

（3）开动烧杯B的电磁搅拌器，使其均匀搅拌，且不至使其液面波动太大。同时打开两虹吸管的活栓，向梯度管中输液，其流速需很慢且均匀（约50ml/10min）。液体要沿梯度管壁流下，直至液体流到梯度管中所需液面。

（4）对高为250mm的梯度管，应放入5个以上沾有轻液的玻璃浮子（用清洁绸布多次擦净再沾轻液，并用滤纸吸干），使其纵贯梯度管中液柱的有效范围。待梯度管于23±0.1℃放置8小时或更长时间后，读取标准玻璃浮子体积的中心高度。用相应高度与密度准确度的直角坐标纸划出标准玻璃浮子高度-密度线性曲线。观察是否得到一条较好的接近线性的曲线。若为无规则的曲线，则该梯度管作废。

（5）梯度管最好保存在23±0.1℃下，以延长使用寿命。

6. 测定方法

（1）每天测试前必须重新标定高度-密度曲线，以鉴定该梯度管的可用性。

（2）试样经轻液浸湿，用沾有轻液的清洁绸布多次擦净，使试样表面浸润良好。再浸沾轻液后，用滤纸吸干，然后轻轻投入梯度管中。

（3）一组试样投入30分钟或更长时间之后，读其体积中心高度，每组投样时间间隔为30分钟。

（4）当发现被测试样上附有气泡时，此试样作废。

（5）当发现梯度管中测试过的试样对测试的试样在下沉过程中碰撞过多，而影响测试时，应用一根细金属线相连接的金属网篮，以100mm/10min的慢速将梯度管中全部试样及标准玻璃浮子捞出。

重新标定高度-密度曲线。如不合格，此梯度管作废。

7. 试验结果

（1）试样密度　取试样停置在梯度管中体积中心的高度值，从高度-密度曲线中查得。

（2）试验结果以每组试样的算术平均值表示，至少取三位有效数字。

（二）聚丙烯等规指数测试方法

等规指数为不溶于沸腾正庚烷的聚丙烯质量占试样质量的百分数。

1. 仪器、设备

见GB 24/2-80。

2. 测定方法

（1）试样准备　将适量的粒料试样和约2倍量的干冰混匀，然后将其粉碎（或研磨）成小颗粒，粉碎后的试样进行筛分，选取颗粒直径为0.3～0.6mm的试样；对于粉料，可将试样直接进行筛分，选取颗粒直径为0.3～0.6mm的试样。

（2）试样干燥及退火　将适量试样置于真空烘箱内，使氮气余压保持在24.0kPa(180mmHg)，于140±2℃干燥2小时；对于粉料，减压至余压6.7kPa（50mmHg），于70±2℃干燥2小时，然后将试样置于干燥器内冷却1小时。

（3）将玻璃漏斗（粒料用玻璃砂漏斗，粉料用装有滤纸筒的带孔玻璃漏斗）放在100～105℃的烘箱中干燥1.5小时，冷却，称重。

（4）精确称取5g冷却的试样于以上漏斗中。

（5）在萃取器提取阱底部横放一玻璃短管，将称好试样的漏斗置于萃取器内（测试粉料时不放玻璃短管）。

（6）在圆底烧瓶中加入200ml正庚烷，放几粒沸石，加热至即将沸腾，装好萃取装置，接通冷却水，萃取器用棉布套保温。

（7）从装好萃取装置到第一滴冷凝液由冷凝器下端滴下的时间应控制在6～10分钟内，从滴下第一滴冷凝液开始记时。

（8）调节回流速度，使正庚烷每小时抽提20±5次，连续萃取24小时。如果萃取6小时的试验结果与抽提24小时一致时，可萃取6小时。

（9）萃取结束后取出漏斗，冷至室温，用丙酮洗涤三次，用氮气吹，使丙酮尽量挥发，或在水流泵上将丙酮抽尽。

（10）将漏斗置于充氮真空烘箱内，在100～105℃，余压6.7kPa（50mmHg）下干燥2小时，冷却，称量，精确至0.1mg。

3. 试验结果

等规指数见式（1-1-171）。

$$x = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} \times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}171)$$

式中 x——等规指数，%；

w_0——漏斗质量，g；

w_1——漏斗与试样的质量，g；

w_2——萃取后漏斗与试样的质量，g。

四、聚苯乙烯树脂分析方法

（一）挥发物测定

1．测定方法

称取样品0.5g，置于已称重烧杯中，加入丁酮10ml，搅拌溶解，放通风处，使溶剂挥发后，将烧杯移入真空烘箱中，于138～140℃真空度为82.7～85.3kPa（620～640mmHg），抽真空2小时后移入干燥器中，冷却，称重。

2．试验结果

挥发物含量见式（1-1-172）：

$$x=\left(\frac{w_1-w_2}{w}\times 100\right)-x_1 \qquad (1\text{-}1\text{-}172)$$

式中 x——挥发物含量，%；

w_1——真空干燥前样品和烧杯质量，g；

w_2——真空干燥后样品和烧杯质量，g；

w——样品质量，g；

x_1——水分含量，%。

（二）相对粘度测定

1．仪器

本试验采用奥氏粘度计，如图1-1-32所示。

2．测定方法

精确称取样品0.5000g，置于50ml容量瓶中，在25±0.1℃水浴中加苯溶解后，稀释至刻度，使成浓度为1%的溶液。摇匀后，用G_3砂芯漏斗过滤，吸取7ml，注入垂直于水浴中的奥氏粘度计中，在25±0.1℃水浴中保持10分钟。用吸液球慢慢将溶液压入粘度计球形上端刻度以上。用秒表记下溶液流过两刻度的时间。用同样方法测定溶剂苯在同一干净的粘度计中流过两刻度的时间。

连续测定二次，相差不超过0.2秒，取算术平均值。

3．试验结果

相对粘度见式（1-1-173）：

$$\eta_r=\frac{T_1}{T_2} \qquad (1\text{-}1\text{-}173)$$

式中 η_r——相对粘度；

T_1——溶液流经两刻度的时间❶，s；

T_2——溶剂苯流经两刻度的时间，s。

---

❶ 苯在25℃时流经A、B两刻度测得时间应为60～80秒。

（三）粒度测定

1．测定方法

称取样品100 g（准确至0.1 g），置于 6～26 目的筛组上，振动过筛，称取筛上存留物重量。

2．试验结果

粒度含量见式（1-1-174）：

$$x = \frac{w}{100} \times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}174)$$

式中 x——粒度含量，%；

w——存留物质量，g。

（四）聚苯乙烯树脂中甲醇可溶物测定

1．原理

将试样溶解于适当的溶剂中，用甲醇使树脂在适宜温度下沉淀，过滤后将沉淀物干燥至恒重，试样的质量损失即为甲醇可溶物的量。

2．测定方法

称取0.3～0.5 g粉碎试样，用 15～30ml 溶剂（二氧六环、丁酮或氧化丙烯）使试样完全溶解。将温度为15℃的 200～250ml 甲醇置于烧杯中，在迅速搅拌下，沿玻璃棒慢慢加入完全溶解的试样，加完后用溶剂将烧杯冲洗三次，每次2ml，合并冲洗液。在搅拌下将混合物加热至不超过65℃以帮助沉淀凝聚。

将混合物用已知质量的 G_2 玻璃砂芯漏斗过滤，用甲醇将沉淀全部转移到玻璃砂芯漏斗中，用甲醇连续洗涤五次，每次25ml。把漏斗在65～70℃烘箱中烘至恒重。

3．试验结果

试样中甲醇可溶物含量见式（1-1-175）：

$$x = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \qquad (1\text{-}1\text{-}175)$$

式中 x——可溶物含量，%；

M_0——试样质量，g；

M_1——沉淀质量，g。

主要参考文献

〔1〕 ISO 1795—1974(E).

〔2〕 ISO 2058—1973(E).

〔3〕 HG 4—1383—80.

〔4〕 中国橡胶公司，橡胶工业原材料技术条件，1967年（内部资料）。

〔5〕 阎守义编，橡胶工业原材料国内外测试标准，第一册，北京橡胶工业研究所，1984年。

〔6〕 ISO 247—1976(E).

〔7〕 国产标准橡胶暂行标准，1979年（内部资料）。

〔8〕 ASTM D1416—76.

〔9〕 ISO 1658—1973(E).

〔10〕 ISO 1657—1975(E).

〔11〕 ISO 2002—1975(E).

〔12〕 ISO 2003—1975(E).

〔13〕 Kemp, A. R., Peters, H., Ind. Eng. Chem. Anal., 15, 453(1943).

〔14〕 Haslam, J., Willis, H. A., Identification and Analysis of Plastics Ist Ed. Iliffe book. 1966.

〔15〕 Sircar, A. K., Rubber Chem. Technol., 43, 1327(1970).
〔16〕 ISO 2453—1975(E).
〔17〕 ISO 1407—1976(E).
〔18〕 ASTM D1416—76.
〔19〕 HG 4—1383—80.
〔20〕 HG 4—1278—80.
〔21〕 HG 2—735—83.
〔22〕 Q/LHB 003—81.
〔23〕 Q/LHB 004—81.
〔24〕 甘Q/HG 4009—79.
〔25〕 JSR公司, JSI 2—1—3.
〔26〕 ISO Standards Handbook, 22, 1984.
〔27〕 J. 欧班斯基等著 陈本明等译,《合成聚合物及塑料手册》,化学工业出版社, 1982年。
〔28〕 朱震珍、张文华, 氟橡胶-26D中非离子端基的红外光谱分析, 上海市有机氟材料研究所, 1987年。
〔29〕 山西省化工研究所编,《聚氨酯弹性体》,化学工业出版社, 1985年。
〔30〕 Hopkins, Dawson S., and Sowell, P. R., Journal of Applied Polymer Science, 14(1), 35(1970).
〔31〕 大森英三著, 朱传璐译,《丙烯酸酯及其聚合物》,化学工业出版社, 1985年。
〔32〕 武汉市有机合成材料研究所, 氯醇橡胶中间试验技术资料, 1984年。
〔33〕 吉林化学工业公司研究院, 甲基苯基乙烯基硅橡胶技术标准, 1979年。
〔34〕 上海树脂厂, 103甲基嵌段室温硫化硅橡胶技术标准及检验方法, 1977年。
〔35〕 天津橡胶工业研究所, 国内再生胶生产概况, 1982年 (内部资料)。
〔36〕 Дроздовский, В. Ф., Нефтеперагывающая и Нефтехимическая Промышленность Обзорная информация Производство Шин, (5), 4(1989).
〔37〕 JG 1—85.
〔38〕 ISO 35—1982.
〔39〕 ISO 123—1985.
〔40〕 ISO 124—1985.
〔41〕 ISO 125—1983.
〔42〕 ISO 126—1982.
〔43〕 ISO 127—1984.
〔44〕 ISO 506—1985.
〔45〕 ISO 705—1974.
〔46〕 ISO 706—1985.
〔47〕 ISO 976—1986.
〔48〕 ISO 1409—1983.
〔49〕 ISO 1652—1985.
〔50〕 ISO 2006—1974.
〔51〕 ISO 3136—1983.
〔52〕 ISO 3899—1976.
〔53〕 ISO 3900—1976.
〔54〕 ISO 4655—1985.
〔55〕 ASTM D1417—83.
〔56〕 ASTM D4026—81.
〔57〕 ASTM D1278—84.
〔58〕 JIS K6381—82.
〔59〕 JIS K6387—82.
〔60〕 JIS K6392—82.
〔61〕 JIS K6398—76.
〔62〕 GB 2916—82.
〔63〕 GB 2412—80.
〔64〕 GB 2896—82.

第二章　橡胶配合剂分析方法

第一节　硫化剂、促进剂、防老剂和活性剂分析方法[1,2]

一、通用分析方法

（一）熔点测定

熔点是有机化合物的一项物理常数，在有机物的鉴定中，熔点的测定是一项极为重要的判断依据。熔点与物质的纯度之间有着敏锐的特定关系，当物质含有杂质时，则熔点就会降低。表1-2-1为促进剂M熔点与纯度对应关系。由此可见，熔点可以作为判断有机化合物纯度的标志。

表 1-2-1　促进剂M熔点与纯度对应关系

样品编号	熔点，℃	纯度，%	样品编号	熔点，℃	纯度，%
1	171.7	98.2	3	170.3	95.70
2	170.7	97.08	4	169.4	94.60

1．毛细管测定法

（1）熔点测定器　用毛细管方法测定熔点，所用的热浴（介质）装置有许多种。要求热浴具有加热均匀，容易控制加热速度，以及具有装配简单、灵便等特点。但随要求加热温度的不同不可避免的亦会引起一定的误差。本试验采用双浴式熔点测定装置，见图1-2-1及图1-2-2。

图 1-2-1　双浴式熔点测定装置
1—圆底烧瓶；2—试管；3.4—胶塞；5—温度计；6—辅助温度计；7—毛细管

图 1-2-2　电热法熔点测定器
1—温度计；2—电热测定器；3—胶塞；4—辅助温度计；5—100～300W电热丝；6—毛细管

图1-2-1所示为250ml圆底烧瓶。直径80mm，颈长20～30mm，口径30mm，试管长度约100～110mm，直径20mm。

图1-2-2为电热法熔点测定器。该测定器的玻璃管内有100～300W电热丝，连接在1kVA调压器上。

（2）熔点热浴载热体　测定熔点的热浴载热体，通常多用浓硫酸为加热介质，适用于熔点在300℃以下的测定。可将6份浓硫酸与4份硫酸钾混合物作为365℃熔点测定的介质。该混合物在室温条件下为固体，使用时应先缓慢熔融，以防胀裂。除上述载体液外，亦可选用其它的液体，常用的熔点热浴载热体见表1-2-2。

表 1-2-2　几种常用的熔点热浴载热体

载热体	石蜡油	甘油	浓硫酸	磷酸	石蜡	浓硫酸7份 硫酸钾3份	浓硫酸6份 硫酸钾4份	有机硅油
极限加热温度，℃	230	220	250	300	300	250	365	350

（3）测定步骤　将测定加热减量（或水分）后的试样在玛瑙研钵中研细，装入一端已被封闭的清洁、干燥的毛细管中。经直立方向投掷毛细管10余次，至毛细管中试样紧缩至2～3mm高即可。立即将毛细管的另一端封闭。缓缓加热载热体，待温度升至距预测试样熔点前约20℃左右时，将装有试样的毛细管附着于温度计上。调整试样层面与温度计水银球的中部在同一高度后插入载热体中，并以每分钟2℃的速度升温。待温度升至距预测熔点前约10℃时，以每分钟约1℃的速度升温。整个过程需细心观察试样在毛细管中的变化情况。当试样收缩，开始出现液态时的温度即为该试样的初熔温度；当毛细管内的试样完全液化时的温度则为试样的全熔温度。初熔温度与全熔温度之间的间距为试样的熔程。所得熔点按式（1-2-1）进行温度校正。

$$T = t + 0.00016h(t - t') \qquad (1\text{-}2\text{-}1)$$

式中　T——熔点，℃；

t'——温度计指示的温度，℃；

t'——辅助温度计指示的温度，℃；

0.00016——水银体积表观膨胀系数；

h——露出液面的水银柱高度，mm。

2. 显微加热台测定法

应用显微加热台测定有机物的熔点，仅需极少量试样即能直接观察到试样熔化时状态的变化，并能看到试样在加热过程中的升华、分解、脱水、晶形的转变等。该法比毛细管方法更方便准确，目前逐渐被广泛应用。常用的仪器装置是考夫勒熔点测定仪，见图1-2-3。

测定熔点时，取一块18mm²显微镜用玻璃载片，用不锈钢刮匙的尖端挑几粒结晶置于玻璃载片上，再用一块盖片将试样盖住。用镊子夹住玻璃片放在金属加热台上，调整玻璃载片及显微镜，使试样能清晰呈现在视野中，然后盖上桥玻璃用以保温，再盖上圆形厚玻璃片，重新调整显微镜的焦距，使物像清晰。接通电源，先用较快的加热速度加热，使温度升至熔点以下10℃附近，暂切断电源，直到温度开始下降时，再继续以每分钟2℃的升温速度加热。当温度升至低于熔点温度3℃时，要以每3～4分钟升温1℃的速度升温至试样的形状变圆并开始成为油球状为止，这时温度即为该物质的熔点。如果试样很快地变为液滴，表明加

图 1-2-3 考夫勒熔点测定仪

1—调节载片支持器把手；2—显微镜台；3—有磨砂边的圆玻璃盖；4—桥玻璃；5—薄的覆盖；6—特殊玻璃载片；7—可移动的载片支持器；8—中心有孔的加热板；9—与电阻箱相连的接头；10—校正过的温度计；11—冷却加热板用的铝片

热速度过快，须要重做。测毕需取下玻璃盖片及桥玻璃片，用镊子取出载物片用丙酮淋洗，用镜头布揩净备用。所用的温度计亦需要校正。

3. Amp-2型自动熔点仪

（1）基本原理 本机系根据物质的固、液相透光程度的不同，并利用光-电转换原理，得到物质在整个熔化过程的谱图，以此作为判定物质熔点的根据。其典型谱图如图1-2-4。

图 1-2-4 光通量与温度示意谱图

图1-2-4中曲线AB段为该物质在受热熔化前物料的力学和晶向变化等物理特性，并非正式熔化；BC段为正式熔化过程的曲线；B点是AB与BC切线的交点，应为初熔点；C点是BC与CD线的切线交点，应为终点。CD线段为完全熔化状态，光通量不再变化。由物相观察到：AB为固相区，BC为固-液相区，CD为液相区。如果继续加热，曲线还将会有变化，这是由于该物质的分解、蒸发等过程而引起的。

（2）适用范围及精度 测量温度可在室温至300℃的范围内。仪器的测量精度是±0.2℃，熔点测定的重复性±0.3℃。以24字符点阵打印机自动打印的输出方式，输出项目为熔化过程曲线（包括x－y座标）和熔程测定结果等。键盘输入方式项目为升温速度、装样温度、降温温度等。仪器见图1-2-5。

本机采用光-电原理代替目测，便于研究、分析并保留测定结果的全过程（可绘谱图）。提高了测量的准确度和精密度。由于实现了仪器化，由金属均热炉代替了油浴，减少了环境污染，改善了工作条件。

（3）测定步骤

a. 开机 打开电源，指示灯亮，同时LED显示器字符为“E”，预热1分钟。

图 1-2-5 AMP-2A型微机自动熔点仪

b．将待测的试样装入毛细管（毛细管应干燥、无油及其它污物），毛细管封底高度要小于1mm。

c．待测样品的熔点值在0～300℃内时，以温度快速扫描测定。将试样毛细管插入测试孔1、孔2中，按启动键，在30分钟内加热体温度由室温快速升至300℃。若试样在此间熔化，仪器会发出音响讯号，随后打印机会自动打出速测结果，见图1-2-6。

图 1-2-6 快速打印测定结果

试样 1—糖精；2—香草醛

d．已知熔点范围的试样测定步骤 设定装样温度（一般以熔点温度前10℃为装样温度）。按下打印键，打印机开始打印，以8秒钟打一次温度和透光通数值，以0.5～1.5℃/min的升温速度进行熔点的测定。仪器在测出熔点并在打印的同时会自动降温以待下次测试，测试结果见图1-2-7。

在测定熔点过程中，如不需要打印曲线，就可不按“打印键”。记录纸上只印出测试结果，而无熔化曲线。

（二）加热减量测定

橡胶促进剂、防老剂在规定温度条件下加热后，损失的质量百分数称为加热减量。常用促进剂、防老剂的加热温度加表1-2-3。

表 1-2-3 常用促进剂、防老剂的加热温度

加热温度,℃	促进剂品种	防老剂品种
45	H、NOBS、TETD	4010NA、AH、264、RD
70	M、D、DM、TMTD、CZ、MZ、NA22、PX、P、EZ、TMTM、TE、DZ、DMD	D、4010、MB、DPPD、(H)D、D、2246、4020、DBH
106		DNP、MB

图 1-2-7 AMP-2A微机自动测定结果谱图

1. 仪器

（1）电热恒温干燥箱 温度波动范围±2℃。

（2）称量瓶 φ45×30mm。

（3）干燥器 内装变色硅胶或无水氯化钙。

2. 测定步骤

调节电热恒温干燥箱至规定温度（视产品不同而异）。将两个带盖的称量瓶按与试样测定相同的步骤在干燥箱中进行干燥。并冷却至室温，称量。然后在两个称量瓶中分别称取试样2g（准确至0.0002g），置于电热恒温干燥箱的上层，将称量瓶对称置于温度计水银球两侧约100mm左右，打开瓶塞保持2小时（产品标准有特殊规定者除外）。将称量瓶取出移入干燥器内，冷却至室温（约需30分钟），称量至恒重。

3. 计算

加热减量按式（1-2-2）计算：

$$x = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}2)$$

式中 x——加热减量，%；

G_1——加热前试样与称量瓶质量，g；

G_2——加热后试样与称量瓶质量，g；

G——试样质量，g。

4. 影响因素

上述操作方法是指试样在定时、定温烘干后的减量结果。一般试验证明称量可以达到恒定。为使结果可比性更强，要求试样的称量条件、称量瓶的规格、控制的温度、时间均趋于一致。

（三）灼烧减量测定

无机配合剂在灼烧温度下失去易分解物和挥发物（如水、二氧化碳、有机杂质等），其总称为灼烧减量。

1．测定方法

称取1～3 g试样（准确至0.0002 g）于已恒重的磁坩埚中，先以低温灼烧，数分钟后移入800℃的高温炉内，灼烧2小时，取出坩埚稍冷后，移入干燥器内，冷却至室温（约30分钟），称量，直至恒重。

2．计算

灼烧减量按式（1-2-3）计算：

$$灼烧减量(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}3)$$

式中 G_1——试样和坩埚灼烧前的质量，g；

G_2——试样和坩埚灼烧后的质量，g；

G——试样的质量，g。

（四）灰分测定

1．仪器

（1）瓷坩埚 30ml。

（2）干燥器 内盛变色硅胶或无水氯化钙。

（3）高温炉

2．测定步骤

在两个已恒重的瓷坩埚内，分别称取试样1.5～2.0 g（准确至0.0002 g），在电炉上慢慢加热，以除去挥发分，在试样不着火的条件下全部炭化。将坩埚放入高温炉内，加盖时，要留有狭缝，在800～900℃灼烧2小时（产品标准有特殊规定者除外），取出在空气中放置2分钟，再移入干燥器内冷却至室温（约30分钟），称量。再置于高温炉内灼烧30分钟，称量。直至质量之差小于0.0005 g为止。

3．计算

灰分含量按式（1-2-4）计算：

$$y=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}4)$$

式中 y——灰分含量，%；

G_1——灼烧后的坩埚和灰分总质量，g；

G_2——空坩埚的质量，g；

G——试样的质量，g。

（五）盐酸不溶物测定

无机助促进剂中的盐酸不溶物主要指极少量的硅酸盐等。

1．测定步骤

称取5 g（称准至0.0002 g）试样置三角瓶中，用50ml水浸润，加入体积比为1:1盐酸至试样溶解（约50ml）。盖表面皿，煮沸5分钟，用定量滤纸过滤，以水洗涤残渣至无氯离子为止（用硝酸银溶液检查）。将滤纸及不溶物放入已恒重的坩埚内，烘干、炭化后移入800℃高温炉中灼烧2小时，取出冷却，移入干燥器内冷却至室温（约30分钟），称量。直至质量之差小于0.0005 g为止。

2．计算

盐酸不溶物按式（1-2-5）计算：

$$盐酸不溶物(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}5)$$

式中 G_1——盐酸不溶物与坩埚总质量，g；

G_2——空坩埚的质量，g；

G——试样的质量，g。

3．注意事项

称好的试样，以盐酸溶解以前，须用水先润湿好，否则容易崩溅，给试验带来误差。

（六）细度测定

1．仪器

（1）20～200目筛　所选用的网目或孔径视不同的试样而定。

（2）毛刷　毛长约40mm，宽30mm。据产品标准确定用软毛刷或漆刷。

（3）表面皿

2．测定步骤

称取规定量的试样（除有特殊规定外，一般为10g，准确到0.1g），放入筛内，用毛刷反复刷擦，直至大部分试样通过。将筛内余物移到清洁光滑的玻璃板或纸上，再刷擦，过筛。将留在筛面上的剩余物移至已知质量的表面皿上进行称量（准确至0.0002g）。

3．计算

细度含量按式（1-2-6）计算：

$$x=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}6)$$

式中 x——细度的含量，%；

G_1——表面皿和筛余物的质量，g；

G_2——表面皿的质量，g；

G——试样的质量，g。

软毛刷可选用6～8cm（2～2.5in）的油漆刷较好。试样中如有松散的结团颗粒，可适当用力刷擦，通过筛网即视为通过。

图 1-2-8　NDJ-1型粘度计

1—钳住指针的操作杠；2—手柄；3—电源线，4—支架；5—电源开关；6—水准器；7—分度圆盘；8—转子接头螺杆；9—转子；10—保护架

（七）粘度测定（旋转粘度计法）

粘度是液体的内摩擦，体现出一层液体与另一层液体做相对运动时的阻力。

粘度随温度不同而变化，因此，表征粘度值时须注明温度。

1．仪器

（1）旋转粘度计　NDJ-1型，见图1-2-8。

（2）超级恒温器　温差±0.1℃。

（3）温度计　分度值0.1℃。

（4）烧杯　直径不小于7cm。

2．测定步骤

（1）将仪器安装在固定支架上，校正水

平。开启超级恒温器至工作状态。

（2）将试样置于烧杯中，插入温度计，放入超级恒温器内恒温，使试样在规定温度范围内恒温。

（3）视试样粘度的大小，选择适宜的转子及转速。将转子及保护架装在仪器上，调节转速旋钮至适用的范围。

（4）升降仪器，使转子浸入试样内并使液面与转子液位标线对齐，维持仪器的水平。

（5）开启电源，使转子在试样内旋转，待指针趋于稳定后压下操纵杆，钳住指针，使指针停在视线内，读出指示数值。

（6）维持试样温度不变，重复上述步骤。

3．计算

测定温度为 t 时试样的绝对粘度μ_t按式（1-2-7）计算。

$$\mu_t = k \cdot s \tag{1-2-7}$$

式中 k——系数，根据转子及转速不同由仪器确定；

s——圆盘读数。

（八）机械杂质测定

对于树脂块状或片状的配合剂试样，其杂质或异物的检验不能采用筛余物测定方法，只能用机械杂质的测定方法，如防老剂A和防老剂AH等。

1．测定步骤

用粗天平称取5～10 g 试样于烧杯中，加50ml溶剂（乙醇、苯等），在水浴上加热溶解。用已恒重的100目筛网过滤，尔后以溶剂洗涤，放在105±2℃的恒温箱中烘2小时，于干燥器内冷却至室温（约30分钟），称量。

2．计算

机械杂质按式（1-2-8）计算：

$$\text{机械杂质}(\%) = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100 \tag{1-2-8}$$

式中 G_1——筛网与杂质的质量，g；

G_2——筛网质量，g；

G——试样的质量，g。

（九）磁铁吸出物测定

当配合剂中有金属细粉颗粒时，会对橡胶绝缘制品的绝缘性能造成直接的影响。因此，用作电缆等橡胶制品的原材料需进行磁铁吸出物的测定。

1．测定步骤

电磁铁装置❶用电源50Hz的交流电。所用电压和电阻视具体情况而定。一般用8V，最大可到22V，用低电压较为安全。所用电阻亦随电压而变。

用粗天平称取100 g 试样在玻璃板上平铺成一薄层，用电磁铁块在试样上方移动，并充分接触，使磁铁吸出物被吸在电磁铁上。移开电磁铁，将附着于磁铁上的非金属物质置于有乙醇或苯的烧杯内。将电磁铁置于恒重的表面皿上。切断电源后，使磁铁吸出物落到表面皿

❶ 电磁铁装置可用0.25kg的永久性磁铁代替。操作时先用一张白纸将磁铁包住，按上述方法使其在试样上方移动使试样内的被吸物附到纸上。将磁铁移到表面皿内，先用95%乙醇浸洗磁铁数次，以除去非金属物质。被吸到磁铁上的磁铁吸出物按上述方法进行干燥，称重。

上，并用毛刷将其全部刷到表面皿内，放到105±2℃的恒温烘箱内加热2小时，取出在干燥器内冷却至室温（约30分钟），称量，直至质量差不超过0.0005 g为止。

2．计算

磁铁吸出物按式（1-2-9）计算：

$$磁铁吸出物(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}9)$$

式中 G_1——表面皿和磁铁吸出物的质量，g；

G_2——表面皿的质量，g；

G——试样的质量，g。

（十）促进剂、防老剂的定性鉴定

1．化学法

（1）鉴定促进剂的试剂配制　称取25 g油酸，加热至280℃加入碳酸钴5 g，溶解后冷却至室温，加入100ml苯，搅拌均匀后贮于磨口瓶中备用。使用时取少量上述油酸钴浓溶液，按比例稀释至20倍，配成1%油酸钴溶液。

（2）测定方法　称取试样20mg，以2～3滴苯溶解于白色凹瓷板中，加1滴1%的油酸钴试剂。观察该混合液的颜色变化以确定促进剂的种类。各类促进剂的特征呈色反应如下所示。

a．醛胺类	H（甲醛胺）	灰紫色稍具绿荫
	乙醛胺	无色
	甲醛苯胺	无色
	甲醛对甲苯胺	无色
b．胍类	二苯胍	紫色
	二邻甲苯胍	紫色
	三苯胍	淡紫色
	苯基邻甲苯胍	深红色
	（1000号）邻甲苯基二胍	朱红色

c．硫脲类　若用稀碘酒溶液少许氧化后，再以1%油酸钴试之，则呈现绿蓝色。

d．噻唑类	MBT	草绿色
	MBTS	无色，若先以微量的盐酸及锌粉还原后再试，则呈现出草绿色
	2-MT	浅蓝色

e．次磺酰胺类　次磺酰胺类为黄绿色。

f．秋兰姆类　秋兰姆类为无色，若先用稀盐酸及锌粉还原，则呈现黄绿色。

g．黄原酸盐　黄原酸盐为绿色。

（3）常用防老剂鉴定试剂的配制

a．试剂的制备

① 试剂Ⅰ（对硝基苯胺-亚硝酸钠溶液）　称取1 g对硝基苯胺溶解于50ml体积比为1:1的盐酸中，用水稀释至100ml。另取2.5 g亚硝酸钠于100ml水中。使用前两种溶液按体积比5:1混合，放置约15分钟才能使用。

② 试剂Ⅱ（5%硝酸铋溶液）　称取硝酸铋5 g溶解于8.3mlc(HNO_3)=6mol/L的硝酸

中，待完全溶解后用水稀释至100ml。

⑧ 试剂Ⅲ（4%过氧化二苯甲酰的苯溶液） 称取2g过氧化苯甲酰溶解于50ml苯中。

b．测定方法 取试样少许于白瓷板上，加1～2ml丙酮溶解试样。加上述各类试剂2～3滴，参照表1-2-4的各类防老剂的呈色特征反应以确定试样所属的类别。

表 1-2-4 各类防老剂的呈色特征

防老剂名称	试剂Ⅰ	试剂Ⅱ	试剂Ⅲ	防老剂名称	试剂Ⅰ	试剂Ⅱ	试剂Ⅲ
防老剂甲	紫色			对苯二酚单苄醚	柠檬黄色		棕色干后灰紫
防老剂乙	深紫色			防老剂H	污玫瑰红转深紫色		
防老剂4010	铜红色			防老剂BLE	红紫色		
防老剂MB		鲜红色沉淀		防老剂DNP	污绿转棕有灰边		

2．薄层色谱法

（1）薄层板、展开剂、显色剂的制备 称取硅胶G 10g，可溶性淀粉0.5g，正硅酸锌锰0.5g调制成糊状，涂在200×50×2mm的玻璃板上。

常用的五种展开剂是：①甲苯混合液：甲苯:乙醇:浓氨水按100:0.5:0.05体积比配制；②苯；③甲苯；④ 1,2-二氯乙烷；⑤三氯甲烷。

显色剂 0.2%2,6-二氯醌氯亚胺无水乙醇溶液；

2%四硼酸钠水溶液（含5%乙醇溶液）。

（2）测定步骤 用毛细管取约5μl的防老剂或促进剂溶液点在硅胶G的板上。每块板可滴2～3个样品。将展开剂倒入层析缸中，插入点好试样的薄层板。盖好盖子，用上行法展开。试样板的下沿离开溶剂约1cm。当展开剂在薄层板上行移动约15cm时，取出薄板晾干，用喷雾器喷淋2,6-二氯醌氯亚胺显色剂，再晾干，部分显色后，再喷四硼酸钠溶液，显色。

$$R_f=\frac{\text{斑点移动距离}}{\text{展开剂移动距离}}$$

常用促进剂和防老剂在不同展开剂中的R_f值和斑点颜色见表1-2-5和表1-2-6。

（3）讨论

a．展开剂的比较。甲苯混合液的效果最好。具有分离能力强、斑点规整的特点。另外四种展开剂略有拖尾现象，用加少许氨水的办法即可抑制拖尾。

b．显色剂的选择。2,6-二氯醌氯亚胺显色灵敏，且鲜艳持久。

c．R_f值的再现性。R_f值的大小取决于硅胶G的活度、涂层的厚度、展开时的温度和展层板的倾斜角度等。只要严格操作规程，可以得到满意的R_f值的再现性。

d．斑点重叠干扰时，可以选用不同的展开剂。由于不同展开剂的R_f值不同，即可把重叠的斑点分开。

二、硫化剂分析方法

（一）硫黄分析方法

1．pH值测定

称取10g（称准至0.1g）试样，置于锥形瓶中，用中性乙醇湿润后，加100ml蒸馏水，盖上小漏斗，加热至微沸约20分钟，冷却，用酸度计测定清液的pH值（煮沸过程中基本上

表 1-2-5 24种促进剂在不同展开剂中的R_f值和斑点颜色

序号	简称	化学名称	溶剂	展开剂				
				甲苯混合液	苯	甲苯	1,2-二氯乙烷	三氯甲烷
1	PX	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	三氯甲烷	0.38黄	0.67黄	0.52黄	0.87黄	0.95黄
2	774	环已基乙基二硫代氨基甲酸-N-环已基乙基铵	乙醇	0.51褐	0.50褐	0.32灰	0.79黄	0.93灰
3	PZ	二甲基二硫代氨基甲酸锌	三氯甲烷	0.31棕	0.46灰	0.29棕	0.79褐	0.82棕
4	ZDC	二乙基二硫代氨基甲酸锌	三氯甲烷	0.51褐	0.71褐	0.55褐	0.85灰	0.89褐
5	PPD	五亚甲基硫代氨基甲酸六氢吡啶	乙醇	0.22棕	0.11褐	0.17褐	0.36褐0.61、0.75黄	0.56、0.78褐
6	SDC	二乙基二硫代氨基甲酸钠	乙醇	0.37黄	0.30褐	0.55褐	0.84、0.63黄	0.89、0.78褐
7	TEDDC	二乙基二硫代氨基甲酸碲	三氯甲烷	0.38褐	0.26褐	0.56褐0.23黄	0.89、0.63褐	0.89、0.71褐
8	SED	二乙基二硫代氨基甲酸硒	丙酮	0.18褐	0.11褐	0.43 0.26黄	0.65、0.85灰	0.83、0.73、0.54黄
9	KBX	正丁基黄原酸钾	水	0.99红	0.97红	①	①	①
10	TMTD	二硫化四甲基秋兰姆	三氯甲烷	0.26灰	0.12灰	0.07灰	0.46灰	0.42灰
11	TMTM	一硫化四甲基秋兰姆	三氯甲烷	0.24灰	0.11灰	0.03灰	0.37灰	0.38褐、0.13、0.32灰
12	DM	二硫化二苯并噻唑	三氯甲烷	0.38红	0.20红	0.07黄	0.52黄	0.40黄
13	DS	2-(4-吗啡啉基) 二硫化苯并噻唑	三氯甲烷	0.20褐	0.05褐	0.04褐	0.27灰	0.41褐
14	M	2-硫醇苯并噻唑	三氯甲烷	0.17红	0.12红	0.09红	0.32红	0.27红
15	MZ	2-硫醇苯并噻唑锌盐	丙酮	0.16黄	0.14黄	0.09黄	0.25黄	0.37黄
16	DZ	N,N'-二环已基-2-苯并噻唑次磺酰胺	丙酮	0.54黄	0.55褐	0.51 0.16黄	0.61、0.32黄	0.68、0.46黄
17	CZ	N-环已基苯并噻唑次磺酰胺	三氯甲烷	0.33褐	0.28褐	0.21灰	0.57褐	0.65灰
18	DIBS	N,N'-二异丙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	丙酮	0.51褐	0.47褐	0.37 0.20黄	0.62、0.31、0.57黄	0.79、0.32黄
19	NOBS	N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	三氯甲烷	0.13褐	0.05灰	0.03 0.16褐	0.22、0.58褐	0.33、0.61褐
20	H	六亚甲基四胺	三氯甲烷	0.00灰	0.00灰	0.00灰	0.00灰	0.00灰
21	DPG	二苯胍	三氯甲烷	0.00灰	0.00灰	0.00灰	0.00灰	0.00灰
22	NA22	乙烯硫脲	乙醇	0.00灰	0.00灰	0.01灰	0.06灰	0.07灰
23	CA	N,N'-二苯基硫脲	丙酮	0.11黄	0.00红	0.04褐	0.35棕	0.51棕
24	F	是DM+D+H的混合物	三氯甲烷	0.15	0.01			
				0.35黄	0.21黄	0.15黄	0.25、0.32黄	0.49、0.17黄
				0.04	0.00			

① 拖尾现象。

要保持原体积，否则需补充分量)。

2. 纯度测定

（1）差减法　用扣除杂质含量的差减法来算出硫黄纯度。硫含量以质量百分数表示，见式(1-2-10)：

$$x = 100 - (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5) \tag{1-2-10}$$

式中　x——硫含量，%；

x_1——水分百分含量；

x_2——灰分百分含量；

x_3——酸度百分含量；

x_4——有机物的百分含量；

x_5——砷的百分含量。

表 1-2-6　28种防老剂在不同展开剂中的R_f值和斑点颜色

序号	简称	化学名称	溶剂	展开剂				
				甲苯混合液	苯	甲苯	1,2-二氯乙烷	三氯甲烷
1	4010NA	N-异丙基-N-甲基苯基对苯二胺	丙酮	0.23灰黄	0.08灰 0.00绿	0.07灰 0.00绿	0.29黑灰 0.00绿	①
2	DNP	N,N'-二-β-萘基对苯二胺	丙酮	0.51红	0.51红	①	0.79①红	①
3	4010	N-环己基-N-苯基对苯二胺	丙酮	0.29灰	0.12灰	0.10灰	0.37黑灰	0.63褐
4	DPPD	N,N'-二苯基对苯二胺	丙酮	0.61黑 0.73灰 0.86紫	0.51黑0.00黑 0.65绿0.79紫	0.43黄	0.79黄	0.85黄
5	4020	N-(1,3)-二甲基丁基-N'-苯基对苯二胺	丙酮	0.88黄	0.22黄	0.19黄	0.48黄	0.61灰
6	4030	N、N-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺	三氯甲烷	0.09红	0.00红	0.00红	0.07红	0.22红
7	AW	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	丙酮	0.27绿	0.15绿	0.09绿	0.29绿	0.65绿
8	BLE	丙酮和二苯胺高温反应产物	丙酮	0.80蓝	0.83蓝	0.73蓝	0.82蓝	0.91蓝
9	AP	丁间醇醛-α萘胺（低分子量）	丙酮	①	0.00灰	0.02灰	0.00灰0.25灰	①
10	AH	丁间醇醛-α-萘胺（高分子量）	丙酮	0.19紫0.26棕 0.45紫0.63绿	0.21紫0.00紫 0.07紫0.6绿	0.51绿0.00绿 0.06紫0.17蓝	0.45蓝 0.33紫	0.63紫
11	A	苯基-α-萘胺	丙酮	0.87黄	0.96黄	0.81黄	0.81黄	0.91黄
12	D	苯基-β-萘胺	丙酮	0.85紫	0.93紫	0.87红 0.80紫	0.89紫	0.89紫
13	OD	辛基化二苯胺	丙酮	0.97红 0.88绿	0.97灰	0.91红 0.86灰	0.93红 0.91蓝	0.96红 0.93灰
14	DOD	4,4'-二羟基联苯	丙酮	0.00灰	0.00灰	0.00灰	0.05灰	0.00灰
15	2246	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	丙酮	0.75黄	0.86黄	0.65黄	0.89黄	0.87黄
16	264	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	丙酮	0.95黄	0.88黄	0.93黄	0.94黄	0.93黄

续表

序号	简称	化学名称	溶剂	展开剂				
				甲苯混合液	苯	甲苯	1,2-二氯乙烷	三氯甲烷
17	DBH	对苯二酚二苄醚	丙酮	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定
18	2246-2S	2,2′-二硫化双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	三氯甲烷	0.96黄	0.91黄	0.96黄	0.94黄	0.95黄
19	ZALKA	三叔丁基对苯基苯酚	丙酮	0.98紫 0.60紫	0.90紫 0.65紫	0.93紫 0.65紫	0.87紫 0.97紫	0.97紫 0.72紫
20	NKF	(酚类防老剂，拜耳商品)	丙酮	0.32黄	0.25黄	0.19黄	0.54黄	0.43黄
21	SP	苯乙烯化苯酚	丙酮	0.39 0.84紫	0.41紫 0.79紫	0.34紫 0.83紫红	0.70紫 0.93紫红	0.63紫 0.94紫红
22	NBC	二丁基硫化氨基甲酸镍	丙酮	0.82褐	0.91褐	0.79褐	0.92褐	0.93褐
23	MB	2-硫醇基苯并咪唑	丙酮	0.00红	0.00红	0.00红	0.03红	0.020红
24	CMA	N-环己基对甲氧基苯胺	酒精75%	0.17绿	0.11绿	0.09蓝	0.23蓝	0.34蓝
25	CEA	N-环己基对二氧基苯胺	乙醇	0.14绿	0.11绿	0.10蓝	①	0.29蓝
26	BOUR	N-烷基-N′-氧二亚乙基硫脲	三氯甲烷	0.00红	0.00褐	0.00黄	0.03黄0.04黄	0.04黄0.17黄
27	SOUR	(硫脲衍生物，日本川口商品)	三氯甲烷	0.00红	0.00褐	0.00黄	0.03黄0.04黄	0.04黄0.17黄
28	TNP	三壬基苯亚磷酸酯	丙酮	0.90 0.30紫	0.35红 0.87紫红	0.23黄	0.53黄	0.51黄 0.85紫

① 拖尾现象。

（2）重量法　称取0.5g（准确至0.0002g）试样，置于250ml烧杯中，加2～3ml乙醇湿润，再加16～18ml 10%的氢氧化钠溶液。盖上表面皿，在水浴上加热至硫黄完全溶解。冷却后移入250ml容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用干燥滤纸过滤，吸取50ml滤液于500ml烧杯中，加约10ml 15%的过氧化氢，缓缓加热至溶液完全退色。再加5ml 15%的过氧化氢，在砂浴上煮沸约15分钟，加入2滴1%的酚酞指示剂，用1:1盐酸溶液中和至溶液红色消失，再过量2.5ml，加200ml水，置烧杯于电炉上加热至近沸，在搅拌下逐滴加入20ml 10%的氯化钡溶液。在沸水浴上保持1小时，并经常搅拌。冷却，静置30分钟，用慢速定量滤纸倾泻过滤。用热水洗涤沉淀至无氯离子为止（用1%硝酸银溶液检查）。将滤纸和沉淀置于恒重的磁坩埚中，在电炉上炭化后移入800℃的高温炉中，灼烧2小时，取出稍冷后移入干燥器中，冷至室温（约30分钟），称量至恒重。

硫黄纯度计算见式（1-2-11）：

$$\text{硫黄纯度}(\%)=\frac{(G_2-G_1)\times 0.1374\times 250}{G\times 50}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}11)$$

式中　G_1——坩埚的质量，g；

G_2——坩埚和硫酸钡质量，g；

G——试样质量，g；

0.1374——硫酸钡换算成硫黄的系数。

（3）二硫化碳溶解法　称取0.3～0.5g（准确至0.0002g）干燥的硫黄于小烧杯中，加约25ml二硫化碳（视溶解情况酌情增减），完全溶解后，用经干燥恒重过的砂芯漏斗过滤，洗净烧杯。然后将漏斗放入70±2℃的烘箱内烘干，1小时后取出，移入干燥器内，冷

却至室温，称重。

硫黄纯度计算见式（1-2-12）：

$$硫黄纯度(\%)=100-\frac{G_1}{G_2}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}12)$$

式中 G_1——烘干后杂质质量，g；

G_2——试样质量，g。

3．酸度测定

称取25 g通过60目筛的试样（称准至0.1 g），置于250ml具磨口塞锥形瓶中，加25ml异丙醇，塞上瓶塞，振摇至硫黄完全湿润，再加50ml水，塞上瓶塞，不时摇动20分钟之后，加3滴酚酞溶液，用$c(NaOH)=0.1mol/L$氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色，保持30秒不退色即为终点。

硫黄酸度计算见式（1-2-13）：

$$酸度(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.049}{G}\times A\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}13)$$

式中 V——氢氧化钠标准溶液用量，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.049——$c(NaOH)=1mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当于硫酸的克数；

A——水分校正值，$\frac{100}{100-x_1}$（x_1为水分百分含量）。

注意事项：

① 异丙醇使用前要煮沸，冷却并用0.1mol/L氢氧化钠溶液中和至酚酞终点；

② 平行测定允许相对偏差不大于20%。

4．硫黄中有机物测定

（1）原理 硫黄在氧气气流中燃烧，生成二氧化硫、三氧化硫和二氧化碳。前二者用铬酸氧化、硫酸吸收；后者用氢氧化钡吸收，然后以酚酞和改良甲基橙为指示剂进行滴定。

图 1-2-9 燃烧和吸收装置

（2）仪器 燃烧及吸收装置如图1-2-9所示。汞封或水封（A）：有一内管插入汞面以下1cm深或水面以下15cm深；三个U形管（B_1，B_2，B_3）：具有两支侧管和磨口塞，侧管直径为15mm，U形管高度为150mm；流量计（C）：适用于测量20～200ml/min的氧流量；燃烧管（D）：外径20mm，长70cm的透明石英管，管的一端有15mm长的一段外径缩为4mm；

管式炉（E）：可控制温度为800～900℃；管式炉（F）：可控制温度为400～500℃；洗气瓶（G_1～G_6）共6只，容量为250ml；燃烧舟、瓷舟：88×12mm。

（3）试剂　氢氧化钡：$c\left[\frac{1}{2}Ba(OH)_2\right]=0.05mol/L$溶液，加入数滴酚酞指示剂，该溶液须用装有碱石棉的捕集管与空气中的二氧化碳隔绝。

铂石棉：含铂5～10%。

改良甲基橙：溶解0.25g甲基橙和0.15g二甲苯蓝于50ml乙醇中。

（4）测定方法

a．准备工作　在干燥的U形管B_1和B_2中装入碱石棉，碱石棉上面填一团玻璃棉。U形管B_2中疏松地填入玻璃棉，用以捕集测定时产生的酸蒸气。如酸蒸气过多，致使氢氧化钡溶液被中和，则用孔隙率为15～40mm的烧结玻璃过滤器，替换U形管B_2，重新测定。

洗气瓶G_2中装入50ml三氧化铬溶液；洗气瓶G_3、G_4中各装入50ml硫酸。

在燃烧管D中装入铂石棉，其长度略小于管式炉F加热段的长度，按图1-2-9用短橡皮管连接整个装置。

使管式炉F升温，以100ml/min的流速使氧气通过装置，同时于燃烧舟中称取试样1～1.5g（称准至0.01g）。

当管式炉F温度达到400～450℃后约20分钟，取下洗气瓶G_5、G_6，过滤20ml 0.05mol/L氢氧化钡溶液于两洗气瓶中，再加5ml 6%过氧化氢溶液和35ml水，把洗气瓶G_5、G_6再接回装置中，把盛有试样的燃烧舟送至燃烧管D中位于管式炉E前端的低温区域（以防硫黄激烈燃烧）。立即通入氧气，并将管式炉E升温。

b．测定　当管式炉E温度达到450℃时，保持此温度。向燃烧舟方向慢慢移动管式炉E，使硫黄逐渐燃烧，而微量的含碳物留在燃烧舟和燃烧管D内。如果燃烧过于激烈，吸收瓶G_2中的三氧化铬溶液可能回抽，应增大氧气流量加以防止。如果硫黄因升华而在燃烧舟与铂石棉间冷凝，则移动管式炉E，使硫黄燃烧完全。

硫黄燃烧完毕，将管式炉E移到加热燃烧舟的位置上，升温至800～900℃，加热燃烧管和燃烧舟30～40分钟，使残留的碳燃烧。切断管式炉E和F的电源，通氧气30～40分钟。

拆下洗气瓶G_5和G_6，拔出瓶塞，用少量水冲洗，洗液并入吸收液中。以酚酞作指示剂，用盐酸标准溶液滴定至终点（切勿滴过终点）。然后在各洗气瓶中加2滴改良甲基橙指示剂，准确加入过量的盐酸标准溶液，混匀，用$c(NaOH)=0.05mol/L$氢氧化钠标准溶液滴定至终点。

（5）计算　先按式（1-2-14）计算中和洗气瓶G_5和G_6内CO_3^{2-}所消耗的盐酸标准溶液的体积V_0（ml）：

$$V_0=V_1-V_2 \qquad (1\text{-}2\text{-}14)$$

式中　V_1——加入的盐酸标准溶液体积，ml；

V_2——氢氧化钠标准溶液用量，ml。

有机物含量以质量百分数计，按式（1-2-15）计算：

$$x_4=\frac{0.03\times V_3}{G}\times A\times 1.25 \qquad (1\text{-}2\text{-}15)$$

式中　x_4——有机物含量，%；

0.03——$c(HCl)=0.05mol/L$盐酸标准溶液1ml相当的碳量，g(0.0003×100g)；

V_3——洗气瓶G_5和G_6的体积之和，ml；

G——所取试样质量，g；

A——水分校正值$\left(\frac{100}{100-x_1}\right)$；

1.25——由碳含量换算成有机物含量的系数。

（6）注意事项　平行测定允许相对偏差：一级品不大于40%；二级、三级品不大于30%。

5．砷的测定

硫黄中含有微量砷，有毒，因此用于医药和食品橡胶制品中的硫黄，砷含量属主要控制项目之一。

（1）钼蓝比色法

a．原理　试样以盐酸和氢溴酸还原为三氯化砷而逸出，被硝酸吸收，经浓硝酸处理后砷被氧化为五价，然后与钼酸铵作用生成砷钼酸铵，砷钼酸铵遇硫酸联胺立即还原为钼蓝，然后进行比色测定。

b．溶剂配制

① 混合显色剂　取0.15%硫酸联胺和钼酸铵溶液（以1:8硫酸配制成1%溶液）各10ml，用水稀释至100ml。临用时配制。

② 砷标准溶液　称取0.1320 g在硫酸干燥器中干燥至恒重的三氧化二砷，溶于1～2ml 10%氢氧化钠溶液中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀，此溶液含砷为0.1mg/ml。用移液管吸取上述溶液25ml于250ml容量瓶中，用水稀释至刻度并摇匀，此溶液含砷为0.01mg/ml。

③ 标准曲线绘制　用微量滴定管分别取砷的标准溶液（0.01mg/ml）1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0ml，分别置于100ml烧杯中，加10ml硝酸，蒸发至干（不超过130℃）。冷却后沿杯壁加入10ml混合显色剂，微热，冷却后移入50ml容量瓶中，以混合显色剂充分洗涤杯壁，洗涤液并入容量瓶中，以混合显色剂稀释至刻度。在沸水浴上显色5～10分钟，冷却后用光程为1cm的比色池在波长为620nm处，在分光光度计上测定上述各浓度点的光密度，以空白做对比补偿。若用光电比色计，用红色滤光片。以测得的光密度为纵座标，其相应的浓度为横座标，绘制标准曲线。

④ 测定方法　称取0.5～1.0 g（准确至0.0002 g）试样于圆底烧瓶中，加入40ml盐酸（体积比1:1）、5ml氢溴酸、三粒玻璃珠，迅速安上定氮球和冷凝管，冷凝管的末端应浸入盛有15ml硝酸（体积比为1:8）的小烧杯中，蒸馏至圆底烧瓶中余下约3～5ml溶液为止。以少量水冲洗冷凝管末端，洗液并入烧杯中。沿杯壁加入10ml硝酸，蒸发至生成大量白色烟雾，取下冷却。以下比色操作与标准曲线的绘制相同。

⑤ 计算　硫黄中砷含量按式（1-2-16）计算：

$$砷含量(\%)=\frac{c}{G\times10^3}\times100 \qquad (1\text{-}2\text{-}16)$$

式中　c——从标准曲线上查得的砷含量，mg；

G——试样质量，g。

（2）AgDDC光度法（仲裁法）

a．原理　试样用溴和硝酸氧化。在硫酸介质中，金属锌将砷还原为砷化氢，用二乙基二硫代氨基甲酸银（AgDDC）的吡啶溶液吸收砷化氢，生成紫红色胶态银溶液，然后对此

溶液作光度测定。

b．仪器　测定砷装置见图1-2-10所示。砷装置包括：100ml锥形瓶，用于发生砷化氢；连接管，用于捕集砷化氢，将其导入试管；试管用以吸收砷化氢。测砷用的玻璃仪器用热浓硫酸洗净，并用水清洗，烘干。用分光光度计或光电比色计进行比色。

图 1-2-10　砷测定装置

1—100ml锥形瓶；2—连接管；3—试管；4—乙酸铅棉花

c．试剂

① 二乙基二硫代氨基甲酸银、0.5%吡啶溶液　此溶液保存在密封棕色玻璃瓶中，有效期为14天。

② 砷标准溶液甲(0.1mg/ml)　称0.1320 g优级纯三氧化二砷于100ml烧杯中，用2m 5%氢氧化钠溶液溶解，将溶液移入1000ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

③ 砷标准溶液乙(0.0025mg/ml)　吸取溶液甲25ml于1000ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

④ 乙酸铅棉花　用20%乙酸铅溶液将脱脂棉浸透，取出挤干，在室温下真空干燥，保存在密闭容器中。

⑤ 40%氯化亚锡盐酸溶液　溶解40 g氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$)于100ml$c(HCl)=9mol/L$盐酸中。

⑥ 无砷金属锌　锌粒0.5～1mm或5mm。粒径5mm者在使用前用体积比为1:1盐酸处理，最后用蒸馏水洗涤。

d．测定方法　本测定全部操作在通风橱中进行。

① 标准曲线绘制　每换一次锌粒或新配一次AgDDC-吡啶溶液均应重新绘制标准曲线。分别吸取0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0ml砷标准溶液乙，加入6只定砷用的锥形瓶中，在各瓶内加10ml$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=7.5mol/L$硫酸和一定体积的水，使溶液体积为40ml，再分别加2ml碘化钾和2ml氯化亚锡溶液，摇匀，静置15分钟。

在每支连接管末端塞入少量乙酸铅棉花，用以吸收与砷化氢同时逸出的硫化氢。

15分钟后，吸取4ml AgDDC-吡啶溶液于试管中，在每个锥形瓶中加5 g锌粒，立即按图装好仪器，塞紧橡皮塞，放置45分钟，使反应完全。

用540nm的单色光，光程为1cm的比色皿，在分光光度计或光电比色计上用空白溶液作参比，测定各溶液的吸光度。

以砷含量为横座标，相应的吸光度为纵座标绘制标准曲线。

② 试液的制备　称取试样5g(称准至0.1g)置于400ml烧杯中，加25ml溴-四氯化碳溶液，静置45分钟。将烧杯置于冰水浴或冷水浴中，在轻微的搅拌下分三次加入25ml硝酸。若硫黄未能完全溶解，再加溴-四氯化碳溶液和硝酸各10ml继续溶解。

在沸水浴上加热除去多余的溴、四氯化碳和硝酸。如果溶液混浊，则冷却后再加一些硝酸，蒸发至不再逸出氮氧化物。加少量水，在沙浴上蒸发至逸出白色硫酸烟雾，冷却。如此反复三次，以除去痕量的亚硝酸化合物。

按砷含量大小，将上述试液稀释至适当体积。

试样中砷含量大于0.001%时，将试液移入500ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。吸取该液20ml于定砷用锥形瓶中，加入10ml$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=7.5mol/L硫酸和10ml水。

试样中砷含量在0.001～0.0001%之间时，将试液移入100ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。吸取该液20ml于定砷用锥形瓶中，加入10ml$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=7.5mol/L硫酸和10ml水。

试样中砷含量小于0.0001%时，不必稀释，将试液移至定砷瓶中，浓缩至体积为40ml，不再加硫酸。

③ 测定 在盛有试液的锥形瓶中加2ml 15%碘化钾和2ml氯化亚锡溶液，摇匀，静置15分钟。同时做试剂的空白试验。按绘制标准曲线的手续进行测定。用试剂空白溶液作参比。

e．计算 砷含量以质量百分数表示，按式（1-2-17）计算：

$$x_5=K\cdot\frac{G_1}{G_0}\cdot A\times10^{-4} \qquad (1\text{-}2\text{-}17)$$

式中 x_5——砷含量，%；

G_0——所取试样质量，g；

G_1——比色液中砷含量，μg；

K——稀释系数；

A——水分校正值：$\frac{100}{100-x_1}$（x_1：水分质量百分含量）。

f．注意事项 平行测定允许相对偏差：一级品不大于50%；二级品和三级品不大于30%。

（3）古蔡法

a．原理 试样用溴及硝酸氧化，在酸介质中，金属锌将砷还原为砷化氢。砷化氢在溴化汞试纸上形成红棕色砷斑，将此砷斑与标准色阶比较以测定砷量。

b．仪器 仪器装置见图1-2-11所示。

c．试剂

① 溴化汞试纸 称取1.25g溴化汞，溶于25ml乙醇中，将无灰滤纸放入该溶液中浸泡1小时，取出于暗处晾干，保存在密闭的棕色瓶中。

② 砷标准溶液甲 同AgDDC法溶液甲。

③ 砷标准溶液乙(0.001mg/ml) 取溶液甲5ml于500ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液使用时现配。

d．测定方法

① 标准色阶制备 每次测定均应同时做标准色阶。在每只定砷用的广口瓶中分别加入2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml砷标准溶液乙，加入7.5mol/L硫酸10ml，用水稀释至40ml，

图 1-2-11 古蔡法测砷装置

1—橡皮筋；2—溴化汞试纸；3—乙酸铅棉花；4—无砷锌

加2ml碘化钾和2ml氯化亚锡溶液，摇匀，静置15分钟，加5 g无砷锌，按图1-2-11装好仪器，在暗处于20～30℃下放置45分钟，取出溴化汞试纸，注明相应的砷量，用熔融石蜡涂布保护，贮于干燥器中，置于暗处保存。

② 试液的制备

③ 测定 在盛有试液的广口瓶中加2ml 15%碘化钾和2ml氯化亚锡溶液，摇匀，静置15分钟，以下按制备标准色阶手续进行，将试样砷斑与标准色阶比较。

e．计算 砷含量以质量百分数表示：

$$x_5=\frac{G_1}{G_0}\cdot A\times 10^{-4} \qquad (1\text{-}2\text{-}18)$$

式中 x_5——砷含量，%；

G_0——所取样品质量，g；

G_1——自目视测出的试样中砷含量，μg；

A——水分的校正值：$\frac{100}{100-x_1}$（x_1为水分质量百分含量）。

f．注意事项 同AgDDC法。

6．铁含量测定

（1）原理 试样灼烧后，灰分溶于酸中，其三价铁可用盐酸羟胺还原为二价铁，后者和邻菲啰啉在pH值2～9的条件下生成橙色络合物，可进行光度测定。

（2）仪器 分光光度计或光电比色计。

（3）试剂

a．0.1%邻菲啰啉溶液 称取0.1 g邻菲啰啉，加少量水，再加0.1mlc(HCl)=1mol/L盐酸，溶解后稀释至100ml。此溶液须避光保存。

b．铁标准溶液甲（0.1mg/ml） 称取十二水合硫酸铁铵〔$NH_4Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$〕0.8635 g溶解于200ml水中，移至1000ml容量瓶内，加5ml浓盐酸，稀释至刻度，摇匀。

c．铁标准溶液乙（0.01mg/ml） 取溶液甲50ml于500ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。该溶液使用时现配。

d．pH值为4.6的乙酸钠缓冲溶液 称取136 g乙酸钠，加120ml冰醋酸，用水稀释至500ml。

（4）测定方法

a．标准曲线绘制 在10只50ml容量瓶中依次加入0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0、13.0、16.0、19.0、22.0、25.0ml铁标准溶液乙，用水稀释至25ml左右，加5ml缓冲溶液和2.5ml 1%盐酸羟胺溶液，5分钟后加5ml邻菲啰啉溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置10分钟。

用波长510nm单色光，光程为1cm的比色皿在分光光度计或光电比色计上用空白溶液作参比测定各溶液的吸光度。以铁含量为横座标，相应的吸光度为纵座标绘制标准曲线。

b．测定 在50ml瓷坩埚中称取5～10 g试样（称准至0.1 g）。在电炉上加热使之燃烧完全，移至温度控制在600℃的高温炉中灼烧15分钟，冷却，加5mlc$\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=9mol/L硫酸，在沙浴上加热使残渣溶解。蒸干硫酸，冷却后加2mlc(HCl)=1mol/L盐酸、20ml水，再加热溶解残渣。将试液移入100ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

吸取上述试液20ml于50ml容量瓶中（吸取的试液含铁量在50～200μg之间为宜），按绘制标准曲线的方法进行测定。

（5）计算　铁含量以质量百分数表示：

$$x_6=\frac{G_1}{G_0}\cdot A\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}19)$$

式中　x_6——铁含量，%；

G_0——所取试样质量，g；

G_1——试样中测得的铁含量，g；

A——水分校正值：$\frac{100}{100-x_1}$（x_1为水分质量百分数）。

（6）注意事项　平行测定允许相对偏差不大于50%。

（二）不溶性硫黄分析方法

1．充油型不溶性硫黄的元素硫含量测定

（1）原理　以正己烷作溶剂，萃取出产品中的油组分后，称取剩余硫黄的质量。

（2）硫黄饱和的己烷溶液配制　将30g可溶性硫黄溶于1000ml正己烷（试剂级）中，并于35℃下充分搅拌3小时。静置1昼夜，经滤纸过滤后备用。

（3）测定步骤　准确称取5g试样，于60℃下恒重的1G_3玻璃细菌漏斗中，在通风橱内将盛试样的漏斗用100ml硫黄的己烷溶液分数次洗涤约5分钟，可将试样中的油组分洗尽。漏斗在通风橱中风干至无明显气味后，移入鼓风干燥箱，在60±2℃下烘75分钟。取出后于干燥器中冷至室温并称重。

（4）结果的表示和计算　元素硫的百分含量见式（1-2-20）：

$$x=\frac{W_1}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}20)$$

式中　x——元素硫含量，%；

W_1——萃取后试样质量，g；

W——试样质量，g。

2．非充油型不溶性硫黄元素硫含量的测定

（1）原理　试样与亚硫酸钠溶液共煮，生成的硫代硫酸钠用标准碘液测定。

（2）测定步骤　准确称取1g试样（称准至0.001g）于250ml锥形瓶中，加10ml润湿液（2%芳基烷基磺酸盐溶液）和100ml 5%的亚硫酸钠溶液。回流加热4小时后冷至室温，定量转移回流后的溶液于500ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀后吸取50ml于干净的250ml锥形瓶中，并加入10ml甲醛、10ml冰醋酸和2滴1%淀粉溶液。用$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.05$ mol/L的碘标准溶液滴定，以蓝色15秒内不退色为终点。同时做一空白试验。滴定期间溶液温度要保持在15℃以下。

（3）结果的表示和计算　元素硫的百分含量见式（1-2-21）：

$$\text{元素硫}(\%)=\frac{(V_1-V_0)\cdot c_B\times 64.12}{W} \qquad (1\text{-}2\text{-}21)$$

式中　V_1——滴定试样消耗碘标准溶液体积，ml；

V_0——滴定空白消耗碘标准溶液体积，ml；

c_B——碘标准溶液浓度，mol/L；

W——试样质量，g。

3. 元素硫总量的测定

本法对充油或非充油型不溶性硫黄均适用。

（1）减差法

$$元素硫总量(\%)=100-(O+A+H+Ac) \quad (1\text{-}2\text{-}22)$$

式中 O——油含量，%；

A——灰分，%；

H——水分，%；

Ac——酸度，%。

（2）质量法

a．不溶性硫黄在氢氧化钠作用下发生解聚作用，生成普通硫黄。硫黄与氢氧化钠作用，生成硫化钠及硫代硫酸钠，用双氧水氧化生成硫酸钠，然后加氯化钡使生成硫酸钡沉淀，用质量法测定。不溶性硫黄中的填充油为饱和烃油，不影响本法对硫的测定。

b．测定步骤 称取0.5 g试样（称准至0.0002 g），置于250ml烧杯中，加入2～3ml 95%的乙醇润湿后，再加10%的氢氧化钠溶液16～18ml，盖上表面皿，在水浴上加热至硫黄完全溶解（有充油者，油漂在液面上）。冷却后倒入250ml容量瓶中，用水稀释至刻度。摇匀后用干燥滤纸过滤，吸取50ml滤液于500ml烧杯中，加入15%的过氧化氢溶液约10ml，缓缓加热至溶液完全退色，再加入15%的过氧化氢5ml，然后在沙浴上加热煮沸约15分钟，加2滴1%的酚酞指示剂，用体积比为1:1的盐酸溶液中和至溶液的红色消失，再加过量2.5ml，加水200ml，于电炉上加热至近沸，在搅拌下逐滴加入10%的氯化钡溶液20ml，在水浴上保温1小时，并不断搅拌，静置30分钟。用慢速定量滤纸倾泻法过滤，先用热水在烧杯中倾泻洗涤三次，然后将沉淀倒于滤纸上，继续洗涤至无氯离子为止（用1%的硝酸银检验）。将滤纸和沉淀置于已恒重的瓷坩埚中，在电炉上炭化后，移入800±25℃高温炉中灼烧至恒重。

c．结果的表示和计算 元素硫的百分含量见式（1-2-23）：

$$元素硫(\%)=\frac{(G_2-G_1)\times 0.1374}{G\times\frac{50}{250}}\times 100 \quad (1\text{-}2\text{-}23)$$

式中 G_1——坩埚质量，g；

G_2——坩埚加硫酸钡质量，g；

G——试样质量，g；

0.1374——硫酸钡换算成硫元素的系数。

（3）容量法

a．原理 硫黄与氢氧化钠作用生成硫化钠及硫代硫酸钠，后者用过氧化氢氧化使生成硫酸钠。过剩的氢氧化钠用盐酸滴定。不溶性硫黄在氢氧化钠作用下发生解聚作用，生成普通硫黄。

b．测定步骤 称取0.2 g（精确至0.0001 g）试样，置于300ml锥形瓶中，加5ml中性乙醇润湿试样。然后用滴定管准确加入1.5%的氢氧化钠50ml。瓶口放一小漏斗，将锥形瓶置于水浴上加热至硫黄溶解而溶液无颗粒为止。取下放至冷却，加30%的过氧化氢溶液

5ml，缓缓摇动，再置水浴上加热，待氧化完全后（约30分钟无线状小气泡发生为止），取下加入蒸馏水100ml，煮沸以除去过多的过氧化氢。放置至室温，除去小漏斗，加入1～2滴0.1%的甲基橙指示剂，用$c(HCl)=0.25mol/L$的盐酸标准溶液滴定至橙红色为终点。同时做一空白试验。

c．结果的表示和计算　元素硫的百分含量见式（1-2-24）：

$$元素硫(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.016}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}24)$$

式中　V_1——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

W——试样质量，g；

0.016——$c(HCl)=1mol/L$盐酸1ml相当于硫的克数。

4．不溶性硫黄含量的测定

（1）原理　无论是充油或非充油的不溶性硫黄，其含量的测定，都可用二硫化碳萃取试样，分离出可溶性硫黄和油组分，称取萃取后的不溶性硫黄剩余物。

（2）测定步骤　称取5g（称准至0.001g）试样，置于60℃恒重的1G玻璃细菌漏斗中，在通风橱内将盛试样的漏斗用100ml二硫化碳分数次洗涤5分钟，可将试样中的可溶性硫黄和油组分洗尽。漏斗在通风橱中风干至无明显气味后，移入鼓风干燥箱，在60±2℃下干燥1小时。取出后于干燥器中冷至室温并称重。

（3）结果的表示和计算　不溶性硫黄的百分含量见式（1-2-25）：

$$x=\frac{W_{1s}}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}25)$$

式中　x——不溶性硫黄含量，%；

W_{1s}——萃取后的试样质量，g；

W——试样质量，g。

5．充油型不溶性硫黄中油含量测定

（1）原理　以正己烷作溶剂，萃取出试样中油组分后，用减量法计算油的含量。

（2）测定步骤　同充油型不溶性硫黄元素硫含量的测定。

（3）结果的表示和计算　充油型不溶性硫黄的油含量见式（1-2-26）：

$$x=\frac{W+W_1-W_2}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}26)$$

式中　x——充油型不溶性硫黄含量，%；

W_1——玻璃细菌漏斗质量，g；

W_2——玻璃细菌漏斗加剩余物质量，g；

W——试样质量，g。

6．酸度的测定

（1）原理　无论充油或非充油的不溶性硫黄，其酸度都可用含少量乙醇的水萃取出试样中的酸，并用标准碱溶液滴定。

（2）测定步骤　称取5g（称准至0.001g）试样于150ml烧杯中，加25%乙醇的水溶[illegible]ml润湿试样，添加蒸馏水50ml，在60±2℃下保持30分钟。冷至室温后，过滤于250ml

锥形瓶中，用蒸馏水倾洗烧杯三次，洗涤液过滤于同一锥形瓶中。用少量蒸馏水数次洗涤滤纸和试样。洗涤用蒸馏水总量为100ml。往试液中加10滴酚酞指示剂（5%的乙醇溶液），用$c(NaOH)=0.02mol/L$的氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色为终点。

（3）结果的表示和计算　试样的酸度以硫酸的百分含量表示，计算见式（1-2-27）：

$$酸度(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.049}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}27)$$

式中　V——滴定试样消耗的氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

0.049——$c(NaOH)=1mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当于硫酸的克数。

7．灰分的测定

（1）测定步骤　称取5g（称准至0.001g）试样于已恒重的瓷坩埚中，在密闭式电炉上缓缓加热至完全炭化。然后在750±25℃的马福炉中灼烧至恒重。

（2）结果的表示和计算　灰分的百分含量见式（1-2-28）：

$$灰分(\%)=\frac{W_a}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}28)$$

式中　W_a——试样灰分质量，g；

W——试样质量，g。

8．加热减量的测定

（1）测定步骤　称取5g（称准至0.0001g）试样于已恒重的称量瓶中。放入60±2℃的干燥箱中干燥2小时。取出称量瓶置于干燥器内，冷至室温（约30分钟）称重。

（2）结果的表示和计算　加热减量的百分含量见式（1-2-29）：

$$加热减量(\%)=\frac{W_1-W_2}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}29)$$

式中　W_1——称量瓶和试样加热前质量，g；

W_2——称量瓶和试样加热后质量，g；

W——试样质量，g。

9．筛余物的测定

（1）干法　适用于非充油型不溶性硫黄。

用感量为0.5g的架盘天平称取10g（称准至0.1g）试样，置于100目筛内，用软毛刷轻刷过筛，剩余物移至已称重的表面皿上称重。

（2）湿法　适用于充油型不溶性硫黄。

装试样前，按图1-2-12开阀A、B和关阀C、D，让水冲洗滤器2分钟。然后关上阀B，轻轻开启阀C，通过减压阀调整水压使之在206±34kPa（2.10±0.35kgf/cm²）。准备好过筛装置后，称取50g试样（准确至0.1g），放入容量为600ml的烧杯中，加入200ml水和少许表面活性剂，使水能将试样润湿并分散均匀。开阀A和C让水流出，同时慢慢将已润湿分散的试样定量转入筛内，注意不要填满筛网。接着开阀D，使胶管中水成细流，用水冲洗筛壁上的试样。如此冲洗试样直到筛和筛壁上干净为止。从筛斗上取下筛，用手指轻轻摩擦，将未过筛的剩余物压碎，脱离筛网，不使粘住（最好不要用润湿的纸摩擦）。将经清理后的筛再装到筛斗上，冲洗2分钟，取下筛，在105℃下干燥1小时。将剩余物转移到已称重的表面皿上称重。

（3）结果的表示和计算　筛余物的百分含量见式（1-2-30）：

$$筛余物(\%)=W_r/W\times100 \quad (1\text{-}2\text{-}30)$$

式中　W_r——筛余物质量，g；

W——试样质量，g。

（三）过氧化二异丙苯（DCP）纯度测定

1．方法一

（1）测定方法　准确称取样品约0.2g于100～150ml碘量瓶中，加碳酸氢钠1.0g、碘化钾2.0g、冰醋酸10ml，摇匀。用冷凝管夹夹住碘量瓶置于65℃恒温水浴中，并缓慢加入盐酸3.0ml，边加边小心摇动至溶液内只有少量气泡发生，再轻盖瓶塞，静置15～20分钟，取出，加蒸馏水50ml，立即用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定到淡黄色，加10滴淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失，即为终点。按同样操作步骤但不加盐酸做空白试验。

图 1-2-12　湿法细度测定装置示意图

1—A阀；2—B阀；3—C阀；4—D阀；5—减压阀；6—压力计；7—喷嘴；8—筛斗；9—筛网；10—橡皮管

（2）计算

$$x=\left[\frac{c_B\times0.27\times\left(V_1-\frac{W_1\cdot V_2}{W_2}\right)}{W_1\times0.925}\right]\times100 \quad (1\text{-}2\text{-}31)$$

式中　x——DCP的含量，%；

W_1——测DCP时样品的质量，g；

W_2——测空白时样品的质量，g；

V_1——测DCP时消耗硫代硫酸钠溶液的量，ml；

V_2——测空白时消耗硫代硫酸钠溶液的量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

0.27——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于DCP的克数；

0.925——反应达到平衡时DCP的转化率。

2．方法二

（1）原理　用氢碘酸和乙酸混合物在惰性气体中将过氧化二异丙苯还原，定量释出碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。反应式如下：

$$C_6H_5C(CH_3)_2—O—O—C(CH_3)_2C_6H_5+2HI\longrightarrow2C_6H_5—C(CH_3)_2—OH+I_2$$

$$I_2+2Na_2S_2O_3\longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$$

（2）试剂

a．二氧化碳　用碳酸氢钠和稀盐酸反应发生二氧化碳。

b．氢碘酸纯化瓶　把60ml氢碘酸置于500ml容量瓶（不用磨口瓶塞）中，加20g汞和120ml水，通二氧化碳5分钟，用医用盐水瓶塞盖紧容量瓶，剧烈震荡使氢碘酸由棕色变为无色，存放暗处备用。

（3）测定方法　称取约1g（准确至0.0001g）试样于小烧杯中，用60ml冰醋酸溶解后，移入100ml容量瓶中，用少量冰醋酸洗涤烧杯，使试样全部移入容量瓶中，摇匀，用水稀释至刻度。用移液管吸取试液20ml置碘量瓶中，加20ml冰醋酸和20ml乙酸酐，通二氧化

碘5分钟。用注射器从氢碘酸纯化瓶中抽取氢碘酸20ml（防止吸到金属汞）注射到碘瓶中，盖紧碘瓶，于暗处停放15分钟后，加30ml水，用0.025mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液由棕色变浅黄色，加1ml 1%淀粉指示剂，继续滴定至溶液由蓝色变无色为终点。

（4）计算　过氧化二异丙苯纯度按式（1-2-32）计算：

$$x = \frac{V \cdot c_B \cdot 0.388}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}32)$$

式中　x——DCP含量，%；

V——消耗硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

0.388——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于过氧化二异丙苯克数×1.1（校正系数）。

G——试样质量，g。

（四）三氟乙酸铬分析方法

1. 三氟乙酸根含量测定

（1）原理　三氟乙酸铬与硫酸反应可产生三氟乙酸，用凯氏烧瓶装置蒸馏出三氟乙酸，再用容量法滴定，计算出三氟乙酸根含量。反应式如下：

$$2Cr(CF_3COO)_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 6CF_3COOH$$

（2）测定方法　称取0.2～0.3g（称准至0.0001g）试样于500ml凯氏烧瓶中，加入约50ml蒸馏水润湿，加少许毛细管或沸石以防崩沸，用滴液漏斗逐滴加50ml体积比为1:1硫酸，再加水至凯氏烧瓶的三分之二体积，并于烧瓶中插入一温度计，用移液管取50ml $c(NaOH)=0.1mol/L$氢氧化钠于250ml锥形瓶中作为吸收液，调节温度进行蒸馏，收集160℃以下馏分（观察温度将达到160℃时即停止收集），取出盛吸收液的锥形瓶，以甲基橙为指示剂，用$c(HCl)=0.1mol/L$盐酸标准溶液滴定至橙色为终点。

（3）计算　三氟乙酸根含量按式（1-2-33）计算：

$$三氟乙酸根含量(\%) = \frac{(V - V_1) \cdot c_B \times 0.1130}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}33)$$

式中　V——滴定50ml氢氧化钠吸收液消耗盐酸标准溶液量，ml；

V_1——收集馏分后滴定吸收液消耗盐酸标准溶液量，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

0.1130——$c(HCl)=1mol/L$盐酸标准溶液1ml相当于三氟乙酸根的克数；

G——样品质量，g。

（4）注意事项　凯氏烧瓶内温度要控制不得超过160℃，若超过160℃则硫酸蒸气馏出使结果偏高，达到160℃前停止蒸馏，结果将偏低。

2. 110℃加热减量测定

三氟乙酸铬的分解温度为270℃，若含有其它易挥发物如三氟乙酸、水分等，则在110℃下能挥发完全。

测定方法：按通常分析方法测定。称量0.5～1g，温度：110℃。

3. 吸湿增重测定

（1）测定方法　称取约0.5g（准确至0.0001g）试样，均匀地放在φ40×25cm称量瓶中，置于盛有饱和食盐水溶液（在一般室温时湿度约为75%）的干燥器中，24小时后称

重。

（2）计算　三氯乙酸铬吸湿重按式（1-2-34）计算：

$$x=\frac{W_2-W_1}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}34)$$

式中　x——吸湿后增加的质量，%；

W_2——试样和称量瓶吸湿增重后质量，g；

W_1——试样和称量瓶吸湿前质量，g；

W——试样质量，g。

4. 硝基甲烷中溶解度试验

三氯乙酸铬能溶解在硝基甲烷中，若有水解产物，氢氧化铬等杂质，溶解度要降低。

测定方法：称取约0.2g（准确至0.0001g）试样溶解于50ml硝基甲烷中，应成棕色透明溶液。有不溶解物为不合格产品。

5. 铬含量测定

（1）测定方法　称取0.2～0.3g（准确至0.0001g）试样，用少量乙醇使试样湿润后，加适量蒸馏水温热溶解，加5ml 5%氢氧化钠溶液，4ml30%过氧化氢（此时溶液立即变黄），微热约20～30分钟以赶去剩余过氧化氢，直至无细小气泡产生为止。加5ml体积比为1:1盐酸，温热片刻，待冷却后加10ml饱和碘化钾溶液，以淀粉作指示剂，用0.5mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈绿色为终点，同时做空白试验。

（2）计算　铬含量按式（1-2-35）计算：

$$\text{铬含量}(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.03466}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}35)$$

式中　V——滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V_1——滴定空白试验硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.03466——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于铬的克数。

（五）硫化剂MOCA（3,3′-二氯-4,4′-二氨基二苯基甲烷）分析

MOCA（分子式为 ）为浇注型聚氨酯橡胶的硫化剂，也可用于固化环氧树脂。

1. 熔点测定

采用双浴式熔点测定装置，按通常测定方法进行。熔点浴载热体为甘油。

2. 加热减量的测定

按通常分析方法进行。烘箱温度为83±2℃，加热时间为40分钟。

（六）二月桂二丁基锡中锡含量测定

1. 测定方法

称取约0.2g（准确至0.0001g）试样于已恒重的磁坩埚中，加0.5ml乙酸浸没试样湿润均匀。然后加2ml浓硫酸，在通风橱中用电炉加热炭化至干后，放入900℃高温炉中灼烧2小时，冷却至室温称量，再灼烧，称量，直至恒重。

2. 计算

锡含量按式（1-2-36）计算：

$$锡含量(\%)=\frac{(G_2-G_1)\times 0.7877}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}36)$$

式中 G_2——试样和坩埚灼烧恒重后的质量，g；

G_1——坩埚质量，g；

G——试样质量，g；

0.7877——二氧化锡换算成锡含量的常数。

（七）正硅酸乙酯

1. 硅含量测定

（1）重量法

a. 测定方法　取约1ml试样于已恒重的磁坩埚中称量(准确至0.0001 g)，加10ml 10%氨水，用盖盖好，于室温放置过夜，然后在水浴上徐徐加热，将溶液蒸干，放入900℃高温炉中灼烧2小时，冷却至室温称重，再灼烧，称量，直至恒重。

b. 计算　正硅酸乙酯硅含量按式（1-2-37）计算：

$$硅含量(以二氧化硅计)(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}37)$$

式中 G_2——坩埚和二氧化硅质量，g；

G_1——坩埚质量，g；

G——试样质量，g。

（2）比色法

a. 原理　试样用碱熔融分解，以水浸取熔融物，用酸中和，硅便转变为可溶性硅酸盐。在微酸性溶液中加入钼酸铵使硅形成硅钼络离子，在草酸存在下用硫酸亚铁铵将其还原成硅钼蓝，此硅钼蓝可作硅的比色测定，反应式如下：

$$H_4SiO_4+12H_2MoO_4\longrightarrow H_8[Si(Mo_2O_7)_6]+10H_2O$$

$$H_8[Si(Mo_2O_7)_6]+4FeSO_4+2H_2SO_4\longrightarrow$$

$$H_8Si\begin{cases}Mo_2O_5\\(Mo_2O_7)_6\end{cases}+2Fe(SO_4)_3+2H_2O$$

b. 试剂

① 硅标准溶液的配制　精确称取分析纯硅酸钠（$Na_2SiO_3\cdot 9H_2O$）2g，溶于约100ml蒸馏水中（加几粒氢氧化钠固体以加速溶解），滤入100ml容量瓶中，用水释至刻度，摇匀。溶液配好后，立即移入塑料瓶内保留备用。1ml溶液含硅约0.1979mg。

② 硅标准溶液的标定　分别吸取上述硅标准溶液50ml三份，置于三只瓷蒸发皿中(最好用铂蒸发皿)，加20ml体积比为1:1的盐酸、10ml过氯酸，盖上表面皿，加热至冒过氯酸的烟雾，冷却，再加20ml体积比为1:1盐酸溶解盐类，加热至沸并趁热过滤，用5%盐酸洗涤沉淀二次，再用热蒸馏水洗至无氯离子（用硝酸银溶液检验）。将滤纸及沉淀置于已恒重的铂坩埚中，在电炉上灰化后移入高温炉中于1000℃下灼烧至恒重。

$$x=\frac{G\times\frac{28}{60}\times 1000}{50} \qquad (1\text{-}2\text{-}38)$$

式中 x——硅含量，mg/ml；

G——1000℃灼烧恒重后二氧化硅质量，g。

⑧ 5%钼酸铵溶液 溶解钼酸铵的温度不超过60℃。

c．测定方法

① 绘制硅标准曲线 取清洁的25ml容量瓶6只，分别加入0、2、4、6、8、10ml硅标准溶液，在每个容量瓶中依次加入3ml 10%硫酸、4ml钼酸铵溶液，摇匀，放置10分钟，再加入5ml草酸溶液、3ml硫酸亚铁铵溶液，用蒸馏水稀至刻度，摇匀。在72型分光光度计上以蒸馏水作空白，用光程为1cm比色皿，波长为660nm处测定溶液的光密度 D。以浓度 C（μg/ml）为横座标，光密度 D 为纵座标绘制硅标准曲线。

② 样品分析 精确称取0.2g（准确至0.0001g）试样于30ml镍坩埚中，加1～1.5g氢氧化钠颗粒，混合均匀，置于高温炉中。先升温至100℃左右，待试样中水分挥发后逐渐升温到500℃，保持20分钟，取出坩埚冷却至室温，将坩埚放入盛有30～40ml蒸馏水的300ml烧杯中，浸取内熔物，待全部溶解后，用蒸馏水冲洗坩埚3～5次，把溶液移入500ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。

取2ml上述溶液2份，分别放入100ml容量瓶中，加2ml 5%硫酸，调节溶液pH值为2，加4ml钼酸铵溶液，摇匀，放置10分钟，再加5ml草酸溶液、3ml硫酸亚铁铵溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。在72型分光光度计上、波长为660nm处测定溶液的光密度 D，在硅标准曲线上查得与其相对应的浓度 c，计算硅含量。

② 计算 硅含量按式（1-2-39）计算：

$$x_1=\frac{c_B\times 25\times 10^3}{10^6\times W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}39)$$

式中 x_1——硅含量，%；

c_B——被测溶液浓度，μg/ml；

W——样品质量，g；

25×10^3——溶液体积换算系数。

2．游离酸的测定

（1）测定方法 用移液管准确量取3.8ml样品（或准确称量至0.0001g），加25ml中性乙醇，以0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色30秒不退色为终点。所消耗之c(NaOH)=0.1mol/L氢氧化钠标准溶液不得超过0.5ml。

（2）计算 正硅酸乙酯游离酸按式（1-2-40）计算：

$$\text{游离酸（以盐酸计算 } x\text{ \%）}=\frac{c_B\cdot V\times 0.0365}{V\cdot D}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}40)$$

式中 c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

V——消耗氢氧化钠标准溶液量，ml；

V_1——试液体积，ml；

D——试样相对密度（用比重计测定）；

0.0365——1mol/L氢氧化钠标准溶液1ml相当于盐酸的克数。

（八）1,6-己二酸分析方法

1．纯度测定

（1）测定方法 称取1.5g（准确至0.0001g）试样于250ml锥形瓶中，加入50ml

以溴酚蓝为指示剂（0.1 g 溴酚蓝溶于7.45ml 0.2mol/L氢氧化钠中，用水稀释至750ml），用$c(HCl)=0.1mol/L$盐酸标准溶液滴定至黄色为终点。

（2）计算　纯度按式（1-2-41）计算：

$$纯度(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.05811}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}41)$$

式中　V——盐酸标准溶液用量，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

0.05811——1mol/L盐酸标准溶液1ml相当于1,6-己二胺的克数。

2. 溶解试验

称取约5 g 试样，加水50ml，应完全溶解成澄清溶液。

3. 灼烧残渣测定

称取2 g（准确至0.0001 g）试样置于已恒重的坩埚中，在电炉上加热炭化，冷却后加浓硫酸1ml，再加热至不冒白烟，然后放入800℃高温炉中灼烧至恒重。残渣质量不应大于1mg。

4. 重金属最大限量试验

称取1 g 样品置于坩埚中，低温加热挥发，于450～500℃灼烧完全，冷却，加1ml硝酸、3ml水，于水浴蒸发至干。加1ml$c(CH_3COOH)=1mol/L$酸、5ml热水溶解，稀释至40ml，加10ml新配制的饱和硫化氢水溶液，混匀放置10分钟，所呈暗色不得深于标准对比值。

标准对比值：取0.02mg铅与样品溶液同体积、同时进行、同样处理。

（九）三亚乙基四胺分析方法

1. 纯度测定

（1）测定方法　同腈硅橡胶中氰基含量测定。

（2）计算　纯度按式（1-2-42）计算：

$$纯度(\%)=\frac{(V_1-V)\cdot c_B\times 0.03656}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}42)$$

式中　V_1——滴定试样盐酸标准溶液用量，ml；

V——空白试验盐酸标准溶液用量，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

0.03656——$c(HCl)=1mol/L$盐酸标准溶液1ml相当于三亚乙基四胺的克数；

G——试样质量，g。

2. 灼烧残渣试验

同1,6-己二胺分析方法。

（十）*N*,*N*-双肉桂叉-1,6-己二胺分析方法

1. 乙醇中溶解度试验

称取约1 g（准确至0.001 g）试样溶解于20ml乙醇中，应澄清透明。

2. 灼烧残渣测定

同1,6-己二胺分析方法。

（十一）过氧化苯甲酰（BP）纯度测定

过氧化苯甲酰在乙酸存在下与碘离子反应释出游离碘，可用硫代硫酸钠标准溶液滴定。反应式如下：

$$I_2+2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6+2NaI$$

1. 粉末状过氧化苯甲酰纯度测定

称取约0.2～0.3 g（准确至0.0001 g）的干燥试样于250ml碘量瓶中，加25ml丙酮使其溶解（若试样不溶，则可加三氯甲烷1ml）、10ml冰醋酸、15ml 10%碘化钾溶液，摇匀，并用碘化钾溶液封口，放置暗处10分钟，析出的碘用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至黄色消失为终点。也可加淀粉指示剂滴定至蓝色消失。

粉末状过氧化苯甲酰纯度按式（1-2-43）计算：

$$纯度(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.2420}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}43)$$

式中 V——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.2420——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于过氧化苯甲酰的克数。

2. 膏状过氧化苯甲酰纯度测定

称取约0.3 g（准确至0.0001 g）试样置于250ml碘量瓶中，加20ml氯仿，摇动碘量瓶使试样完全溶解。然后加入10ml冰醋酸、20ml异丙醇（或乙醇）、10ml 30%碘化钾水溶液，塞紧瓶塞，摇匀。再加少许碘化钾水溶液于塞上封口，立即置于暗处15分钟后取出，用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至黄色消失为终点。

膏状过氧化苯甲酰纯度按式（1-2-44）计算：

$$纯度(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.2420}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}44)$$

式中 V——滴定试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液的量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.2420——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于过氧化苯甲酰的克数。

（十二）2,4-二氯过氧化苯甲酰纯度测定

1. 测定方法

称取约0.3 g（准确至0.0001 g）试样置于250ml碘量瓶中，加20ml 3:2（体积比）冰醋酸与氯仿混合溶液，待溶解完毕，加10ml 20%碘化钾溶液，再加入20ml 95%乙醇摇匀，用碘化钾溶液封口，在暗处放置15分钟，用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至黄色消失为终点。

2. 计算

2,4-二氯过氧化苯甲酰纯度按式（1-2-45）计算：

$$纯度(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.380}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}45)$$

式中 V——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.380——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于2,4-二氯过氧化苯甲酰的克数。

3. 注意事项

（1）在反应溶液中，有少量水存在是必要的，但如有大量水分时将减缓反应速度。

（2）若试样加3:2（体积比）冰醋酸与氯仿混合溶液不溶解时，应先加上适量氯仿待试样溶解后再加冰醋酸。

（十三）二叔丁基过氧化物纯度测定

1. 试剂配制

取500 g 45%氢碘酸试剂，加1ml次亚磷酸进行蒸馏，收集126～127℃的馏分，必须无色才能使用。

2. 测定方法

先在100ml具塞锥形瓶中加10ml冰醋酸，通氮5分钟，塞紧后称准至0.0001 g，加入约0.3ml试样，再准确称量。然后迅速加入10ml氢碘酸，锥形瓶外用黑布包好，置于60℃水浴中加热2小时，冷却后立即用新煮沸冷却的无氧蒸馏水洗入500ml具塞锥形瓶中，以0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液变成淡黄色时，加淀粉指示剂继续滴定至蓝色消失为终点。同时做一空白试验。

3. 计算

二叔丁基过氧化物纯度按式（1-2-46）计算：

$$纯度(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.1450}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}46)$$

式中 V——滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V_1——空白试验硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1450——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于二叔丁基过氧化物的克数。

（十四）2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷纯度测定

1. 测定方法

称取约0.2 g（准确至0.0001 g）试样于100ml碘量瓶中，加20ml冰醋酸，通入氮气约5分钟，并在氮气流下加1ml浓盐酸、2 g固体碘化钾，塞紧瓶塞，在70℃水浴上加热1小时。冷却，加少量水稀释后，以淀粉作指示剂，用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定。同时做空白试验。

2. 计算

2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷纯度按式（1-2-47）计算：

$$纯度(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.1450}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}47)$$

式中 V——滴定试样硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

V_1——空白试验硫代硫酸钠标准溶液用量，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1450——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷的克数。

（十五）碱式亚磷酸铅中铅含量测定

1．测定方法

称取约0.2g（精确至0.0001g）碱式亚磷酸铅（$2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$）试样于250ml锥形瓶中，加15ml 2:3（体积比）稀硝酸溶解试样，待试样完全溶解后，加入80ml水，以1:1（体积比）氨水中和至pH值为4～5，加3ml六亚甲基四胺，此时pH值为5.5～5.8，加少许氟化铵、加2～3滴二甲苯酚橙指示剂，用0.05mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至溶液由紫色变黄色为终点。

2．计算

碱式亚磷酸铅中铅含量按式（1-2-48）计算：

$$铅含量（以PbO计）（\%）=\frac{V \cdot c_B \times 0.2232}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}48)$$

式中 V——滴定试样消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液用量，ml；

c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.2232——1mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液1ml相当于氧化铅的克数。

三、促进剂分析方法

促进剂在橡胶配方中是极重要的配合剂之一。促进剂的商品种类繁多，常用的约有几十种。国内目前生产的品种已基本满足我国橡胶工业发展的需求。一般常用促进剂的分析项目可参照表1-2-7。关于促进剂纯度测定方法，多数方法尚不能如人愿，因此仅介绍少数较成

表 1-2-7 常用促进剂分析项目表

促进剂商品名称	化学名称	熔点	加热减量	灰分	筛余物	磁铁吸出物	机械杂质	纯度	其它
D	二苯胍	✓	✓	✓	✓	✓		✓	
M	2-硫醇基苯并噻唑	✓	✓	✓	✓	✓		✓	
DM	二硫化二苯并噻唑	✓	✓	✓	✓	✓		✓	游离M测定
TMTD	二硫化四甲基秋兰姆	✓	✓	✓	✓	✓			
NA22	亚乙基硫脲	✓	✓	✓	✓				
MZ	二硫醇基苯并噻唑锌		✓		✓				锌含量测定
CZ	N-环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺	✓	✓	✓	✓				
H	六亚甲基四胺			✓			✓	✓	
NOBS	N-氧二亚乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	✓	✓	✓			✓		
PX	乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	✓	✓	✓	✓				
EZ	二乙基二硫酸锌	✓	✓	✓	✓				
PPD	五亚甲基二硫代氨基甲酸N-五亚甲基胺	✓	✓	✓			✓		
TMTM	一硫化四甲基秋兰姆	✓	✓	✓			✓		
TETD	二硫化四乙基	✓	✓	✓	✓				
TE		✓	✓	✓	✓				
DZ	N,N-二环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺	✓	✓	✓					
DMD		✓	✓	✓	✓				

熟的方法，而大多数仍然是以测定熔点或凝固点的方法作为间接考核纯度的标志。

（一）促进剂D纯度测定

促进剂D的乙醇溶液呈弱碱性，故可用盐酸进行中和滴定测定其纯度，反应式如下：

1. 测定步骤

称取0.5 g（±0.0002 g）试样于250ml锥形瓶中，加100ml中性乙醇在水浴上加热使其完全溶解。溶解后加2～3滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂，用$c(HCl)=0.1mol/L$盐酸标准溶液滴定，溶液颜色由绿色变为酒红色为终点。同时做一空白试验。

2. 计算

促进剂D的纯度按式（1-2-49）计算：

$$促进剂D纯度(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.2113}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}49)$$

式中 V——试样消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V_1——空白消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.2113——$c(HCl)=1mol/L$盐酸标准溶液1ml相当于促进剂D的克数。

（二）促进剂M纯度测定

促进剂M的乙醇溶液呈酸性，故可用氢氧化钠进行中和滴定测其纯度，反应式如下：

1. 测定步骤

称取0.5 g（±0.0002 g）试样于250ml锥形瓶中，加中性乙醇50ml，在水浴上加热，使试样完全溶解，加2～3滴酚酞指示剂（或5～6滴麝香草酚蓝指示剂）用$c(NaOH)=0.1mol/L$氢氧化钠标准溶液滴定至微红色（或蓝绿色）为止。

2. 计算

促进剂M纯度按式（1-2-50）计算：

$$促进剂M纯度(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.1672}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}50)$$

式中 V——试样消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_1——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1672——$c(NaOH)=1mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当于促进剂M的克数。

（三）促进剂DM纯度测定

用过量乙醇-氢氧化钾溶液还原促进剂DM，使之生成促进剂M的钾盐，再用盐酸标准溶

液返滴过量之乙醇-氢氧化钾标准溶液。反应如下：

1. 测定步骤

称取0.5 g（±0.0002 g）试样于250ml锥形瓶中，加40ml$c$(KOH)=0.1mol/L氢氧化钾-乙醇标准溶液，在水浴上加热至沸。滴加2～3滴酚酞指示剂，用c(HCl)=0.1mol/L盐酸-乙醇标准溶液滴定至红色刚刚消失。再于水浴上加热至沸。如溶液返回红色，则继续滴定至不再返回红色为止。同时做一空白试验。

2. 计算

促进剂DM纯度按式（1-2-51）计算：

$$促进剂DM纯度(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.1662}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}51)$$

式中 V——试样消耗盐酸-乙醇标准溶液体积，ml；

V_1——空白试验消耗盐酸-乙醇标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸-乙醇溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1662——c(HCl)=1mol/L盐酸-乙醇标准溶液1ml相当于促进剂DM的克数。

（四）促进剂DM中游离促进剂M含量测定

1. 测定步骤

称取试样0.6～0.8 g（±0.0002 g）于500ml磨口锥形瓶中，加入150ml乙醇，连接好回流冷凝器，在水浴上加热回流30分钟。

取下冷凝器，将溶液冷却至室温后，以移液管加入15ml$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)$=0.1mol/L碘标准溶液并迅速塞紧瓶塞。于暗处停放1.5小时，并定时（一般为15分钟）振摇之。

再以0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色后，将溶液从锥形瓶中移入1000ml烧杯中，加入600～650ml蒸馏水和5ml 0.5%淀粉溶液，继续以0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色刚刚消失为止。同时做一空白试验。

2. 计算

游离促进剂M按式（1-2-52）计算：

$$游离促进剂M(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.1672}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}52)$$

式中 V——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_1——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1672——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于促进剂M的克数。

（五）促进剂H纯度测定（六亚甲基四胺含量测定）

1. 方法一

（1）测定步骤 称取0.5 g（±0.0002 g）试样于100ml锥形瓶中，加入15 g（±0.1 g）

氯化钠，2～4滴混合指示剂，用$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.1mol/L$硫酸滴定至溶液呈现淡紫色。

（2）计算　六亚甲基四胺按式（1-2-53）计算：

$$六亚甲基四胺(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.14019}{G}\times 100 \qquad (1-2-53)$$

式中　V——试样消耗硫酸标准溶液体积，ml；

c_B——硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.14019——$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=1mol/L$硫酸标准溶液1ml相当于大亚甲基四胺的克数。

2. 方法二

（1）测定步骤　称取0.5g（±0.0002g）试样置于300ml锥形瓶中，加入50ml$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.5mol/L$硫酸标准溶液溶解试样，并于沸水浴上加热至甲醛味消失为止。冷却后加中性蒸馏水50ml，甲基红指示剂3滴，以c（NaOH）=0.5mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至橙色为终点。同时做一空白试验。

（2）计算

$$六亚甲基四胺(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.035}{G}\times 100 \qquad (1-2-54)$$

式中　V——试样消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_1——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.035——$c(NaOH)=0.5mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当于大亚甲基四胺的克数。

（六）促进剂MZ中锌含量测定

促进剂MZ为硫醇基苯并噻唑的锌盐，测定锌含量可计算其纯度。测定方法采用络合滴定法。

1. 测定步骤

称取0.5g试样于250ml锥形瓶中，加50ml乙醇和10ml pH值为10的缓冲溶液，试样在水浴上加热溶解。冷却后加10ml水，5ml三乙醇胺及0.2g铬黑T指示剂，最后以c（EDTA）=0.05mol/L EDTA标准溶液进行滴定，颜色由紫红色变为纯蓝色即为终点。

2. 计算

促进剂MZ中锌含量按式（1-2-55）计算：

$$锌含量(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.06538}{G}\times 100 \qquad (1-2-55)$$

式中　V——试样消耗EDTA标准溶液体积，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.06538——c(EDTA)=1mol/L EDTA标准溶液1ml相当于锌的克数。

（七）促进剂ZDC中锌含量测定

1．测定步骤

称取0.5～1 g（±0.0002 g）试样于250ml三角瓶中，加10ml浓盐酸和50ml的水，加热使试样完全溶解。冷却后用浓氨水调节溶液至中性，再加10ml氯化铵-氨水缓冲溶液，8滴0.5%的铬黑T指示剂，最后以c(EDTA)=0.1mol/L EDTA标准溶液滴定试样使颜色由紫色转为纯蓝色为终点。

2．计算

促进剂ZDC中锌含量按式（1-2-56）计算：

$$锌含量(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.06538}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}56)$$

式中 V——试样消耗EDTA标准溶液体积，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.06538——c(EDTA)=1mol/L EDTA标准溶液1ml相当于锌的克数。

（八）促进剂ZDC中水溶性锌盐测定

1．测定步骤

称取试样10 g（±0.1 g）于400ml烧杯内，加乙醇10ml，水80ml，加热至沸并保持5分钟，不断搅拌，使试样润湿均匀。冷却至室温，过滤于250ml三角瓶中，加氯化铵-氨水缓冲溶液5ml，0.5%铬酸钾溶液3ml，0.5%铬黑T指示剂3滴，最后以c(EDTA)=0.05 mol/L EDTA标准溶液滴定呈绿色为终点。

2．计算

促进剂ZDC中水溶性锌盐含量按式（1-2-57）计算：

$$水溶性锌(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.06538}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}57)$$

式中 V——试样消耗EDTA标准溶液体积，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.06538——c(EDTA)=1mol/L EDTA标准溶液1ml相当于锌的克数。

四、活化剂分析方法

（一）氧化锌纯度测定

氧化锌主要用做橡胶的活化剂，兼作着色剂，也可作为氯丁橡胶的硫化剂。氧化锌的纯度对促进活性有一定的影响。

1．测定步骤

称取烘去水分的试样0.13～0.15 g（准确至0.0002 g），置于400ml三角烧瓶中，加少量水润湿，加体积比为1∶1盐酸3ml，加热溶解后加水至200ml，用体积比为1∶1氨水中和至pH值7～8（至有氢氧化锌沉淀生成），再加pH值为10的NH_4Cl-NH_4OH缓冲溶液10ml，铬黑T指示剂5滴，最后用EDTA标准溶液进行滴定，溶液由葡萄紫色变为正蓝色即为终点。

2. 计算

氧化锌含量按式（1-2-58）计算：

$$氧化锌含量(\%)=\frac{T\cdot V}{G}\times 1.2447\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}58)$$

式中 T——EDTA标准溶液对金属锌的滴定度，g/ml；

V——试样消耗EDTA标准溶液的体积，ml；

G——试样质量，g；

1.2447——锌换算成氧化锌的系数。

（二）轻质氧化镁纯度测定

1. 测定步骤

称取0.5g（准确至0.0002g）试样于300ml的烧杯中，加10ml水和5ml盐酸溶解后，用0.1%氢氧化钠溶液中和至微酸性（pH值为4～6，移入250ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。吸取该液50ml于250ml锥形瓶中，加40ml水和10ml氯化铵-氨水缓冲溶液后，加热至50～60℃，用力摇动，加铬黑T指示剂3～5滴，在急剧摇动下用0.05mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定，溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。

2. 计算

轻质氧化镁纯度按式（1-2-59）计算：

$$氧化镁含量(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.04032\times 5}{G}\times 100-氧化钙含量\times 0.7189 \qquad (1\text{-}2\text{-}59)$$

式中 V——乙二胺四乙酸二钠标准溶液用量，ml；

c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.04032——1mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液1ml相当于氧化镁的克数。

0.7189——氧化钙换算成氧化镁的系数。

（三）氢氧化钙纯度测定

1. 测定步骤

称取0.1～0.2g（±0.0002g）试样于150ml碘量瓶中，用沸水将试样完全消化（约5～10分钟），冷却后，准确加入50ml 0.1mol/L碘标准溶液，并摇动至试样完全溶解后，再振动3～5分钟。用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄色时，加入5ml淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为止。同时做一空白试验。

2. 计算

氢氧化钙纯度按式（1-2-60）计算：

$$氢氧化钙含量(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.03705}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}60)$$

式中 V——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_1——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.03705——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于氢氧化钙的克数。

（四）一氧化铅纯度测定

1. 测定步骤

称取2.5g（±0.0002g）试样，加入乙酸（1:3）溶液25ml，加热至试样完全溶解，移入250ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。取5ml上述溶液放于250ml锥形瓶中，加25ml蒸馏水，用10%氨水溶液中和（用石蕊试纸试之），加三乙醇胺3ml、盐酸羟胺少许，及氯化铵-氨氧化铵缓冲溶液10ml，铬黑T指示剂2～3滴，最后以0.02mol/L EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色到蓝绿色即为终点。

2. 计算

一氧化铅按式（1-2-61）计算：

$$一氧化铅含量(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.2232\times 50}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}61)$$

式中 c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

V——试样消耗EDTA标准溶液体积，ml；

G——试样质量，g；

0.2232——1mol/L EDTA标准溶液1ml相当于一氧化铅的克数。

（五）氯化亚锡纯度测定

1. 测定步骤

称取0.4g（准确至0.0002g）试样，迅速置于盛有25ml 10%的硫酸铁铵溶液的锥形瓶中，加热至沸。加50ml水，15ml硫酸-磷酸混合液（150ml H_2SO_4+150ml H_3PO_4，稀释至1000ml），加水至300ml，加3滴二苯胺磺酸钠指示液，用$c\left(\frac{1}{6}K_2CrO_7\right)=0.1mol/L$重铬酸钾标准溶液滴定，颜色由纯绿色变为紫色为终点。同时做一空白试验。

2. 计算

氯化亚锡纯度按式（1-2-62）计算：

$$氯化亚锡含量(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.1128}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}62)$$

式中 V——试样消耗重铬酸钾标准溶液的体积，ml；

V_1——空白试验消耗重铬酸钾标准溶液的体积，ml；

c_B——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1128——1mol/L重铬酸钾标准溶液1ml相当于氯化亚锡的克数。

五、防老剂分析方法

关于防老剂的检验，多以通用项目为主。常用防老剂的分析项目可参照表1-2-8进行试验。

（一） 防老剂A凝固点的测定

凝固点为重要的物理常数之一。纯粹的物质有固定不变的凝固点。事实上物质中都含有一定的杂质，因而使该物质的凝固点下降。凝固点的降低与杂质含量成反比。因此，用凝固点可为树脂状防老剂A间接地提供质量情况。

防老剂A凝固点的测定方法如下。

表 1-2-3 常用防老剂分析项目表

防老剂商品名称	化学名称	熔点	加热减量	灰分	筛余物	机械杂质	凝固点	游离胺(苯胺)
A	N-苯基甲萘胺			✓		✓	✓	✓
D	N-苯基乙萘胺	✓	✓	✓	✓			✓
AH	3-羟基丁醛甲萘胺缩合物	✓	✓	✓		✓		
4010	N-苯基-N'-环己基对苯二胺	✓	✓	✓	✓			
4010NA	N-苯基-N'-异丙基对苯二胺	✓	✓	✓				
4020	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺		✓	✓			✓	
DPPD(H)	N,N-二苯基对苯二胺	✓	✓	✓	✓			
MB	Z-硫醇基苯并咪唑	✓	✓	✓	✓			
RD	2,3,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉			✓			软化点✓	
DNP	N,N'-二-β-萘基对苯二胺	✓	✓	✓	✓		2-萘酚	
2246	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	✓	✓	✓	✓		✓	
AW	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氧化喹啉			✓			挥发分✓	苯不溶物✓
264	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	✓	✓	✓			游离氯	
DBH	对苯二酚二苄醚	✓	✓	✓	✓		✓	

于搪瓷凝固点测定器中倒入被测试样，加热熔化（在60℃左右熔融，熔化后试样的体积约为凝固点测定器总体积的4/5左右）。插入分度值为0.1℃的短温度计，温度计不得触及测定器的底和壁。将试样不断搅拌，并使其自然冷却。当熔融体开始混浊并成为糊状时，微微搅动试样，使温度上升到最高点并保持一定时间时，此点即为防老剂A的凝固点。

（二）防老剂A中游离苯胺含量的测定

1．亚硝酸钠滴定法

（1）测定步骤　称取试样10 g（±0.01 g）于300ml烧杯中，加入150ml蒸馏水，在60～70℃的水浴上加热30分钟并充分搅拌，使试样中的游离胺溶解。放冷至15～20℃，冷凝后取出防老剂A，并以少量水洗涤之，将滤液和洗液合并于400ml烧杯中，加入体积比为1∶1的盐酸4ml，10%溴化钾5ml，最后以0.1mol/L的亚硝酸钠标准溶液滴定。用碘化钾的淀粉试纸为外指示剂，滴定至碘化钾淀粉试纸显微蓝色，并保持5分钟不退色为终点。同时做一空白试验。

（2）计算　游离苯胺含量按式（1-2-63）计算：

$$游离苯胺(\%)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 0.09313}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}63)$$

式中　V——试样消耗亚硝酸钠标准溶液体积，ml；

V_1——空白试验消耗亚硝酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——亚硝酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.09313——每毫摩尔苯胺的克数。

2．溴酸钾-碘量法

（1）测定步骤　称取10 g（±0.01 g）试样于300ml烧杯中，加水150ml，在60～70℃水浴上加热30分钟并不断搅拌。将其过滤于500ml碘量瓶中，用温水洗涤2～3次。准确加入

25ml 0.01mol/L溴化钾-溴酸钾混合溶液于放滤液的碘量瓶中，加15ml 2mol/L的盐酸溶液，立即塞紧瓶盖，小心摇匀，于暗处放置30分钟以上，再加入碘化钾2g，盖上盖子放置5分钟，用水冲洗瓶盖，立即以0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，再加入3～5ml淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失时即为终点。同时做一空白试验。

（2）计算

$$游离苯胺(\%)=\frac{(V_1-V)\cdot c_B\times 0.09313}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}64)$$

式中 V——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液体积，ml；

V——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.09313——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于苯胺的克数。

试样中游离胺与溴的取代产物如果有棕红色颜色时，使滴定终点很难观察到无色。此时即可以蓝色退去为最后的终点。

（三）防老剂D中游离胺（苯胺）含量的测定

在台秤上称取试样防老剂D10g，放入盛有30ml 2%盐酸溶液的小烧杯中，不断搅拌使试样完全润湿后再搅拌1～2分钟，然后用玻璃漏斗过滤，滤液盛于另一小烧杯中。在滤液中加20%氢氧化钠溶液中和，调整溶液的pH值在7～8左右。将此溶液倒入试管内约5ml，并缓缓加入20%的漂白粉溶液7ml。静置5～7分钟，无蓝紫色圈产生方为终点。

（四）防老剂AW挥发分的测定

在已恒重的称量瓶中称取防老剂AW试样2g（±0.0002g），在真空烘箱中抽真空93.3 kPa（700Torr），2小时后称量。

$$挥发分(\%)=\frac{G-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}65)$$

式中 G_1——挥发前称量瓶与试样的质量，g；

G_2——挥发后称量瓶与试样的质量，g；

G——试样的质量，g。

（五）防老剂RD软化点的测定（环球法）

防老剂RD软化点是试样在测定条件下，因受热软化而下坠至25.4mm的距离时之温度。见图1-2-13。

防老剂RD软化点的测定步骤如下。

将试样放在有柄的瓷坩埚内，在隔有石棉网的电炉上加热使其熔化，加热要均匀。由开始升温到熔化完全，其全程在15分钟之内完成。加热温度不得高出估计试样软化点100℃。熔化的样品在倒入铜环之前应先将铜环加热，敷在涂有甘油的瓷板上，立即将熔化的样品倒入环内，稍高于环面。要避免此时有气泡发生。放置15～30分钟，试样冷却，用在电炉上加热过的刀削去高于环面的试样部分，使其与铜环面齐平。在试样放冷期间，将放好的装置插

图 1-2-13 防老剂RD软化点测定装置

1—温度计；2—烧杯；3—金属架；4—金属圆盘

上温度计，在烧杯内倒入新煮沸并冷却的蒸馏水，使水面略低于环架的标高。以电炉加热，控制加热速度在每分钟上升5℃左右。当水温在45±5℃时，把铜环放在金属架中层的两孔中，试样的中央部位放钢球后，再浸入有热水的烧杯中，直到温度接近软化点前10℃时，升温速度在每分钟2～3℃。一旦当钢球穿透试样并下落，接触底层金属挡板时的温度（此时环架上的样品任何部位均不得有气泡发生）即为该试样的软化点。如果物料的软化点高于100℃，则可用甘油代替水为加热介质。

（六）防老剂BLE-C中BLE含量的测定

1．测定步骤

称取1.5～2g(±0.0002g) 试样于已恒重的两个瓷坩埚内。在电炉上小心加热以除去挥发分，并在不使试样着火的条件下使其全部炭化。炭化后将样品放在高温炉内，加盖并略留有空隙。于800～900℃温度下灼烧2小时，取出冷却，移入干燥器内冷却至室温，再称量。

2．计算

BLE含量按式（1-2-66）计算：

$$\text{BLE含量}(\%)=100-\left[\frac{(G_1-G_2)\times 1.7857}{G}\times 100\right] \qquad (1\text{-}2\text{-}66)$$

式中 G_1——灼烧后的试样与空坩埚的质量，g；

G_2——空坩埚的质量，g；

G——试样的质量，g；

1.7857——填充剂的常数。

（七）防老剂BLE-W中BLE含量的测定

1．测定步骤

称取1.5～2g(±0.0002g) 试样于已恒重的两个瓷坩埚内。在电炉上小心加热以除去挥发分，并在不使试样着火的条件下使其全部炭化。将炭化后的样品放在高温炉内，加盖并略留有空隙。将其于800～900℃温度下灼烧2小时，取出冷却，移入干燥器内冷却至室温，再称量。

2．计算

BLE含量按式（1-2-67）计算：

$$\text{BLE含量}(\%)=100-\left(\frac{G_1-G_2}{G}\times 100\right) \qquad (1\text{-}2\text{-}67)$$

式中 G_1——灼烧后的试样与空坩埚的质量，g；

G_2——空坩埚的质量，g；

G——试样的质量，g。

第二节 补强填充剂分析方法[3～15]

一、炭黑分析方法

炭黑是橡胶工业使用的主要补强填料，其补强性能取决于它的粒子大小、结构、表面化学和在胶料中的分散等性能。炭黑中的水分、灰分、溶剂抽出物、筛余物和杂质等质量指标对制品的质量以及加工工艺也有一定影响，必须予以控制。本节主要介绍这些性能和质量指标的分析方法。

（一）炭黑粒径的测定

炭黑的粒子直径（简称粒径）在10～500mn范围内，这样微小的粒子不仅肉眼不可见，也超出了光学显微镜的分辨本领，只能使用电子显微镜才能直接观察其形貌并计算粒子大小。所以电子显微镜是研究炭黑微细结构和定量测定炭黑粒径的主要工具。除电子显微镜外，炭黑粒径亦可用反射率法或气相、液相吸附法间接测定。

1．电子显微镜法

本节只简要介绍电子显微镜观测试样的制备、显微相的拍摄、粒径的度量和计算以及误差来源、注意事项等内容。有关电子显微镜的工作原理、结构、放大倍率测定见第二篇第三章第二节。

（1）试样的制备　用于电子显微镜观测的炭黑试样，要求破除二次结构，而以一次聚集体的形式均匀地分布在带有支持膜的铜网上，这个过程称为炭黑的分散。炭黑的分散方法很多，常用的有撒上法和超声分散法。

a．撒上法　取少量炭黑放在洁净的载物玻璃片上。用棉球擦玻片上的炭黑以破碎附聚的团块，然后将炭黑撒于支持膜上，再用脱脂棉球轻轻地从膜上擦过，用洗耳球吹去多余的炭黑。亦可用脱脂棉球将炭黑在玻片上擦碎后，用带炭黑粉末的脱脂棉球轻擦支持膜，使炭黑附着在膜上，然后再用洗耳球吹去浮粒。

撒上法操作简便，但有时二次结构不能完全破除，局部存在有堆积的团块。对大多数炭黑来说，超声波分散是较为理想的方法。

b．超声分散法　称取8～10mg炭黑，置于盛有1ml氯仿的试管中。塞紧试管，固定在80kHz、100W的超声波清洗机水浴中。振动炭黑-氯仿混合物3分钟。再取1ml新鲜氯仿，放于另一支试管中。用一支小移液管吸取少量经超声振荡后的混合物，放于盛有新鲜氯仿的试管内，使其混合均匀。塞上此试管，并在超声波场内振荡2分钟，即为最好分散体。

将喷涂有碳膜的试样栅网放在一张滤纸上（膜面向上），用一支洁净的吸液管吸取少量稀释的最终分散体，在距栅网约10～12mm高处滴1滴溶液到栅网中心。让试样干燥1分钟后，将制备的试样栅放在电子显微镜的标本室内。

炭黑分散液中炭黑的浓度是否合适，可在移液管尖部通过后衬白色背板进行检查。亦可在电子显微镜中对分散试样的浓度和分散程度作最终的判断。

（2）炭黑显微相的拍摄　按仪器操作说明书，先将电镜调试到最佳状态，确定放大倍数后，再将试样放入镜筒的标本室内，迅速调焦后，选择合适的视野拍摄照片。

每一试样栅网随意选取3个视野，视野中的炭黑粒子既不要过于稠密，亦不要太少。避免视野选择在试样栅网的边缘。

（3）炭黑粒径的测量　测量炭黑的粒子直径常使用TGZ-3型蔡司粒子计进行。它是一种半自动化的仪器，其简要过程如下。

用手动杆操纵照明器的光圈，使投射光斑照射在电镜“照片”的炭黑粒子上。改变投射光斑的直径，当光斑与测定粒子的直径吻合时，按一下电键，将信号输入计数器。记录器根据光圈的大小分级记录不同粒径的粒子数目。

每一试样要测量足够数目的粒子以增强代表性。一般要测量1000颗以上粒子。单个存在的炭黑粒子是罕见的，往往几个或十几个粒子熔聚在一起形成链枝状聚集体。测量时，被测粒子的影像要达到半圆时方能计量。另外要注意测量大聚集体中的粒子。否则容易忽略粗粒子的测量，使粒径测量结果偏小。

（4）粒径与比表面积的计算　炭黑粒子直径通常以算术平均直径（d_n）和平均表面直径（d_A）两种形式表示。计算公式见式（1-2-68）和式（1-2-69）：

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n} \tag{1-2-68}$$

式中　d_i——粒子直径，nm；

n_i——粒径为d_i的粒子颗数；

n——计测的粒子总数。

$$d_A = \frac{\sum n d_i^3}{\sum n d_i^2} \tag{1-2-60}$$

式中　d_i——粒子直径，nm；

n——粒径为d_i的粒子颗粒。

算术平均直径（d_n）表示的结果比较直观，缺点是小粒子对统计的平均值影响较大。平均表面直径（d_A）与粒子分布有关。大多数炭黑的粒子分布曲线不呈正态分布（如图1-2-14），而是逐渐向较大直径方向倾斜，称右歪斜，所以d_A通常大于d_n。粗粒子部分分布越宽，d_A比d_n大得越多。

电镜法测定的比表面积（S）是在假定每个粒子为球形时计算的表面积，亦称几何比表面积，可按式（1-2-70）计算：

$$S = \frac{6000}{\rho \cdot d_A} \tag{1-2-70}$$

式中　S——比表面积，m^2/g；

d_A——平均表面直径，nm；

ρ——炭黑密度，g/cm^3；

6000——换算系数。

炭黑密度随测量方法的不同而略有差异。电镜法计算常取炭黑的密度为$1.86g/cm^3$。

如上所述，电镜法是在假定每个炭黑粒子为理想球体的情况下计算比表面积的，忽略了炭黑粒子表面孔隙和结构性的影响，所以计算的比表面积常常低于吸附法（如低温氮吸附法，碘吸附法）的比表面积。特别是对于接触法炭黑、氧化后处理炭黑，表面粗糙多孔。两种方法测定的表面积有不同的含义。对于结构高的炭黑则相反，由于粒子间融接点较多，电镜法计算包括了实际上并不存在的融接点处面积，有时也会高于吸附法测定的表面积。

（5）粒径分布曲线　在同一种炭黑中，粒子的大小是不相同的，分布曲线呈现一定形状的连续分布。不同种类炭黑，粒子分布状态不同。一般说来，细粒子炭黑分布较窄，即粒子大小比较均一；粗粒子炭黑的粒子分布较宽。粒径分布曲线表示炭黑的粒径分布状态。图1-2-14为五种橡胶用炭黑典型的粒径分布曲线。

（6）误差及来源　电镜测试炭黑粒径和比表面积的主要误差来源于电镜的分辨本领、放大倍率测定的准确度、试样分散与污染以及粒子相的测量、试样代表性等多种因素。总误差约为10%。误差来源见表1-2-9。

2. 反射率法

炭黑粒径越小，对入射光吸收的越多，反射光强度（定向反射和漫反射总量）越弱。利用粒径与反射率的幂函数关系可以确定被测炭黑的粒径。

（1）仪器　Welsh-Densichron反射仪或相同类型仪器。主要工作原理如下。

一束稳定光线以45°角照射在炭黑表面上。炭黑吸收了大部分入射光，只很少部分自炭黑表面向各个方向反射。光电管在垂直方向接受经过滤光片后的反射光并转变为电信号，由显示装置指示反射率的大小。

表 1-2-9 电镜法测定粒径误差及相对大小

误差来源	相对大小
倍率测定（相对值）	1.5%(2σ)
试样污染	d(≈0～1%)
粒径测量（仪测）	4～6%(2σ)
视野的不均匀性	约7%(按统计1500颗粒子)(2σ)
总误差	约10%

图 1-2-14 五种炭黑的粒径分布曲线

1—中超耐磨炉黑；2—天然气槽法炭黑；3—高耐磨炉黑；4—通用炭黑；5—天然气半补强炉黑

样品座 130×75×6mm，上有一圆孔 φ25（见图1-2-15）；

盛样槽 外径24mm，内径16mm，高6mm（见图1-2-16）；

200目筛、刮刀、毛刷。

（2）样品制备 先将炭黑试样在105±2℃下干燥1小时。然后过200目筛，放于干燥器内备用。

将干燥并过筛的试样放入盛样槽内，并使其充满整个空间，再用刮刀轻轻刮平试样。重复操作几次，直至槽内试样表面均匀、平整为止。同样制备标准工业参比炭黑（IRB4*）试样。

图 1-2-15 样品座

图 1-2-16 盛样槽

（3）仪器准备 将反射仪后面板上反射率与光密度选择开关拨向反射率位置，反射头光阑旋至"3/16"，滤光片在琥珀色点，即无滤片位置。然后，仪器预热30分钟。

测定时，先用工业标准参比炭黑（IRB4*）定标，即将制备的标样放在样品座的圆孔中，把反射头放在样品座上。压下反射头，同时按测量按钮。转动定位钮（斜率）使反射率读数为80。测定样品时不许再转动定位钮。

将制备的试样放入样品座内，测定反射率。

（4）结果计算 炭黑的粒径按下面经验公式计算：

$$I=4.7D^{0.65} \text{ 或 } D=0.0925I^{1.54}$$

式中 I——干炭黑反射率读数；

D——炭黑粒径，nm。

（二）炭黑比表面积的测定

炭黑比表面积是指1g或1kg炭黑所有粒子表面积的总和。鉴于许多炭黑表面存在着微孔，常将表面积分为外表面积、内表面积和总表面积。总表面积为外表面积和内表面积之和。炉法、热裂法炭黑表面无孔或存在很少微孔，总表面积等于或接近外表面积。接触法和氧化后处理炭黑表面粗糙多孔，总表面积远远大于外表面积。

测定炭黑比表面积的方法很多，选择不同的方法和吸附质可以分别测定炭黑的三种表面积。低温氮吸附法（BET法）、碘吸附法，由于使用的吸附质直径较小，可以进入炭黑表面上的微孔，所测定的比表面积为炭黑的总比表面积；CTAB的分子较大，又以胶束的形式存在，不能进入孔隙，可测定炭黑的外表面积。

橡胶烃分子为高分子，不能接近炭黑微孔的内表面。所以，对橡胶应用来说，外表面积更有意义。

1．低温氮吸附法（BET容量法）

低温氮吸附法是测定粉状和多孔固体物质比表面积的一种经典方法，测定结果比较可靠，缺点是需要高真空技术和液氮冷源，操作时间较长，不便于工厂普遍采用。

（1）基本原理　BET理论认为，在固体表面发生的物理吸附是一种多分子层的吸附过程。并假定吸附剂表面是均匀的，吸附质在表面各个位置上被吸附的几率是相同的。吸附层内横向之间亦不存在吸引力。根据上述假设，导出如下BET二常数方程，见式(1-2-71)。

$$V_a=\frac{V_mCP}{(P_0-P)[1+(C-1)P/P_0]} \tag{1-2-71}$$

方程（1-2-71）也可以写成如式（1-2-72）形式，该式为直线方程。

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)}=\frac{1}{V_mC}-\frac{C-1}{V_mC}\cdot\frac{P}{P_0} \tag{1-2-72}$$

式中　V_a——平衡压力P时吸附剂的吸附量；

V_m——形成单分子覆盖层时吸附剂的饱和吸附量；

P——体系平衡压力；

P_0——吸附温度下的氮饱和蒸汽压；

C——与吸附热有关的物理常数。

（2）主要试剂与仪器

氮气　纯度要求在99.99%以上；

液态氮　应尽量使用新生产的液氮，纯液氮温度－195.8℃。

杜拉容器及小杜瓦瓶；

高真空脂；

氧气压力计；

测高仪　量程0～100cm，精度0.005cm；

低温氮吸附装置（容量法）如图1-2-17。

样品脱气装置的真空度可达0.133Pa，温度可调范围0～300℃。

（3）实验操作

a．系统抽真空　启动机械真空泵1，并依次打开活塞3、4、8、11、17。接通油扩散泵冷却水，将电炉7升温。当系统真空度达到1.333Pa时，转动活塞8使系统与油扩散泵相通。继续抽真空，并用麦氏真空规测定真空度，直至系统真空度抽至0.0133Pa以上，并能

保持 4 小时以上不下降，说明系统不漏气，方可进行以后实验。

图 1-2-17 低温氮吸附流程

1—机械真空泵；2—缓冲管；3、4、8、11、13、14、15、16、17、21、24、25、26、27、28—活塞；5—缓冲球；6—油扩散泵；7—电炉；9—冷阱（放干冰）；10—麦氏真空计；12—贮气球；18—U型压力计；19—测量用压力计；20—量气管；22—样品管；23—杜瓦瓶

b．样品脱气与称量　将炭黑试样放入样品脱气处理装置内，抽真空并保持真空度在0.1333Pa。然后升温到200～250℃，脱气处理1.5小时。

在干燥洁净的样品管内，准确称取脱气处理后的炭黑试样0.2～0.5g（比表面积大的炭黑如槽黑、中超耐磨炉黑可称取0.3～0.4g试样，比表面积小的炭黑如半补强炉黑、通用炉黑等可称取0.4～0.5g）。并在样品管内装入一个小玻璃棒以减少死空间。放入少量玻璃毛以防炭黑冲出。擦净低温氮吸附装置的样品管接头磨口，并薄薄地涂一层高真空脂。将样品管接在磨口上，轻轻打开磨口上面活塞21，使样品管内抽成真空，当整个系统真空度达到0.0133Pa时，依次关闭活塞21、17、11、8。关电炉7，待油扩散泵内硅油冷却后，关闭冷却水和活塞4。旋转活塞3，使机械真空泵通大气，恢复常压。关闭机械真空泵1。

c．进氮气　转动活塞25，使贮汞球通大气。打开活塞27。使压力计汞面上升到参考0点以上。同样操作活塞26与28，使量气管中汞面升至0标线。打开活塞13或14、15，放出贮气球中氮气，使U型压力计18上形成8cm左右压差。打开活塞17，向测试系统进气，进气的多少视试样比表面积大小而定。关闭活塞17，调节压力计19右臂汞面至参考0点，然后用测高仪准确测量压差。记录水套内水温及室温。

d．吸附　将液氮装入小杜瓦瓶内，让氧压计感温包浸入液氮中。测温后再将杜瓦瓶套在样品管上。在试验中要补充液氮，以保持液氮面始终不变。

打开样品管上部活塞21，试样开始吸附氮气。待吸附平衡后（压力计汞面应不再变化），将压力计汞面调至参考0点。用测高仪准确测定压差，同时记录室温、量气管水温。打开活塞28，将量气管内汞面升至第一球刻线1处，吸附平衡后，按上述步骤操作测定压差，记录

室温及量气管水温。

重复上述操作，在0.05～0.35比压范围内测定4～5点后结束试验。关闭活塞21，取下小杜瓦瓶和样品管。将量气管内汞面降到原来位置，打开机械真空泵及活塞3、8、17，抽出系统内剩余氮气。降压力计汞面，关闭各部位活塞，停机械真空泵。

（4）结果计算

a．各点比压　按式（1-2-73）计算：

$$比压=\frac{P}{P_0} \tag{1-2-73}$$

式中　P——各点平衡压差；

P_0——吸附温度下氮的饱和蒸汽压（用氧压计测定氧的饱和蒸汽压，然后由换算表查出氮的饱和蒸汽压）。

b．进气量V_T　按式（1-2-74）计算：

$$V_T=\frac{273.2}{76}\cdot P\cdot\left(\frac{V_{球}}{T_{水}}+\frac{V_{导}}{T_{室}}\right) \tag{1-2-74}$$

式中　P——进气后压差；

$V_{球}$——量气管的球体积；

$V_{导}$——导管体积（此值对一定装置是不变的，只需测定一次）；

$T_{水}$——量气管水套内水的绝对温度　（$T_{水}=273.2+t_{水}$），K；

$T_{室}$——试验室内（导管附近）的绝对温度（$T_{室}=273.2+t_{室}$），K。

c．吸附后量气管及导管内的余气量V_R　按式（1-2-75）计算：

$$V_R=\frac{273.2}{76}\cdot P\cdot\left(\frac{V_{球}}{T_{水}}+\frac{V_{导}}{T_{室}}\right) \tag{1-2-75}$$

式中　P——吸附平衡时压差；

$V_{球}$——未被汞占据的量气管体积。

d．吸附后样品管内的余气量V_A　按式（1-2-76）计算：

$$V_A=K\cdot P\cdot\left(1+\alpha\cdot\frac{P}{P_0}\right) \tag{1-2-76}$$

式中　α——氮气校正系数，比值为0.05；

K——样品管校正因子。

其中

$$K=f_{空}-\frac{g\times 273.2}{d\times T_{液氮}\times 76} \tag{1-2-77}$$

式中　$f_{空}$——空样品管校正因子；

g——试样质量；

d——炭黑相对密度，一般在1.8～2.0；

$T_{液氮}$——液氮的绝对温度。

将K值代入上式可以得到

$$V_A=\left(f_{空}-\frac{g\times 273.2}{d\times T_{液氮}\times 76}\right)\cdot P\cdot\left(1+\alpha\ \frac{P}{P_0}\right) \tag{1-2-78}$$

e．计算吸附量　吸附量按式（1-2-79）计算：

$$V_a=[V_T-(V_R+V_A)] \tag{1-2-79}$$

1g吸附剂的吸附量为 $\frac{V_a}{g}$。

f．计算形成单分子覆盖层的饱和吸附量V_m：

分别将各点的 $\frac{V_a}{g}$ 和 $\frac{P}{P_0}$ 代入下列公式，求出各点B值：

$$B=\frac{\frac{P}{P_0}}{\frac{V_a}{g}\cdot\left(1-\frac{P}{P_0}\right)}=\frac{1}{V_m\cdot C}-\frac{C-1}{V_m\cdot C}\cdot\frac{P}{P_0} \qquad (1\text{-}2\text{-}80)$$

以B对 $\frac{P}{P_0}$ 作图得一直线，由斜率 $I=\frac{C-1}{V_m\cdot C}$ 截矩 $h=\frac{1}{V_m\cdot C}$，按式（1-2-81）求饱和吸附量V_m：

$$V_m=\frac{1}{I+h} \qquad (1\text{-}2\text{-}81)$$

g．计算试样的比表面积　试样的比表面积$S(m^2/g)$按式（1-2-82）计算：

$$S=\frac{V_m}{22.4}\cdot N_A\cdot W_0=4.36V_m \qquad (1\text{-}2\text{-}82)$$

（5）导管体积$V_导$和空样品管校正因子$f_空$的测定

导管体积亦称自由体积，是指压力计参数0点到量气管刻线5和样品管活塞以上这一段毛细管的空间体积。对同一装置来说，导管体积是一定的，只需测定一次。测定操作基本上与试验相同。抽系统真空后，将样品管上部活塞21关闭。引进一定量氮气，在恒温下测定导管体积。

导管体积$V_导$按下列式（1-2-83）推导：

因试验温度恒定，所以$PV=K$

而
$$V=V_导+V_量 \qquad (1\text{-}2\text{-}83)$$

式中　$V_量$——量气管体积（在装入装置前用水或汞称重法测定，此时各球体积为已知）。

$PV_导+PV_量=K$微分后为

$$\frac{d(PV_量)}{dP}=-V_导 \qquad (1\text{-}2\text{-}84)$$

以P对$PV_量$作图得一直线，斜率的负值即为$V_导$。

空样品管校正因子$f_空$的求取，$f_空$是样品管未装样品时（即空管）的校正因子，该因子对一定的样品管来说也是不变的。测定时应将吸附试验时装入样品管内的小玻璃棒和同样数量的玻璃毛放入。测定操作与导管体积测定相同，只不过此时需打开样品管上部活塞21，并套上装有液氮的小杜瓦瓶23，液氮面要保持与以后吸附试验时一致。样品管校正因子$f_空$按式（1-2-85）计算：

$$f_空=\frac{V_A}{P} \qquad (1\text{-}2\text{-}85)$$

式中　V_A——空样品管中的氮气量；

P——相应的压差。

（6）注意事项

a．对丙酮抽出物高的炭黑试样，应先用丙酮或苯抽提，然后再进行脱气处理和吸附实验。

b．对视密度小的粉状炭黑，为防止从系统中抽出，可用酒精或蒸馏水调成泥状，用玻璃管及玻璃棒压成条形，烘干后再称重。

c．吸附质氮气应该是高纯的（纯度要求在99.99%以上），如纯度达不到要求，可用活性铜（除氧）和硅胶（除水蒸汽）加热处理进行纯制。

2．Ni-Count-1法（BET－点法）

多点BET法虽精确可靠，但对日常分析来说，无论在设备和操作上都比较复杂。常规比表面积测定可在一定条件下对方法和仪器进行简化。

BET常数方程可改写为式（1-2-86）：

$$V_m = V(1-x)\left(1-\frac{1-x}{C^x}\right) \tag{1-2-86}$$

式中 $x=\frac{P}{P_0}$，当$C \gg 1$时，式（1-2-86）变成：

$$V_m = V(1-x) \tag{1-2-87}$$

从上式可以看出，对BET常数C较大的样品，BET曲线接近通过原点。因此，实验时仅测量一个实验点就可以了，然后在作BET图时将该点和原点相连，由该直线斜率即可近似地求出单层容量。

实验表明，在很多情况下，系统的真空度不一定需要达到0.0133～0.00133Pa。仪器中的扩散泵可以省去。单点吸附法就是在上述两个方面对经典BET容量法作了简化，从而方便了操作，缩短了分析时间，Ni-Count-1氮吸附装置为典型的单点吸附仪器。

（1）Ni-Count-1氮吸附仪 见仪器示意图1-2-18；

图 1-2-18 Ni-Count-1氮吸附仪

1～16—活塞；17—精密压力表；18—氮气表；19—真空玻管；20—标准体积管；21—真空计；22—杜瓦瓶；23—3个加热器

加热炉及电压控制装置　可升温并保持在300±10℃温度；

真空泵　可抽系统真空1.7332Pa；

氮蒸气压力温度计　测定液氮温度；

样品管及填充管；

优质玻璃毛；

精氮　纯度99.9%以上；

液氮　新生产的液氮。

（2）仪器及样品准备　Ni-Count-1氮吸附仪按出厂说明书的规定做准备。准备工作包括向氮蒸气温度计充精氮。抽系统真空并用氮气冲洗多次，直至彻底排除系统内空气为止。向标准氮容器（容积139ml）内充精氮，校正样品管容积，并用已知比表面积的标准参比炭黑校核标准容积。

样品准备：根据所测样品的种类按表1-2-10选择合适的样品管和试样量，以保证吸附后的压力在2×10^4～3.3×10^4Pa之间。如不知炭黑品种，可预先做实验，粗略确定比表面积的大概范围。

表 1-2-10　几种典型炭黑的表面积、体积和样品质量

炭黑类型	表面积 m^2/g	粒状炭黑体积 ml	样品质量 g	炭黑类型	表面积 m^2/g	粒状炭黑体积 ml	样品质量 g
FEF	44	8～10	3.0	ISAF	110	4～5	1.3
HAF	80	5～6	1.8	SAF	140	3～4	1.0

（3）测定操作

a．样品管称量与脱气　精确称取一团大小适合的玻璃毛，一支洁净样品管及玻璃填充管（准确至0.0001g）。

粗略称取适量炭黑试样，用小漏斗装入样品管内。然后再将称重后的玻璃毛团和玻璃填充管分别推入样品管适当位置。

用少许高真空脂均匀地涂在样品管的球形接头处，注意不要涂到样品管颈的内部。将样品管球形接头拧进Ni-Count-1仪的样品管接口内，并用金属弹簧夹夹紧。

将加热器升温并保持在300±10℃。然后提升加热器使其围绕样品管。与此同时通过真空歧管抽真空，并瞬时用氮气冲洗。真空抽至真空计表示良好真空（0.1333Pa以上）为止。

关闭真空阀，观察检漏指示器以确定是否仍有气体从样品中继续挥发。如指示器在5分钟内指示的压力变化不大于133.322Pa，说明样品已脱气干净。

关闭样品管和真空系统之间阀，将样品管与真空歧管隔开。降下加热器，让样品管冷却到室温。

b．吸附　吹扫并向压力歧管（包括已校准的氮气容积）进氮气。如室温为27℃，让标准氮容器内压力达6.67×10^4Pa时为止。室温高或低1℃分别增加或减少222.65Pa。

向杜瓦瓶内装入液氮，液氮面距顶部约2cm左右。升高杜瓦瓶，使样品管浸入液氮内。并用一小段铅丝一端搭在杜瓦瓶边缘，其余部分伸在液氮内，以便由金属丝传热产生沸腾。使液氮上下组成均匀一致。

打开压力歧管和样品管之间阀门，使氮气进入样品管。让吸附进行到压力恒定时为止。

表 1-2-11 不同平衡压力下F和S值

平衡压力,P_N Pa(mmHg)	校正因子 F	表面积 S m²/g	平衡压力,P_N Pa(mmHg)	校正因子 F	表面积 S m²/g
13332.20 (100)	0.00699	255.7	19598.33 (147)	0.01173	206.9
13465.52 (101)	0.00708	254.6	19731.66 (148)	0.01185	205.9
13598.84 (102)	0.00717	253.5	19864.98 (149)	0.01197	204.9
13732.17 (103)	0.00726	252.4	19998.30 (150)	0.01208	204.0
13865.49 (104)	0.00735	251.3	20131.62(151)	0.01220	203.0
13998.81 (105)	0.00744	250.2	20264.94 (152)	0.01232	202.0
14132.13 (106)	0.00753	249.1	20398.27 (153)	0.01244	201.1
14265.45 (107)	0.00762	248.0	20531.59 (154)	0.01256	200.1
14398.78 (108)	0.00771	247.0	20664.91 (155)	0.01268	199.2
14532.10 (109)	0.00781	245.9	20798.23 (156)	0.01280	198.2
14665.42 (110)	0.00790	244.8	20931.55 (157)	0.01293	197.3
14798.74 (111)	0.00799	243.7	21064.88 (158)	0.01305	196.3
14932.06 (112)	0.00809	241.7	21198.20 (159)	0.01317	195.4
15065.39 (113)	0.00818	241.6	21331.52 (160)	0.01330	194.5
15198.71 (114)	0.00828	240.5	21464.84 (161)	0.01342	193.5
15332.03 (115)	0.00837	239.5	21598.16 (162)	0.01355	192.6
15465.35 (116)	0.00847	238.4	21731.49 (163)	0.01368	191.7
15598.67 (117)	0.00856	237.3	21864.81 (164)	0.01381	190.7
15732.00 (118)	0.00866	236.3	21998.13 (165)	0.01393	189.8
15865.32 (119)	0.00876	235.2	22131.45 (166)	0.01406	188.9
15998.64 (120)	0.00886	234.2	22264.77 (167)	0.01419	188.0
16131.96 (121)	0.00896	233.1	22398.10 (168)	0.01433	187.1
16265.28 (122)	0.00906	232.1	22531.42 (169)	0.01446	186.1
16398.61 (123)	0.00916	231.0	22664.74 (170)	0.01459	185.2
16531.93 (124)	0.00926	230.0	22798.06 (171)	0.01473	184.3
16665.25 (125)	0.00936	229.0	22931.38 (172)	0.01486	183.4
16798.57 (126)	0.00946	227.9	23064.71 (173)	0.01500	182.5
16931.89 (127)	0.00956	226.9	23198.03 (174)	0.01513	181.6
17065.22 (128)	0.00966	225.9	23331.35 (175)	0.01527	180.7
17198.54 (129)	0.00977	224.9	23464.67 (176)	0.01541	179.8
17331.86 (130)	0.00987	223.8	23597.99 (177)	0.01555	178.9
17465.18 (131)	0.00997	222.8	2399.80 (178)	0.01569	178.1
17598.50 (132)	0.01008	221.8	23864.64 (179)	0.01583	177.1
17731.83 (133)	0.01019	220.8	23997.96 (180)	0.01598	176.3
17865.15 (134)	0.01029	219.8	24131.28 (181)	0.01612	175.4
17998.47 (135)	0.01040	218.8	24264.60 (182)	0.01626	174.5
18131.79 (136)	0.01051	217.8	24397.93 (183)	0.01641	173.7
18265.11 (137)	0.01061	216.8	24531.25 (184)	0.01656	172.8
18398.44 (138)	0.01072	215.8	24664.57 (185)	0.01670	171.9
18531.76 (139)	0.01083	214.8	24797.89 (186)	0.01685	171.0
18665.08 (140)	0.01094	213.8	24931.21 (187)	0.01700	170.2
18798.40 (141)	0.01105	212.8	25064.54 (188)	0.01715	169.3
18931.72 (142)	0.01117	211.8	25197.86 (189)	0.01731	168.5
19065.05 (143)	0.01128	210.8	25331.18 (190)	0.01746	167.6
19198.37 (144)	0.01139	209.8	25464.50 (191)	0.01761	166.8
19331.69 (145)	0.01151	208.8	25597.82 (192)	0.01777	165.9
19465.01 (146)	0.01162	207.9	25731.15 (193)	0.01793	165.1

续表

平衡压力P_N Pa(mmHg)	校正因子 F	表面积 S m^2/g	平衡压力P_N Pa(mmHg)	校正因子 F	表面积 S m^2/g
25864.47 (194)	0.01808	164.2	32130.60 (241)	0.02707	127.7
25997.79 (195)	0.01824	163.4	32263.92 (242)	0.02731	127.0
26131.11 (196)	0.01840	162.5	32397.25 (243)	0.02754	126.3
26264.43 (197)	0.01856	161.7	32530.57 (244)	0.02778	125.6
26397.76 (198)	0.01873	160.9	32663.89 (245)	0.02802	124.9
26531.08 (199)	0.01889	160.0	32797.21 (246)	0.02826	124.2
26664.40 (200)	0.01905	159.2	32930.53 (247)	0.02850	123.5
26797.72 (201)	0.01922	158.4	33063.86 (248)	0.02874	122.8
26931.04 (202)	0.01939	157.6	33197.18 (249)	0.02899	122.1
27064.37 (203)	0.01956	156.8	33330.50 (250)	0.02924	121.5
27197.69 (204)	0.01973	156.9	33463.82 (251)	0.02950	120.8
27331.01 (205)	0.01990	155.1	33597.14 (252)	0.02975	120.1
27464.33 (206)	0.02007	154.3	33730.47 (253)	0.03001	119.4
27597.65 (207)	0.02024	153.5	33863.79 (254)	0.03027	118.7
27730.98 (208)	0.02042	152.7	33997.11 (255)	0.03053	118.1
27864.30 (209)	0.02059	151.9	34130.43 (256)	0.03079	117.4
27997.62 (210)	0.02077	151.1	34263.75 (257)	0.03106	116.7
28130.94 (211)	0.02095	150.3	34397.08 (258)	0.03133	116.1
28264.26 (212)	0.02113	149.5	34530.40 (259)	0.03160	115.4
28397.59 (213)	0.02131	148.7	34663.72 (260)	0.03188	114.7
28530.91 (214)	0.02150	147.9	34797.04 (261)	0.03216	114.1
28664.23 (215)	0.02168	147.2	34930.36 (262)	0.03244	113.4
28797.55 (216)	0.02187	146.4	35063.69 (263)	0.03272	112.8
28930.87 (217)	0.02206	145.6	35197.01 (264)	0.03301	112.1
29064.20 (218)	0.02225	144.8	35330.33 (265)	0.03330	111.5
29197.52 (219)	0.02244	144.0	35463.65 (266)	0.03359	110.8
29330.84 (220)	0.02263	143.3	35596.97 (267)	0.03388	110.2
29464.16 (221)	0.02282	142.5	35730.30 (268)	0.03418	109.6
29597.48 (222)	0.02302	141.7	35863.62 (269)	0.03448	108.9
29730.81 (223)	0.02322	141.0	35996.94 (270)	0.03479	108.3
29864.13 (224)	0.02342	140.2	36130.26 (271)	0.03509	107.7
29997.45 (225)	0.02362	139.5	36263.58 (272)	0.03541	107.1
30130.77 (226)	0.02382	138.7	36396.91 (273)	0.03572	106.4
30264.09 (227)	0.02402	138.0	36530.23 (274)	0.03604	105.8
30397.42 (228)	0.02423	137.2	36663.55 (275)	0.03636	105.2
30530.74 (229)	0.02444	136.5	36796.87 (276)	0.03668	104.6
30664.06 (230)	0.02465	135.7	36930.19 (277)	0.03701	104.0
30797.38 (231)	0.02486	135.0	37063.52 (278)	0.03734	103.4
30930.70 (232)	0.02507	134.2	37196.84 (279)	0.03767	102.8
31064.03 (233)	0.02529	133.5	37330.16 (280)	0.03801	102.1
31197.35 (234)	0.02550	132.8	37463.48 (281)	0.03836	101.5
31330.67 (235)	0.02572	132.1	37596.80 (282)	0.03870	100.9
31463.99 (236)	0.02594	131.3	37730.13 (283)	0.03905	100.4
31597.31 (237)	0.02616	130.6	37863.45 (284)	0.03940	99.8
31730.64 (238)	0.02639	129.9	37996.77 (285)	0.03976	99.2
31863.96 (239)	0.02661	129.2	38130.09 (286)	0.04012	98.6
31997.28 (240)	0.02684	128.4	38263.41 (287)	0.04049	98.0

续表

平衡压力P_N Pa(mmHg)	校正因子 F	表面积 S m^2/g	平衡压力P_N Pa(mmHg)	校正因子 F	表面积 S m^2/g
38396.74 (288)	0.04086	97.4	39196.67 (294)	0.04317	94.0
38530.06 (289)	0.04123	96.8	3929.99 (295)	0.04357	93.4
38663.38 (290)	0.04161	96.3	39463.31 (296)	0.04398	92.9
38796.70 (291)	0.04200	95.7	39596.63 (297)	0.04439	92.3
38930.02 (292)	0.04238	95.1	39729.96 (298)	0.04481	91.8
39063.35 (293)	0.04278	94.6	39863.28 (299)	0.04523	91.2

准确记录吸附后的平衡压力。

降下杜瓦瓶，并将其套在氮气温度计感温元件周围。氮气温度计的压力下落到一恒定值时，记录压力。

从装置上取下样品管，仔细擦去球部的真空脂及其它附着物。准确称取样品管及内容物（炭黑试样、玻璃毛、填充管）质量。

（4）计算　氮吸附比表面积按式（1-2-88）计算：

$$S_m=\frac{S}{m}\left[1-F\left(V_t-V_{dt}-V_{gw}-\frac{m}{d}\right)\right]B \qquad (1\text{-}2\text{-}88)$$

式中　S_m——氮吸附比表面积，m^2/g；

S——平衡压力下表面积，m^2/g（由表1-2-11查出）；

m——干燥并脱气试样的质量（m_2-m_1），g；

F——校正因子，从表1-2-11查出；

V_t——带有填充物时样品管的容积，cm^3；

V_{dt}——液氮面以上样品管颈部容积，cm^3；

V_{gw}——玻璃毛团体积，cm^3（此体积可由它的质量和密度2.3g/cm^3计算）；

d——炭黑密度，g/cm^3（取为1.8g/cm^3）；

B——液氮温校正因子，$B=1+0.0573\frac{T_N-740}{100}$；

T_N——为纯氮在氮吸附温度下的蒸气压，B可从表1-2-12查到。

3．连续流动色谱法（热解吸色谱法）

BET容量法或质量法作为经典方法，其数据的准确度和精度都是很好的，但达到吸附平衡慢，仪器装置复杂，需要高真空系统，并且要使用大量的汞，这些都不利于方法的推广应用。连续流动色谱法克服了上述缺点，实验数据的准确度和精度也令人满意。

（1）气路流程　用于炭黑比表面积测定的色谱仪有多种，但其基本原理和主要操作是相同的，如图1-2-19所示。

氮气从钢瓶1流出经稳压阀3和阻尼毛细管之后，分为两路。一路经微调阀7调节至一定流速到平面六通阀，然后通过标定体积管（取样管）19和20放空。另一路经微调阀8以一定流速进入混合器13、与经稳压阀4、阻尼毛细管6、微调阀9和转子流量计12以固定速率进入混合器的氦气混合。混合后的气体经过外面套有液氮杜瓦瓶的冷阱14（内装有玻璃毛，以除去混合气体中水分及其它可凝性污物）纯化，并经蛇管15升温（蛇管15、23与热导池同

表 1-2-12 液氮温度校正因子

氮蒸汽压P_N Pa(mmHg)	校正因子 B	氮蒸汽压P_N Pa(mmHg)	校正因子 B	氮蒸汽压P_N Pa(mmHg)	校正因子 B
87992.52 (660)	0.95416	94258.65 (707)	0.98109	100524.79(754)	1.00802
88125.84 (661)	0.95473	94391.98 (708)	0.98166	100658.11(755)	1.00859
88259.16 (662)	0.95531	94525.30 (709)	0.98224	100791.43(756)	1.00917
88392.49 (663)	0.95588	94658.62 (710)	0.98281	100924.76(757)	1.00974
88525.81 (664)	0.95645	94791.94 (711)	0.98338	101058.08(758)	1.01031
88659.13 (665)	0.95703	94925.26 (712)	0.98396	101191.40(759)	1.01089
88792.45 (666)	0.95760	95058.59 (713)	0.98453	101324.72(760)	1.01146
88925.77 (667)	0.95817	95191.91 (714)	0.98510	101458.04(761)	1.01203
89059.10 (668)	0.95874	95325.23 (715)	0.98568	101591.36(762)	1.01261
89192.42 (669)	0.95932	95458.55 (716)	0.98625	101591.36(763)	1.01318
89325.74 (670)	0.95989	95591.87 (717)	0.98682	101858.01(764)	1.01375
89459.06 (671)	0.96046	95725.20 (718)	0.98739	101991.33(765)	1.01432
89592.38 (672)	0.96104	95858.52 (719)	0.98797	102124.65(766)	1.01490
89925.71 (673)	0.96161	95991.84 (720)	0.98854	102257.97(767)	1.01547
89859.03 (674)	0.96218	96125.16 (721)	0.98911	102391.30(768)	1.01604
89992.35 (675)	0.96276	96258.48 (722)	0.98969	102524.62(769)	1.01662
89992.35 (676)	0.96333	96391.81 (723)	0.99026	102657.94(770)	1.01719
90258.99 (677)	0.96390	96525.13 (724)	0.99083	102791.26(771)	1.01776
90392.32 (678)	0.96447	96658.45 (725)	0.99141	102924.58(772)	1.01834
90525.64 (679)	0.96505	96791.77 (726)	0.99198	103057.91(773)	1.01891
90658.96 (680)	0.96562	96925.09 (727)	0.99255	103191.23(774)	1.01948
90792.28 (681)	0.96619	97058.42 (728)	0.99312	103324.55(775)	1.02005
90925.60 (682)	0.96677	97191.74 (729)	0.99370	103457.87(776)	1.02063
91058.93 (683)	0.96734	97325.06 (730)	0.99427	103591.19(777)	1.02120
91192.25 (684)	0.96791	97458.38 (731)	0.99484	103724.52(778)	1.02177
91325.57 (685)	0.96849	97591.70 (732)	0.99542	103857.84(779)	1.02235
91458.89 (686)	0.96906	97725.03 (733)	0.99599	103991.16(780)	1.02292
91592.21 (687)	0.96963	97858.35 (734)	0.99656	104124.48(781)	1.02349
91725.54 (688)	0.97020	97991.67 (735)	0.99714	104257.80(782)	1.02407
91858.86 (689)	0.97078	98124.99 (736)	0.99771	104391.13(783)	1.02464
91992.18 (690)	0.97135	98258.31 (737)	0.99828	104524.45(784)	1.02521
92125.50 (691)	0.97192	98391.64 (738)	0.99885	104657.77(785)	1.02578
92258.82 (692)	0.97250	98524.96 (739)	0.99943	104791.09(786)	1.02636
92392.15 (693)	0.97307	98658.28 (740)	1.00000	104791.09(787)	1.02693
92525.47 (694)	0.97364	98791.60 (741)	1.00057	105057.74(788)	1.02750
92658.79 (695)	0.97422	98924.92 (742)	1.00115	105191.06(789)	1.02808
92792.11 (696)	0.97479	99058.25 (743)	1.00172	105324.38(790)	1.02865
92925.43 (697)	0.97536	99191.57 (744)	1.00229	105457.70(791)	1.02922
93058.76 (698)	0.97593	99324.89 (745)	1.00286	105591.02(792)	1.02980
93192.08 (699)	0.97651	99458.21 (746)	1.00344	105457.70(793)	1.03037
93325.40 (700)	0.97708	99591.53 (747)	1.00401	105857.67(794)	1.03094
93458.72 (701)	0.97765	99724.86 (748)	1.00458	105990.99(795)	1.03151
93592.04 (702)	0.97823	99858.18 (749)	1.00516	106124.31(796)	1.03209
93725.37 (703)	0.97880	99991.50 (750)	1.00573	106257.63(797)	1.03266
93858.69 (704)	0.97937	100124.82(751)	1.00630	106390.96(798)	1.03323
93992.01 (705)	0.97995	100258.14(752)	1.00688	106524.28(799)	1.03381
94125.33 (706)	0.98052	100391.47(753)	1.00745		

装于恒温箱内）后进入热导池16的参考池RC。此后，气体又经过平面六通阀17和18、盛有

图 1-2-19 连续流动法测定炭黑比表面积流程

1—氮气钢瓶；2—氦气钢瓶；3、4—稳压阀；5、6—阻尼毛细管；7、8、9—微调阀；10、11、12—转子流量计；13—混合器；14—套有液氮杜瓦瓶的冷阱；15、23—蛇管；16—热导池；17、18—平面六通阀；19、20—标定体积管（取样管）；21—U型样品管；22—毛细管；24—皂沫流速计

炭黑的U型样品管21、蛇管23，进入热导池的测量池MC。当样品管未浸入液氮中时，氮气不发生吸附，此时流经热导池的测量池和参考池的气体成分相同，记录仪的记录笔处于基线。当样品管浸入液氮中后，由于炭黑吸附氮分子，使混合气体中的氮气浓度降低，记录仪上出现一个与吸附量相当的吸附峰。吸附平衡后，记录笔回到基线位置。随后除去杜瓦瓶，并为加速升温，将样品管浸入水浴中，氮气从炭黑试样表面上脱附，混合气体中氮气浓度相应提高；在记录仪上出现一个与吸附峰方向相反的脱附峰。待脱附完毕后，切换平面六通阀17或18（17与18带有两个不同体积的标定体积管19和20），将标定体积管19和20内氮气带入体系，记录仪即出现一个与脱附峰方向相同的标定峰。由于标定峰相应的氮气量已知，故可根据标定峰面积和吸附峰或脱附峰面积计算试样的实际吸附量。由于脱附峰较少拖尾，实际测定中常从脱附峰面积计算吸附量。

（2）测定方法　将适量经105℃干燥的炭黑试样装于已知质量的U型样品管底部，并称量（准确至0.0002 g），然后接到仪器的样品管接头上。用电炉将样品管加热到200℃左右，同时用50ml/min左右流速的氦气吹扫30分钟后，冷却至室温。

调节氦气流速为40ml/min左右，待流速稳定后，用皂沫流速计精确测定其流速，连续测定三次，取其平均值计算氦气流速R_{He}(ml/min)。在以后的整个测定过程中，该流速要保持不变。

调节氮气流速，使其在4ml/min左右，流速稳定后，精确测定氦气和氮气的总流速R(ml/min)，并根据R_T和R_{He}计算氮分压。

将测定电路接通，并将稳压电源的电压和工作电流调至一定值（一般为12V100mA），然后将样品管浸入杜瓦瓶的液氮内进行吸附，待吸附达到平衡后（一般10分钟，如开动记录器时，记录笔又回到基线），除去杜瓦瓶，迅速在样品管上套上水浴，并打开记录器，由于氮气脱附，记录纸上出现一个脱附峰。根据脱附峰的大小，切换平面六通阀中的一个将标定体积管中氮气注入系统，记录纸上出现一个标定峰。在比压（P/P_0）=0.05～0.35范围内，改变氮气流速（氮气流速每次较前次增加3ml/min左右），重复上述操作，测定3～4点。

记录大气压、室温，并用氧气压力计测定液氮温度，再求氮的饱和蒸气压P_0。

分别计算脱附峰与标定峰面积A_d、A_c。

（3）数据处理　氦气流速R_{He}(ml/min) 按式（1-2-89）计算：

$$R_{He}=\frac{60}{t_{He}}\cdot 10 \tag{1-2-89}$$

式中　t_{He}——氦气通过皂沫流速计移动10ml的时间，s。

混合气体总流速R_T（ml/min）按式（1-2-90）计算：

$$R_T=\frac{60}{t_T}\times 10 \tag{1-2-90}$$

式中　t_T——氦气和氮气混合气体通过皂沫流速计移动10ml的时间，s。

氮气流速R_{N_2}(ml/min) 按式（1-2-91）计算：

$$R_{N_2}=R_T-R_{He} \tag{1-2-91}$$

氮气分压P(Pa) 按式（1-2-92）计算：

$$P=\frac{R_{N_2}}{R_T}\cdot P_B \tag{1-2-92}$$

式中　P_B——大气压力，Pa。

氮气比压按式（1-2-93）计算：

$$比压=\frac{P}{P_0} \tag{1-2-93}$$

式中　P_0——吸附温度下氮的饱和蒸气压，Pa。

标定因子f（即标定氮气压标准状态下的体积）按式（1-2-94）计算：

$$f=\frac{273\cdot P_B}{760\cdot T}\cdot V_C=0.3595\frac{P_B\cdot V_C}{T} \tag{1-2-94}$$

式中　V_C——标定氮体积，ml；

T——标定氮气的绝对温度，K。

试样吸附量V_s（以标准状态下毫升计）按式（1-2-95）计算：

$$V_s=\frac{A_d}{A_c}\cdot f \tag{1-2-95}$$

式中　A_d——脱附峰面积，cm^2；

A_c——标定峰面积，cm^2。

以$\frac{P/P_0}{V_s(1-P/P_0)}$对$P/P_0$作图，并求其直线斜率$S_P$与截距$b$。计算形成单分子层时吸附量$V_m=\frac{1}{S_P+b}$。

常数K（即每毫升氮气所能覆盖的试样表面积）按式（1-2-96）计算：

$$K=\frac{N_A\cdot\sigma}{22400}=\frac{6.023\times10^{23}\times16.2\times10^{-20}}{22400}=4.36(m^2/ml) \tag{1-2-96}$$

式中　N_A——阿佛加德罗常数，即每摩尔气体的分子数，$N_A=6.023\times10^{23}$；

σ——每个氮分子所覆盖的表面积($\sigma=16.2\times10^{-20}m^2$)；

22400——标准状态下每摩尔气体所占据的体积，ml。

比表面积S(m^2/g)按式（1-2-97）计算：

$$S=V_m\cdot K/G=4.36V_m/G \qquad (1\text{-}2\text{-}97)$$

式中　G——试样质量，g。

（4）注意事项

a．气体流速的变化对峰面积的影响很大，因此要注意选择合适的气路和质量好的针形阀和稳压阀，并要控制试样的粒度（最好在80～140目范围内），以确保流速的稳定。

b．选用的氮气纯度应在99.99%以上，含水量要低于5ppm，以免气流中存在的高于液氮沸点的气体杂质和水分影响测定结果。

c．为使混合气体中氮气浓度的变化在热导池响应的线性范围内，对样品量应予以控制。大比表面积的试样少取一些，小比表面积的应多取一些。

4．炭黑吸碘值测定法

炭黑吸碘值测定法是一种常用的控制炭黑比表面积的方法。方法的优点是不需要复杂、昂贵的仪器，操作简便，对挥发分少的炉法炭黑可以得到与低温氮吸附法较为一致的结果，适于工厂普遍使用。

（1）基本原理　炭黑在碘-碘化钾溶液中具有吸附碘分子的能力。通过吸附和脱附研究表明，该种吸附主要是物理吸附。在较低的碘液浓度下，吸附等温线属于朗格缪尔单分子吸附层类型（如图1-2-20）。因而，可以选用吸附等温线平坦区内一点浓度，即一点法测定炭黑的吸碘值。炭黑对碘的吸附实验表明：炉法炭黑在碘液浓度为$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.04728$ mol/L，碘化钾与碘比例为9.5:1的溶液中，1mg吸碘值相当于1m²低温氮吸附表面积。在这种条件下，测定的吸碘值可直接表示炭黑的比表面积。

图 1-2-20　碘在炭黑表面上的吸附等温线
1毫克当量=0.001mol；0.01N=0.01mol/L

图 1-2-21　吸碘值与BET比表面积比较

（2）测定方法　准确称取规定数量的干燥炭黑试样（称准至0.0001 g），放入50ml的离心管中。用吸液管准确吸取$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.04728$mol/L碘标准溶液25ml，加入盛有炭黑试样的离心管中，塞紧瓶塞，在240次/min振荡机上振荡1分钟。振荡后，立即放入1000r/min离心机中离心3分钟。离心后，准确吸取20ml澄清碘液，移入150ml三角瓶中，立即用0.03941mol/L硫代硫酸钠溶液滴至浅黄色，再加入大约5ml淀粉指示剂，继续滴定使蓝色变为无色即为终点。记录滴定读数。同时做空白实验。

（3）结果按式(1-2-98)计算：

$$吸碘值=(V_1-V_2)\times 126.9\times c_B\times \frac{5}{G}$$

$$=158.6(V_1-V_2)\times \frac{c_B}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}98)$$

式中 V_1——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

126.9——碘的原子量；

G——试样质量，g。

（4）注意事项

a．称样量　在本法规定的碘液浓度下，25ml溶液中含有约150mg碘。当炭黑比表面积较大时，吸附后碘液的剩余浓度过低，不能达到单分子层的饱和吸附，使结果明显偏低，所以必须减少称样量以满足单分子层的饱和吸附。根据国际标准ISO 1304—1985(E)规定：当吸碘值不超过135mg/g时，称取0.500g试样；当吸碘值在135～500mg/g时，称取0.250g；当吸碘值大于500mg/g时，称0.125g。吸碘值的大小可先按品种估计，如超出估计范围可按测的吸碘值确定称样量，重新测定。吸碘值低于110mg/g的炭黑一般称1g试样。

b．挥发分　炭黑表面挥发分的多少对吸碘值有影响。从图1-2-21看出：挥发分少的炉法炭黑与低温氮吸附法结果较为一致。但挥发分高的接触法或氧化后处理炭黑，由于表面上大量极性基团优先地吸附溶液中的水分子，而占据一部分表面积，以及一部分碘离子氧化成碘分子使碘值降低。所以，吸碘值测定只适用于炭黑挥发分低于1.5%的炉法炭黑，而不适用于挥发分高的接触法或氧化后处理炭黑的比表面积测定。

c．丙酮或其它有机溶剂抽出物　炭黑表面上附着的溶剂抽出物与碘分子和离子发生复杂的化学反应，也直接影响实验结果的准确性和重现性。这种影响随着丙酮抽出物含量的增加而增大。当用丙酮或其它溶剂抽出这些物质后，实验结果的重复性变好。所以，对溶剂抽出物含量高的（一般 >0.25%）炭黑，如新工艺炭黑不适于做吸碘值测定。

附　溶液的配制和标定

a．淀粉指示剂　称取2.5g可溶性淀粉和2mg碘化汞(HgI_2)，置于50ml的烧杯中，加入25ml蒸馏水，搅拌均匀。将上述悬浮液立即加入1000ml沸腾的蒸馏水中，同时加以搅拌，煮沸至少5分钟。冷却至室温后，将上部澄清液倾入带塞的玻璃瓶中备用。

b．$c(1/2I_2)=0.03941$mol/L碘酸钾-碘化钾溶液　取适量的碘酸钾在125±1℃烘箱内干燥1小时。然后，在干燥器中冷却到室温备用。

在1000ml容量瓶中，将45g碘化钾溶于200ml水中，然后加入新经干燥的碘酸钾1.4058g（称准至0.0001g），当完全溶解后，用蒸馏水稀释至刻度。

c．0.03941mol/L硫代硫酸钠溶液

① 配制　称取5个结晶水的硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$)9.79g（称准至0.005g），置于1000ml容量瓶中。加入50ml水，使其溶解。再加入5ml正戊醇($C_5H_{11}OH$)，摇动容量瓶，使其完全混合后，用水稀释至刻度。

② 标定　将配制的硫代硫酸钠溶液静置24小时后，用碘酸钾－碘化钾溶液标定，步骤

如下。

吸取25ml碘酸钾-碘化钾溶液置于250ml的三角瓶中。加入3ml约为20%硫酸，使之游离出碘。用硫代硫酸钠溶液进行滴定。当呈浅黄色时，加入约5ml淀粉溶液。继续滴定至溶液由蓝色变为无色时为终点。

硫代硫酸钠的浓度按式(1-2-99)计算：

$$\text{硫代硫酸钠的浓度}=\frac{25\times 0.03941}{V_1} \qquad (1\text{-}2\text{-}99)$$

d．$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.04728\text{mol/L}$碘标准溶液（碘化钾与碘比例为9.5:1）

① 配制　称取57.00 g碘化钾（称准至0.01 g），置于1000ml容量瓶中。加入约30ml水，使之溶解。迅速称取6.01 g碘（称准至0.005 g），加入容量瓶中，用水稀释至1000ml，摇匀。

② 标定　将上述配好的碘溶液放置24小时，用已标定好的硫代硫酸钠溶液进行标定。碘溶液的浓度$c_2\left(\frac{1}{2}I_2\right)$(mol/L)按式(1-2-100)计算：

$$c_2\left(\frac{1}{2}I_2\right)=\frac{V_2\cdot c_B}{25} \qquad (1\text{-}2\text{-}100)$$

式中　c_B——滴定使用的硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

V_2——硫代硫酸钠滴定消耗的溶液体积，ml。

5．表面活性剂吸附法(CTAB法)[4]

（1）基本原理　大分子表面活性剂吸附法是测定炭黑外表面积行之有效的方法。常使用的表面活性剂为CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)。它的分子较大，并在使用的浓度下以胶束的形式存在，不能进入炭黑表面孔隙。因而，测定的吸附表面积为炭黑的外表面积，与橡胶接触炭黑的表面积相当。

图 1-2-22　CTAB在炭黑表面上的吸附等温线

1—泸州天然气槽黑；2—抚化高耐磨炉黑

CTAB在炭黑表面上的吸附属于朗格缪尔单分子层吸附（见图1-2-22）。吸附等温线有较长的平坦段，平坦段曲线的高度相应于形成单分子吸附层时的吸附量。可选用平坦段内一点浓度进行吸附量测定。再通过CTAB分子截面积或平行测定的已知比表面积标准炭黑计算测定样品的比表面积。

（2）主要仪器　CTAB比表面积测定仪见图1-2-23。

CTAB压滤装置见图1-2-24。

使用高压钢瓶氮气或空气作压源，直径ϕ35，孔径0.15μm，微孔滤膜。

康氏振荡机：240次/min或超声清洗浴。

（3）主要试剂

a．c_0(CTAB)=0.0100mol/L标准溶液　将3.64 g分析纯CTAB溶解于900ml蒸馏水或去离子水和100mlpH为7的缓冲溶液中。将溶液加热至27～37℃，促其溶解。然后存放于

23～27℃室温下备用。

图 1-2-23 CTAB比表面积测定仪

图 1-2-24 CTAB压滤装置

b．c(OT)＝0.0022mol/L气溶胶OT溶液　将1.00g100%的气溶胶OT(磺基丁二酸钠二辛酯）溶于含2.5ml甲醛溶液的蒸馏水或去离子水中，稀释至1000ml。用磁力搅拌器搅拌48小时，存放于23～27℃室温中，12天后使用。

c．c(SDS)＝0.0021mol/L SDS标准溶液　将0.606gSDS(十二烷基硫酸钠）溶于含2.5ml甲醛溶液的水中，稀释至1000ml，停放24小时后使用。

d．pH值＝7缓冲溶液　将2.722g磷酸二氢钾（KH_2PO_4），4.260g磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）和1.169g氯化钠溶于水中并稀至1000ml备至。

e．0.15%乳化剂OP溶液　溶解1.5g100%液体乳化剂OP(辛基苯基聚氧乙烯醚）于蒸馏水中，稀释至1000ml，并充分搅拌备用。

f．0.20%溴酚蓝指示剂溶液　将0.10g固体溴酚蓝溶于10g乙醇中，加40ml水。存

放于棕色滴瓶中备用。

g．0.36%二氯萤光黄指示剂　将0.20g固体2′,7′-二氯萤光黄溶于70ml乙醇中，然后贮存于滴瓶中备用。

h．37%甲醛溶液

（4）实验操作

a．称样、吸附、过滤　准确称取经干燥的适量（按表1-2-13）炭黑试样，置于150ml的三角瓶中。同时加入30ml CTAB溶液，盖好瓶塞后，将其放在振荡机上振荡40分钟。亦可加入一根22mm磁力搅拌棒，放于超声波清洗浴中，振荡5～10分钟。使其达到吸附平衡。

表 1-2-13　不同种类炭黑称样量

炭黑种类	CTAB比表面积范围，m^2/g	称样量，g	炭黑种类	CTAB比表面积范围，m^2/g	称样量，g
N100	125～150	0.30	N351～N440	50～75	0.60
N200	100～130	0.35	N500～N660	35～50	0.90
N300	70～105	0.40	N700	25～30	1.35

吸附平衡后，溶液中炭黑可通过砂芯过滤器抽滤或加压过滤装置压滤进行分离，滤膜孔径0.1～0.15μm。加压过滤时，使用惰性气体或压缩空气压源，压力调节在0.4～0.7MPa（4～7kgf/cm²）。接取的最初滤液（约5ml）应弃去。

b．滴定　滤液的滴定可用下述三种方法中的一种方法进行。

① OT溶液自动滴定法　接通CTAB自动滴定仪电源，使仪器预热至少10分钟。按吸液开关，使自动滴定管及其连接输液管线注满OT标准溶液，检查并排除滴定管及输液管线内气泡。

准确吸取10mlGAB滤液，放入石英玻璃滴定杯内。同时加入45ml水和5ml乳化剂OP溶液以及一支41mm搅拌棒。

将石英滴定杯放在自动滴定仪样品槽位置。调节磁力搅拌器的速度，使溶液产生的涡流刚好在光束通过位置的上部。将自动滴定管的溶液放出管尖部刚好伸入液面下。计数器数字调零位，按滴定控制开关，仪器开始滴定。当溶液达到最大浊度时，滴定自动停止。记录记数器上读数。

② OT溶液手工滴定法　准确吸取10ml CTAB滤液，加入100ml烧杯中。再加入3滴溴酚蓝指示剂和一支32mm长的磁力搅拌棒。将烧杯放在磁力搅拌器上，后面放一直射光源，以便观察溶液变化。调整合适的搅拌速度，以OT标准溶液滴定。开始时快速滴定，直至混合液出现云雾状混浊体时，再放慢速度一滴一滴地滴加滴定液。当混合液出现明显蓝色时，要慢慢逐滴滴加滴定液。每加1滴，停止搅拌1秒钟，注意观察混合液的变化。当滴1滴后，引起混浊物分离、出现絮状沉淀时即为终点。此时停止搅拌，絮状沉淀浮在溶液上部。记录滴定液消耗的体积。

③ SDS溶液手工滴定法　准确吸取10mlCTAB滤液，加入100ml三角瓶中，同时加入6滴二氯萤光黄指示剂和一支32mm磁力搅拌棒。将三角瓶放在磁力搅拌器上。用SDS溶液滴定。滴定开始时，溶液为黄色并具有粉红色底色。随滴定的进行，黄色消失，而转变为清晰的粉红色。此时慢慢地滴加滴定液，粉红色逐渐消失，从橙红变为橙黄，最后变为黄色。这时要一滴一滴地进行滴定，直至混合物中出现较为明显的絮凝物时为终点。记录滴定消耗的

SDS溶液体积。

（5）结果计算　CTAB比表面积S_{CTAB}(m²/g)，按式(1-2-101)计算：

$$S_{CTAB}=\frac{V_0-V}{m}\times\frac{S'_{CTAB}}{a} \qquad (1\text{-}2\text{-}101)$$

式中　V——滴定CTAB消耗的滴定剂体积，ml；

V_0、a——CTAB溶液标定系数，见附溶液校正系数a和V_0的计算示例；

m——试样称量，g；

S'_{CTAB}——标准参比炭黑的CTAB比表面积，m²/g。

（6）注意事项

a．CTAB溶液在较低室温下容易发生聚沉、测定或保存溶液时，室温不得低于22℃。

b．配制的CTAB、OT或SDS溶液如不澄清，有混浊或沉淀，说明试剂不够纯净，不能使用。

c．使用的微孔滤膜，必须经CTAB溶液浸泡，浸泡过的滤膜可使用6个月，过期作废。

d．制备新的CTAB溶液时，必须标定求出V_0和a值。如溶液贮存时间较长，每月应标定一次。

e．标定使用的每1份标准参比炭黑计算的比表面积与其认定值的差不应超过0.75m²/g。如超出规定，应重新测定。

f．每一试样滴定所消耗滴定剂的体积不应少于19ml。如低于此值，可按$(23\times m)/(V_0-V)$(式中m为第一次试样量，V_0为标定系数，V为第一次消耗滴定剂体积）减少试样量，重新测定。

附　溶液校正系数a和V_0的计算示例

a．按一定的质量间隔称取干燥后的标准参比炭黑IRB4*若干份，使用配制的溶液按方法中规定的操作步骤进行测定。试样质量、滴定剂溶液消耗体积等各项数据列入表1-2-14中。

表 1-2-14　计算示例

试验编号	试样量 m_s, g	m_s^2	滴定剂消耗 V_s, ml	$m_s\cdot V_s$	计算的CTAB比表面积s, m²/g
1	0	0	47.90	0	
2	0.2000	0.0400	39.25	7.8500	83.6
3	0.3000	0.0900	35.00	10.5000	83.1
4	0.4000	0.1600	30.85	12.3400	82.3
5	0.5000	0.2500	26.45	13.2250	82.8
6	0.600	0.3600	22.00	13.2000	83.3
n=6	2.000	0.9000	201.45	57.1750	

b．作图计算a和V_0　以滴定剂体积V_s对试样量m_s作图得一直线。如图1-2-25所示。

直线的方程为　$$Y=ax+b \qquad (1\text{-}2\text{-}102)$$

式中　a——直线的斜率；

b——直线在Y轴上的截距，此处为V_0。

c．用最小二乘法回归计算a和V_0　计算过程如下：

$$D=n\sum m_s^2-(\sum m_s)^2=6\times0.9000-2^2=1.4000$$

$$a=\frac{6\times57.1150-2\times201.45}{1.4000}=\frac{342.6900-402.9000}{1.4000}=\frac{-60.2100}{1.4000}$$

$$V_0=\frac{\Sigma V_s\Sigma m_s^2-\Sigma m_sV_s\Sigma m_s}{D}=\frac{201.45\times0.9000-57.115\times2.00}{1.400}$$

$$=47.9107$$

图 1-2-25 溶液标定曲线

（三）炭黑结构的测定

炭黑粒子通常聚集形成链状或网状聚集体。称为结构，炭黑结构分一次结构和二次结构两种。在炭黑生成过程中，粒子聚融形成的聚集体或称聚融体，比较牢固，不受加工的影响。二次结构或称二次聚集体是由一次聚集体彼此附聚形成的附聚体。二次结构不牢固，易受加工的影响，在橡胶混炼中大部分受到破坏。

炭黑结构是炭黑的主要性能之一，结构的高低直接影响混炼胶料的加工性能、硫化胶的机械性能和导电性。在粒子大小相近的情况下，结构高的炭黑填充的硫化胶定伸应力较高，耐磨性能较好。

测定炭黑结构的方法较多，但常用的方法是吸油值测定法，它是基于用油，即邻苯二甲酸二丁酯(DBP)填充聚集体空隙测量其结构性。按使用仪器和手工滴定又分为手工操作法和吸油计测定法。此外，还有压缩比容法、光散射法等。

1. DBP吸收值测定法

（1）手工操作法　称取干燥的炭黑试样1 g（称准至0.001 g）、置于玻璃板（170×140mm）上。开始时以较快的速度滴加邻苯二甲酸二丁酯。当滴加到相当于炭黑吸收值的三分之二时，用玻璃棒轻轻调合，使邻苯二甲酸二丁酯与炭黑浸润均匀。然后不断滚压，将粒状炭黑全部破碎。再以较慢的速度继续滴加邻苯二甲酸二丁酯，并不断滚压。当炭黑与邻苯二甲酸二丁酯混合物出现不同形状（如天然气槽黑、高耐磨炉黑出现小条状；半补强炉黑出现小块状；喷雾炉黑出现粒状）后，即可将炭黑全部滚至玻璃棒上，同时玻璃板上不出现油状黑迹时即为终点。

吸收值以1 g或100 g炭黑所吸收的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的毫升数表示(ml/g或ml/100g)。

注意事项：

① 每次操作应在4～6分钟内完成，时间拖长或用力过大，测定结果偏低；

② 要求两次测定结果之差不得超过0.05ml/g。如超差需重新测定。

（2）吸油计测定法　手工操作法虽然简易方便，但不同实验室或不同操作者之间往往误差较大。以吸油计代替手工操作可以克服这种缺点。

吸油计如图1-2-26所示。它实际上是一种小型力矩测量装置，主要由混合室（内有转动叶片）、力矩传感和调校装置以及恒速滴定管三部分组成。测定时，炭黑与滴入的邻苯二甲酸二丁酯在混合室内混合。滴入的油量较少时，炭黑主要呈粉末流动状态，力矩传感器几乎

感受不到力矩的变化。随着滴入油量(DBP)的增加，炭黑与油的混合物逐渐变成团块，转动力矩逐渐增加。至终点附近转动力矩急剧增大，并达到最大值。滴定终点相应于产生最大扭矩70%时对应的油量。如使用记录仪记录整个扭矩曲线的吸油计，可按最大力矩70%计算消耗的邻苯二甲酸二丁酯的体积。使用带有扭矩调整装置的吸油计时，预先定在×5位置(相当扭矩0.1Pa·s)。当炭黑-油半塑体达到预定的扭矩时，仪器自动停止。此时仪器记录消耗的邻苯二甲酸二丁酯的体积即为DBP吸收值。

a．测定操作　按表1-2-15所列的炭黑称样量称取干燥的炭黑试样（称准至0.02g）。将炭黑放入吸油计混合器内，放好盖板。用邻苯二甲酸二丁酯充满滴定管和导管。排除系统中空气，并将旋塞旋至输送位置。调整记录读数到0。按输送键，启动吸油计。当滴加的邻苯二甲酸二丁酯使炭黑-油半塑体达到预定的扭矩时，仪器自动停止，记录读数。

卸下混合室，用刮刀小心清理转子叶片和混合室。重新装上混合室，准备做下次试验。

图 1-2-26　吸油计混合室结构

b．结果计算　以每100g炭黑吸收的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的体积表示吸收值。计算如下：

表 1-2-15　试样用量

炭　黑　类　型	试样量，g
特导电炉法炭黑N472(XCF)	15
N700系列（不包括高结构半补强炉黑、N765和多用炉法炭黑N785）炭黑	25
N800和N900系列炭黑	40
除上述炭黑之外的其它炭黑	20

$$D=\frac{V}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}103)$$

式中　D——DBP吸收值；

V——消耗的邻苯二甲酸二丁酯体积，ml；

m——试样质量，g。

注意事项：

① 炭黑试样应预先干燥，否则吸收值偏低；

② 相对密度大、体积小和结构低的软质炭黑，不能完全充满混合室，需要增加试样量以产生足够扭矩；

③ 炭黑吸油计的扭矩传感及调校装置和恒速滴定管要定期校正，并需经常使用标准参比炭黑进行核对。标准参比炭黑的标准吸收值列于表1-2-16中；

④ 有些炭黑，如N650、N660、N683和N765接近终点时产生不稳定扭矩，甚至有时得不到终点，此时可在称样前先将炭黑颗粒破碎，以增加炭黑与油的浸润性。

表 1-2-16 标准参比炭黑DBP吸收值

标准参比炭黑	DBP吸收值，ml/100g	标准参比炭黑	DBP吸收值，ml/100g
A_2	71.0±1	D_2	129.5±1
B	97.5±1	E_2	90.3±1
C_2	122.7±1	F_2	65.1±1

2. 压缩试样吸收值测定

上述吸收值测定的结果代表炭黑一、二次结构的总和。如将炭黑在高压下进行压缩，使用这种致密作用可抵消炭黑的二次结构，测定的吸收值则相当于炭黑的一次结构。

常用24M4炭黑压缩机对炭黑进行压缩。该种压缩机使用的压缩缸及柱塞如图1-2-27。使用的压力为165MPa(1682kgf/cm²)。柱塞的行进速度为42mm/s。

图 1-2-27 24M4炭黑压缩机压缩缸及柱塞
1—柱塞；2—压缩缸；3—底密封板

操作方法 将压缩缸和底密封板放在压缩机压缩支架上。称取25g干燥的炭黑试样，倒入压缩缸内。将柱塞垂直放入压缩缸中，并用手轻轻转动压缩缸，使柱塞、压缩缸和动力压头三者在一垂直线上。按下降按钮，使炭黑试样在165MPa压力下压缩1秒钟。然后，按上升按钮除去压力。取下底密封板。再按下降按钮，让柱塞冲出压缩缸内炭黑，炭黑落于受器中。用毛刷清除缸、柱塞上炭黑。装好压缩缸底密封板，准备下次压缩。

将压缩后的炭黑倒入20目筛中，过筛。过筛后的炭黑再按上述操作压缩。使炭黑经受4次压缩，过4次20目筛。

压缩的炭黑试样按方法1或2测定吸收值。其结果即为压缩炭黑试样吸收值(DBP)。

注意事项：

① 炭黑压缩后，应立即测定吸收值。如15分钟内不测定，可将样品存放于干燥器内防止吸收水分，或在测定前再在105℃烘箱内干燥1小时后，再进行测定。

② 压缩机的压力应定期校验。可使用应变仪或其它仪器，调节压力符合规定的压力，亦应经常使用标准参比炭黑检查试验的可靠性。标准参比炭黑压缩前后的标准吸收值及允许误差范围见表1-2-17。

③ 两次平行测定结果之差不得超过1.61ml/100g，否则重新测定。

3. 压缩比容测定法

炭黑的空隙容积取决于炭黑结构。结构高的炭黑具有较大的空隙，比容较高，结构低的炭黑相应的空隙容积较小，比容较低。所以，可通过炭黑空隙容积，即比容的测量，研究炭黑的结构。

表 1-2-17 标准参比炭黑压缩试样的DBP吸收值

标准参比炭黑，ml/100g	A_2	B_2	C_2	D_2	E_2	F_2
压缩前吸收值	71.0±1	97.5±1	122.7±1	129.5±1	90.3±1	65.1±1
压缩后吸收值	66.6±1	86.6±1	103.2±1	88.6±1	76.7±1	60.8±1

（1）仪器

a．加压装置　可使用能提供准确、稳定压力(9.81MPa)的任何加压设备，如炭黑压缩机。

b．压缩缸　金属或陶瓷材料制做的压缩缸，内表面光滑、内径25mm，配有金属柱塞和测量缸内试样高度的百分表。

（2）操作方法　称取4～5g炭黑试样（称准至0.001g)放入压缩缸内。再将金属柱塞垂直插入，并轻轻转动以使柱塞平稳地落在缸内试样上。然后，将压缩缸放在装置上。平稳地加压至规定的压力（一般使用9.81MPa)，停留1秒钟。同时测量试样高度。

（3）计算　在规定压力下炭黑的比容值按式（1-2-104）计算：

$$炭黑压缩比容(cm^3/g)=\frac{S\cdot L}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}104)$$

式中　S——压缩缸截面积，cm^2；

L——试样压缩后高度，cm；

G——炭黑试样质量，g。

（4）注意事项

a．试样应进行干燥，以便于压缩和清理；

b．加压应平稳，避免冲击载荷；

c．在相同压力下的炭黑比容值有可比性，所以压力和压缩时间应力求一致。压力常用9.81MPa(100kgf/cm^2)。

（四）炭黑形态学参数的测定

随着近代科学技术的发展，许多新技术、新仪器的采用，特别是高分辨率相衬电子显微镜和定量图像分析仪用于炭黑微观结构的研究，使人们对炭黑形态的认识发生了根本的变化。认为过去炭黑粒子、结构的旧概念是不确切的，提出了新的形态概念。新形态概念认为：炭黑聚集体是炭黑可单独存在的基本单元，它是由旋转的石墨层以同心圆取向围绕一个（如热裂黑）或多个（绝大部分炭黑）生成中心形成的准石墨单元，简称单元。过去被称之为原生粒子只是旋转石墨层取向的一个区域，简称区域。

炭黑形态的定量表征通过形态参数进行。主要描叙聚集体的基本几何尺寸。有梅达利厄使用的比图法和赫斯的图像分析法。比图法基于桔球模型，测定聚集体的二维投影面积、不等轴度、轮廓比、平均粒径以及每个聚集体中粒子数。该法测定的聚集体空隙容积与DBP吸收值一致；图像分析法使用自动图像分析仪定量地测定聚集体三维空间参数。实验证明，这些参数与填充炭黑的硫化胶的物理机械性能密切相关。该实验方法已列入美国ASTM标准。

除上述两种主要方法外，利用离心沉降法测定斯托克直径、光散射法，着色强度及着色残差对研究炭黑聚集体尺寸及分布也有实际意义。这里只介绍图像分析法、着色强度法和着色残差法。

1. 图象分析法

炭黑一次聚集体的形态对填充聚合物体系的加工工艺性能和硫化胶的物理机械性能都有明显影响。一般来讲，随炭黑聚集体尺寸的减小，硫化胶的拉伸、撕裂、耐磨性增加，即补强性能提高；在聚集体平均大小相同，不对称性增加，混炼胶的压出收缩率减小、压出尺寸稳定，表面光滑。硫化胶定伸应力增加，耐磨性提高。

（1）聚集体形态参数及定义

面积（A） 炭黑聚集体图象的两维投影面积；

周长（P） 聚集体边界的总长度；

Fere直径 在一指定方向上，与聚集体边界相切的两条平行线间最大距离；

长度（L_1） 一个聚集体的最长Fere直径；

平均宽度（W） 垂直于聚集体最长投影方向的平均弦长；

体积（V） 炭黑聚集体的体积，可用扫描显微密度计测量或按式（1-2-105）计算：

$$V=8A^2/3P \tag{1-2-105}$$

圆度系数（C. F.） $C.F.=\frac{P^2}{4\pi A}$；

形状因子 聚集体的长度与宽度之比，常用的形状因子有：

$F_1=L_1/W_1$；$F_2=L/W_1$；$F_3=L_1/W_3$；

式中 W ——不定向平均宽度，数值上等于$\pi A/P$；

W_2——最小的Fere直径。

球度因子（S. F.） $S.F.=P^3/6\pi V$

（2）仪器

a．透射式电子显微镜 分辨率高于1nm（点分辨率）；电子束加速电压可调范围40～60kV；样品室应装有防污染装置；可与图像分析仪作联机使用。

b．自动图像分析仪 由实物幻灯机、图象分析计算机以及输出打印机等装置组成，可与电子显微镜联机或脱机使用。

c．真空蒸发器 可抽真空至0.00133Pa(1×10^{-5}mmHg)，具有交流弧光放电装置，为电镜试样制备碳支持膜。

d．超声波清洗机 80kHz，100W。

（3）试验准备

a．试样分散 见本节电子显微镜法样品制备b超声波分散法。

b．仪器准备 电子显微镜抽真空到0.00133Pa(1×10^{-6}mmHg)，将液氮充入防试样污染装置内。接高压，选择合适的操作电压，调节电子束流。根据炭黑种类和分析系统要求，选择并调节合适的物镜光阑直径和电镜放大倍数。

（4）操作方法

a．电子显微镜-图像分析仪联机使用 此时由光导纤维连接电子显微镜和图像分析仪。调整电子显微镜的电子束流，使之适于图像分析要求。然后，校正荫蔽效应，并重新调整亮度。

将制备的炭黑试样放入电镜标本室物样台中心位置。调整照度、聚焦。从样品栅一侧按直线方式朝栅中心方向扫描，测量聚集体图像，直至测量225个聚集体左右时，移到下一邻近栅网，再按上述方法测量。每一样品要求测定三个试样，每个试样需在3个栅网内测量

675～700个聚集体。

测定样品后，要复核电镜放大倍数，如有变化，以最初和最终放大倍数的平均值计算聚集体的尺寸参数。

b．电子显微镜-图像分析仪脱机操作　将制备好的炭黑试样放入电镜标本室内，聚焦并调节亮度。在3个不同栅网上拍摄具有675～700个聚集体图像的显微照片。

重复上述步骤，拍摄第二、第三个试样。

将拍摄的电镜显微照片放入图像分析仪实物幻灯机上，调节亮度并进行图像检测。

（5）计算　图像分析计算机将检测的每种炭黑3个试样图像数据存贮起来，并按编制的程序计算下列参数：

$$\overline{P}=\frac{\Sigma P}{N}\cdot\frac{K}{M} \tag{1-2-106}$$

式中　$\overline{P}$——聚集体平均周长，nm；

P——聚集体周长，nm；

N——检测的聚集体总计数；

K——图像尺寸换算为纳米时系数；

M——线放大系数。

聚集体平均长度　$\overline{L}=\frac{\Sigma L}{N}\cdot\frac{K}{M}$　(1-2-107)

聚集体平均宽度　$\overline{W}=\frac{\Sigma W}{N}\cdot\frac{K}{M}$　(1-2-108)

聚集体平均投影面积　$\overline{A}=\frac{\Sigma A}{N}\cdot\left(\frac{K}{M}\right)^2$　(1-2-109)

聚集体平均体积　$\overline{V}=\frac{\Sigma V}{N}\cdot\left(\frac{K}{M}\right)^3$　(1-2-110)

形状因子按式（1-2-111）～式（1-2-113）计算：

$$\overline{F}=\frac{\overline{L_1}}{W_1} \tag{1-2-111}$$

$$\overline{\text{C. F.}}=\frac{\overline{P^2}}{4\pi\overline{A}} \tag{1-2-112}$$

$$\overline{\text{S. F.}}=\frac{\overline{P^3}}{6\pi^2\overline{V}} \tag{1-2-113}$$

（6）注意事项

a．图像分析用的炭黑试样必须做到良好分散，聚集体不能重叠，否则对分析结果影响很大。另外，每一视野上的聚集体数不能过少，这要求分散时控制好炭黑-氯仿混合物浓度。可预先做一系列浓度标准，存放于试管中，便于制样时比较。

b．不同种类炭黑和分析系统要选择不同的电镜电子束能量和物镜光阑大小。联机系统分析粒子较小的胎面用炭黑时，建议采用工作电压40kV，光阑孔径20μm；分析粒子较粗炭黑，如半补强炉黑，可使用60kV工作电压和30μm光阑孔径。电镜图像的衬度随电子束能量的降低和物镜光阑孔径的减小而增加，不用显微密度计的图像分析系统适于图像有较大衬度。使用显微密度计时，为区分不同灰度程度，要求中等衬度。脱机系统分析时，要使用电

镜拍摄的显微照片或底片，电镜的工作电压应更低，在20～30kV左右。

c．电镜的放大倍数也要根据分析炭黑的品种和图像分析系统的类型进行调整。较高的放大倍数，便于图形识别，但相应测量帧上聚集体的数目要小。合理的放大倍数应使测量帧上的聚集体个数在30个左右。不同炭黑选用的电镜放大倍数如下：

炭黑品种	放大倍数	炭黑品种	放大倍数
N110、N220、N231	140 000	N550、N774	50 000
N375、N339	115 000	N990	40 000
N330、N347、N351	95 000		

d．为保证图像分析的可靠性，应经常使用标准参比炭黑核对图像分析结果；亦可平行测定试样和标准参比炭黑，然后按下式计算图像分析参数：

$$\text{聚集体参数}=\frac{\text{试样聚集体参数测量值}\times\text{标准参比炭黑聚集体参数规定值}}{\text{标准参比炭黑聚集体参数测定值}}$$

ASTM D—24标准参比炭黑聚集体参数规定值见表1-2-18。

图像分析炭黑聚集体参数面积A、周长$\overline{P}$和长度L_1的平均偏差$X_{\overline{A}}$、$X_{\overline{P}}$、$X_{\overline{L_1}}$为：

$$X_{\overline{A}}=4.4 \quad X_{\overline{P}}=2.8 \quad X_{\overline{L_1}}=2.5$$

表 1-2-18 ASTM D—24标准参比炭黑聚集体参数规定值

标准参比炭黑	平均投影面积 $(\overline{A})$ nm²	平均周长 $(\overline{P})$ nm	平均长度 $(\overline{L_1})$ nm	标准参比炭黑	平均投影面积 $(\overline{A})$ nm²	平均周长 $(\overline{P})$ nm	平均长度 $(\overline{L_1})$ nm
A-2	5667	371	117	C-2	6819	472	134
B-2	10667	586	165	D-2	65400	1332	412

2．着色强度测定法

炭黑着色强度是量度炭黑染黑白色颜料（本法使用氧化锌）的能力。它是炭黑比表面积（或粒径）、聚集体尺寸大小及分布的函数。着色强度随炭黑比表面积增加、聚集体尺寸减小以及分布变窄而增加。在相同粒径或比表面积的情况下，新工艺炭黑具有较高的着色强度，因此，它是鉴别新老工艺炭黑的一种重要手段。

（1）主要仪器与试剂

登什克隆（Densichron）反射仪或其它型号反射仪；

图 1-2-28 载片制样器

1,5——对厚度均为0.5mm的钢条，粘贴在玻璃板上；2,3,6,8—玻璃载片；4—胶浆；7—玻璃板

自动平板研磨机；

载片制样器 见图1-2-28；

调墨刀 锥形100～150mm；

玻璃载片 75×50mm，厚度1.22±0.05mm；

玻璃棒 φ7×250mm；

注射器 2ml，精度0.03ml；

增塑剂 环氧化豆油，相对密度0.92～0.99；

氧化锌 分析纯；

工业着色参比炭黑。

（2）测定方法　称取干燥的炭黑试样0.1000g，氧化锌3.7500g，放于平板研磨机下平板的中央。用调墨刀将物料作成槽形，然后用注射器吸取2ml增塑剂放于槽中。用调墨刀将三种物质充分混合。

放下研磨机上平板，并在研磨机力臂上加一定质量砝码，使两平板间受力为0.017MPa。启动电源，研磨25转，打开上平板，用调墨刀把上平板墨浆刮下，并转移到下平板上。下平板墨浆集中在中央，并成扁平的圆饼。再重复研磨3次，总研磨转数为100转。

用调墨刀取部分研磨后的墨浆，放于玻璃载片一端。载片放在载片制样器中。用槽架在两条窄尺上的玻璃棒平稳地将墨浆刮向另一端。时间约为2～3秒钟。如此连续刮三次，使墨浆均匀地涂布在载片上。按上述同样方法，制备工业着色参比炭黑墨浆载片。

接通反射仪电源，预热30分钟。将反射仪量程开关转到2，反射头滤色片在无滤色片位置。再将制备好的工业着色参比炭黑墨浆载片背面向上放在测定架上，反射头放在墨浆载片背面。打开测量开关，通过定位旋钮把反射率调至80。在同一墨浆载片不同位置测定3点，以复核定位值。测定试样时，不准转动定位旋钮。

将制备的墨浆载片放在测量头下面的载片架上，测定试样墨浆的反射率值。

（3）结果计算　试样的着色强度T（%）按式（1-2-114）计算：

$$T=\frac{R}{S}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}114)$$

式中　R——工业参比炭黑的反射率；

S——试样的反射率。

（4）注意事项

a．着色强度试验受温度影响，试验应在规定的室温23±2℃，湿度50±5%或室温27±2℃，湿度65±5%下进行。温度过低，增塑剂粘度较高，不易分散均匀。

b．为使反射率的变化不致过大，始终处于仪器的最佳量程内，应适当调整称样量。N300及细于N300系列炭黑称0.1000g试样，粒子大于N300系列的炭黑称试样0.2000g。氧化锌的称样量保持不变。

c．本法操作中，墨浆研磨及刮样是关键步骤。两次测定之差不得超过2.0，否则需重新制备试样。同一墨浆标样玻璃载片上不同点反射率值亦应在79.5～80.5之间，如超出此值，视为不均匀，应重新刮样。刮好的墨浆试样停放不得超过24小时。

d．反射仪安装之后，或使用一段时间，需要校正。具体校正方法是称取5种质量工业着色参比炭黑，每种称2份，按上述操作制备墨浆试样，测定反射率值。计算每一种称量时2个试样的平均着色强度。然后按仪器操作校正仪器，使仪器测量值与表中所列工业着色参比炭黑的着色强度值相等。校正后的仪器，测量值与表1-2-19所列值之差不应超过±0.8。

表 1-2-19　仪器校正

工业着色参比炭黑，g	标准墨浆校正着色强度值，%
0.0900	90
0.1000	100
0.1100	110
0.1200	120
0.1300	130

3．着色残差

实测着色强度与计算着色强度之差称为着色残差。它是炭黑聚集体尺寸分布的近似量度。着色残差ΔT如下式计算：

$$\Delta T=T_{实测}-T_{计算}$$

$$T_{计算}=56.0+1.057S_c-0.002745S_c^2-0.2596A-0.201(S_n-S_c) \qquad (1\text{-}2\text{-}115)$$

式中　S_c——CTAB比表面积，m^2/g；

A——压缩炭黑DBP吸收值，ml/100g；

S_n——氮吸附比表面积，m^2/g。

$T_{H着}$是用大量普通炭黑实测的着色强度、结构、比表面积和孔隙度数据基础上，通过数据统计建立的回归方程。因此，普通炭黑实测的着色强度与计算着色强度较为一致。着色残差为零或很小。新工艺炭黑聚集体分布较窄，着色强度较高，着色残差为正值，通常在+5～+10范围内。低滞后炭黑聚集体分布宽，着色强度较低，着色残差为负值，一般在-6～-20之间。

着色残差计算公式中的实测着色强度、CTAB比表面积、压缩炭黑DBP吸收值和氮吸附比表面积可按本节介绍的方法测定。将炭黑各项测定结果代入方程后即可计算着色强度，求着色残差值。

（五）炭黑表面化学性质的测定

1．pH值测定法

炭黑的pH值是评价炭黑表面酸碱性的指标。纯净的炭黑表面应该是碱性的，因为炭黑的微晶基面是由巨大的芳香稠环结构组成的，为电子的给予体。在水中易吸收氢离子，而使其周围液体呈碱性（路易斯碱）。酸性只是在炭黑表面键合氧到一定程度，抵消其路易斯碱性后出现的。

炭黑pH值的高低主要取决于生产方式。炉法炭黑一般为碱性，pH值在7～10；接触法和氧化后处理炭黑为酸性，pH值较低，一般为3～5。

炭黑pH值影响硫化速度。酸性炭黑能延迟硫化时间，碱性炭黑硫化时间较短。

（1）测定方法　称取适量炭黑试样，放入烧杯内。然后按每克炭黑10ml水的比例加入新煮沸并冷却的蒸馏水。将烧杯放在电热板上，煮沸15分钟。煮沸后取下烧杯，盖上表面皿，冷却到室温。

打开酸度计电源开关，预热30分钟。然后用pH值与炭黑试样相近的标准缓冲溶液定位。

倾去炭黑-水悬浮物中上层清液。将电极插入浆状物中，并沿不同方向轻轻转动烧杯，直至酸度计指针稳定时，读取pH值读数。

（2）注意事项

a．称样前，粒状炭黑需在研钵或玻璃板上将粒子破碎。

b．对不易浸润的炭黑，可在煮沸前加几滴无水乙醇或丙酮。

c．煮沸炭黑时，为防止煮干和污染，可在烧杯上加盖表面皿。

2．挥发分测定法

炭黑挥发分主要是炭黑表面官能团高温热解产物。挥发分的多少取决于炭黑的种类和加热温度。接触法炭黑挥发分较高，在5%左右；炉法炭黑较少，一般不超过1%。

挥发分与炭黑pH值有关，挥发分高的炭黑pH值低，表面为酸性，挥发分低则pH值高。

（1）坩埚灼烧法

a．仪器

高温炉或坩埚电炉　量程0～1000℃，附有温度控制箱及温度指示仪表；

坩埚　容积30ml，高40mm，顶部直径40mm，底部22mm；

秒表　精度1/10秒

b．测定　在灼烧并恒重的坩埚中，装入干燥的炭黑试样，墩实，直到炭黑平面离坩埚上沿1～2mm处。严密盖好坩埚盖，称量（准确至0.0002g）。将炉温升至825±25℃，立即

将坩埚置于炉膛中心（坩埚放在镍铬丝架上），并同时用秒表计算时间。准确灼烧 15 分钟后，将坩埚取出，先放在工作台上冷却 2～3 分钟，然后再置于干燥器内冷却至室温。称量。按式（1-2-116）计算挥发分含量：

$$挥发分含量(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}116)$$

式中 G_1——灼烧前炭黑试样与坩埚质量，g；

G_2——灼烧后炭黑试样与坩埚质量，g；

G——试样质量，g。

c．注意事项 视体积过大的粉状炭黑，应先压实，排出炭黑空隙中过多空气，减少高温下炭黑的氧化。

（2）真空脱挥法

a．仪器

管式电炉 可调温度范围 0～1200℃；

石英灼烧管 ϕ 25×1000，一端封闭；

石英样品管 ϕ 20×180 见图1-2-29；

抽真空装置 见图1-2-30

图 1-2-29 真空脱挥样品管示意图

b．测定 在灼烧至恒重的石英样品管内，装入约1 g 干燥的炭黑试样。将样品管口向上，在置有硬橡胶板的工作台上墩实，称重（称准至 0.0002 g）。推入石英灼烧管的中心位置。联接样品管与灼烧管与抽真空系统，并用真空封蜡封口。

图 1-2-30 真空脱挥装置

1—管式电炉；2—热电偶；3—样品管；4—石英灼烧管；5—接口；6、9、10、11、13—活塞；7—U形水银压力计；8—干燥管；12—缓冲瓶；14—真空泵

打开活塞 6、10、11、13。启动真空泵。待运转平稳后，逐渐关闭活塞11，观察U型压力计水银面，使系统内残压降至133.322Pa（1mmHg）左右。将温度已升至 825±25℃的管式电炉移至石英灼烧管的中央位置。用秒表记录时间，准确灼烧15分钟，移开电炉，冷却至室温。关闭活塞10，逐渐打开活塞 9，使干燥空气进入灼烧管。打开接口 5，立即取出石英样品管称重。依上述方法作平行测定，取其平均值。两次测定误差不得大于0.3%。挥发分含量按式（1-2-117）计算：

$$挥发分含量(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}117)$$

式中 G_1——脱挥前试样与样品管质量，g；

G_2——脱挥后试样与样品管质量，g；

G——炭黑试样质量，g。

c．注意事项 开真空泵之前，要先打开放空活塞11。待真空泵启动并运转正常后，再逐渐关闭活塞11，以避免抽真空过快造成炭黑溅出。

3．二苯胍吸着率测定法

炭黑具有吸附二苯胍的能力。吸着量的多少取决于炭黑的表面化学性质和比表面积。表面酸性基团含量高（表现为挥发分高）和比表面积大的炭黑，二苯胍吸着量大，反之则小。所以，炭黑对二苯胍的吸着即有化学吸附又有物理吸附。

在炭黑生产过程中，二苯胍吸着率可以反映工艺条件的变化，常用作中间控制。二苯胍本身又是一种橡胶硫化促进剂。通过二苯胍吸着率又可了解炭黑对硫化工艺的影响。

（1）试剂及溶液配制

a．$c[(C_6H_5)_2(NH)_2CNH]=0.0098\sim0.0100mol/L$二苯胍乙醇标准溶液的配制 称取二苯胍约21.13 g，溶于1000ml/L 95%的乙醇中。充分振摇，待完全溶解后，用 $c(HCl)=0.1000mol/L$盐酸标准溶液标定其浓度。然后用95%乙醇准确稀释成 $0.0098\sim0.0100mol/L$二苯胍乙醇溶液。此标准溶液25.00ml所消耗的 0.0100mol/L盐酸溶液体积应在 24.5～25.0 ml范围内。

b．甲基红-溴甲酚绿混合指示剂（体积比为1:3） 先称取研细的甲基红0.20 g，加入100ml95%的乙醇中，制成0.1%的溴甲酚绿溶液。将1份0.2%的甲基红溶液与 3份 0.1%溴甲酚绿溶液混合备用。

c．$c[(C_6H_5)_2(NH)_2CNH\cdot HCl]=1mol/L$ 盐酸二苯胍溶液的制配 称取分析纯二苯胍20 g，用100ml95%乙醇溶解。滴加$c(HCl)=3mol/L$ 盐酸溶液至微酸性（pH值为 5～6）。在水浴上加热蒸去乙醇和水分，使二苯胍成半流体状态，取下冷却。加入适量乙醚，多次进行剧烈搅拌至白色粘稠液体析出，再用乙醚洗涤数次，得到白色粉状体，倾去乙醚，在50℃下进行干燥。使用时称取2.5 g盐酸二苯胍溶于10ml水中。

（2）测定方法 准确称取1 g（准确至0.0002 g）炭黑试样，置于干燥洁净的带塞锥形瓶中。用移液管准确吸取二苯胍标准溶液 50ml，加入试样瓶中，塞紧瓶塞，在振荡机上振荡30分钟。取下试样瓶，加入1～2滴盐酸二苯胍溶液。摇动后，立即用滤纸过滤。弃去最初滤液3～5ml，并用表面皿盖在漏斗上。滤毕，迅速准确吸取滤液 25ml，置于另一洁净锥形瓶中，加6～8滴混合指示剂，以 $c(HCl)=0.0100$ mol/L盐酸标准溶液滴至绿色消失、红色刚一出现为其终点。同时作空白试验。二苯胍吸着率按式（1-2-118）计算：

$$二苯胍吸着率(\%)=\frac{V_1-V_2}{V_1}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}118)$$

式中 V_1——空白试验消耗的盐酸标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样消耗的盐酸标准溶液体积，ml。

（3）注意事项

a．炭黑二苯胍吸着率随二苯胍溶液中乙醇的浓度降低而增加。乙醇浓度低于90%时尤

为显著。乙醇浓度90～99%之间影响不大。所以，使用95%乙醇最为适宜。

b．二苯胍吸着率受温度影响，随温度升高而降低。吸附实验室在控制温度的实验室进行。

c．实验室内不应有酸碱气体，以免影响实验结果。

（六）炭黑导电性能的测定

填充炭黑的胶料其导电性主要取决于炭黑。选用不同种类炭黑，使用不同填充量，可以使胶料的比电阻从10^6～$10^{14}\Omega\cdot m$（绝缘胶料）一直降到10^2～$10^5\Omega\cdot m$（导电橡胶）。一般来说，胶料的导电性随炭黑负荷、结构以及表面粗糙度的增加，粒径和挥发分的减小而增加。

测定炭黑比电阻常用的方法有压缩比电阻测定法、悬浮法以及胶料比电阻测试法。压缩比电阻测定法使用普遍，适用于粉体炭黑电阻测试；溶液悬浮法只适用于视比容过大的乙炔炭黑比电阻测定。胶料比电阻测定法则根据实际所用胶料及配合体系，测定实际胶料比电阻值。

1．压缩比电阻测定法

（1）仪器　杠杆比电阻测试仪或其它类型粉体电阻测试仪；

杠杆比电阻测试仪，见图1-2-31；

图 1-2-31　杠杆式比电阻测试仪

1—机座；2—平衡杆；3—平衡锤；4—偏心轮手柄；5—上、下电极；6—绝缘极套圆筒；7—极座；8—极盒摇柄；9—定位器；10—指针；11—千分表；12—砝码；13—机座调节螺丝

凯文电桥

（2）试验准备　用机座调节螺丝调整仪器呈水平状态，并用无水乙醇或四氯化碳的脱脂棉球擦净上、下电极表面。

调节平衡锤使杠杆臂处于平衡状态。挂上规定载荷，使两电极承受规定之压力。调节千分表位置，使其在受压状态下指针指零位。

（3）测定操作

a．测定接触电阻　将下电极置于电极座上，放入绝缘极套圆筒。取少量干燥的炭黑试样，仔细撒入极孔内，使其均匀地盖满下电极表面，然后轻轻放入上电极。顺时针方向缓缓

转动极座摇柄，使压力加于电极（标志是压力的偏心轮下垂），此时，测量高度之千分表读数不应超过0.03mm。正确选用电桥比率，测定此时电阻。测定后，将偏心轮手柄转到水平位置，再逆时针转动极座摇柄，退去负荷。将绝缘套筒内试样取出，并擦净筒内壁及上下电表面。重复上述操作，连续测定三次，取其平均值。

b．测定试样压缩比　称取干燥的炭黑试样0.4～0.5g（准确至0.0002g），置于两电极间，按测定接触电阻同样操作测定电阻（此电阻可供正式测定时选用比率参考），并记录试样高度。按式（1-2-119）计算当试样高度为0.6cm时所需试样的质量G_1(g)：

$$G_1=\frac{G\times 0.6}{L} \qquad (1\text{-}2\text{-}119)$$

式中　G——试样质量，g；

L——试样G时试样高度，cm；

0.6——比电阻正式测定时要求控制的高度，cm。

c．测定试样比电阻　称取式（1-2-119）求出的G_1(g)干燥的炭黑试样（称准至0.0002g），置于极孔中，以上述测定步骤测定电阻及试样高度。比电阻按式（1-2-120）计算：

$$\rho=\frac{S(R-R_1)}{L} \qquad (1\text{-}2\text{-}120)$$

式中　ρ——比电阻，Ω·m；

S——电极截面积，m^2；

L——试样高度，m；

R——试样电阻值，Ω；

R_1——接触电阻，Ω。

（4）注意事项

a．对试样加压时，转动摇柄必须平稳，严防有冲击现象。退去负荷时，必须将偏心轮裂在水平位置，再逆时针旋转极座摇柄。

b．必须保证导电线路各接点处于良好接触状态。上、下电极及绝缘套筒内壁必须保持清洁。

图 1-2-32　电阻测定池

1—电阻测定池；2—银片电极，面积1.79cm²；3—电极顶丝引线；4—引线套管

2．悬浮比电阻测定法

本法适用于乙炔炭黑比电阻测定。乙炔炭黑结构高，视体积大，在绝缘的邻苯二甲酸二丁酯中，借助于电动搅拌器的作用，可形成较为稳定的悬浮体。悬浮体的电阻值可反映其导电性的大小。

（1）主要试剂与仪器

邻苯二甲酸二丁酯　分析纯；

95%乙醇（GB 679—80）分析纯；

电阻测定池　如图1-2-32所示；

电动搅拌器　微型电动机U25/20-220型，4000r/min，25W，220V；附丁字型不锈钢搅拌桨，φ3.2～3.2，长40mm；

光电转速表 SZG-1型

（2）测定方法 称取干燥的炭黑试样1 g（称准至 0.0005 g），置于洁净的 150ml烧杯中。缓缓地加入 50ml 邻苯二甲酸二丁酯。待试样全部浸润后，用电动搅拌器搅拌浆液。搅拌器调整转数到1050～1100r/min，距烧杯底为13.5mm。搅拌时间为10分钟。

停止搅拌后，将浆状物倒入测定池内，静止 1 分钟后，测定电阻（准确至 2Ω）。

（3）结果计算 试样比电阻按式（1-2-121）计算：

$$\rho = \frac{R \cdot A}{S} \qquad (1\text{-}2\text{-}121)$$

式中 ρ——炭黑的比电阻，Ω·m；

R——悬浮液电阻值，Ω；

A——测定池电极面积，$1.79 \times 10^{-4} m^2$；

S——测定池二极距离，$3.6 \times 10^{-2} m$。

（4）注意事项

a．应严格控制搅拌速度和时间使炭黑均匀分散，亦应控制停放时间，使各次测定有可比性。

b．必须确保导线、电极、引出线各处接触良好，可用酒精定期清除表面污垢。

（七）炭黑不纯物的测定

炭黑中不纯物主要指水分、灰分、硬碳、附着在炭黑表面上的焦油状物质以及混入的机械杂质等。这些物质均对橡胶制品及其加工工艺产生不良影响，必须加以控制，使之不能超过一定限度。而机械杂质则不允许存在。

1．加热减量（水分）测定法[8]

炭黑在105℃下加热失去的物质，主要是水分，少量为低沸点有机物。

炭黑中的水分，除一部分是在炭黑生成中形成的外，主要为急冷时加入的水分。正常情况下，接触法炭黑水分较高，约4%；炉法炭黑较少，一般不超过2%。炉法炭黑中，新工艺炭黑水分略高于老工艺炭黑。

正常水分含量对橡胶制品质量及硫化工艺无影响；但水分过高时，使硫化胶出现气泡，促使布层制品密着力降低，而影响质量。

（1）测定方法 准确称取2 g 炭黑（称准至 0.0001 g），放入已在105℃烘箱中恒重的称量瓶（ϕ60，高30mm，具盖）中。将盛有试样的称量瓶放入 105±2℃烘箱内，打开瓶盖，烘 1 小时。

盖好称量瓶盖，从烘箱中取出，放入干燥器中，使其冷却至室温、称量。加热减量按式（1-2-122）计算：

$$\text{加热减量}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}122)$$

式中 m_0——称量瓶和盖的质量，g；

m_1——称量瓶、盖和加热前试样的质量，g；

m_2——称量瓶、盖和加热之后试样的质量，g。

（2）注意事项

a．当称量瓶从干燥器内取出或放入时，应盖好盖子，以免由于气流流动使炭黑溅出。

b．两次平行实验结果之差不得超过平均值的29%，否则需重新测定。

2. 灰分测定法

炭黑在550℃下灼烧残留的灰分主要由金属氧化物、金属细屑、硅酸盐炉渣以及急冷水带入的碱金属盐类等物质组成。灰分含量与成分随炭黑制造方法、原料、水分等不同而不同。接触法炭黑的灰分较少，一般在0.1%以下。炉法炭黑灰分较高，但也不超过0.5%。开炉生产时或停、开频繁，由于设备锈蚀严重，灰分也大大增加，这属于不正常情况。

（1）测定方法　称取多于2g炭黑，在105±2℃烘箱内干燥1小时。

准确称取2g（准确至0.0001g）烘干的炭黑试样，放于灼烧过的坩埚内。将坩埚同试样放入温度为550±25℃的高温炉内。取下坩埚盖，灼烧至恒重。炭黑灰分按式（1-2-123）计算：

$$炭黑灰分(\%)=\frac{m_2-m_0}{m_1-m_0}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}123)$$

式中　m_0——坩埚和盖的质量，g；

m_1——坩埚、盖和试样的质量，g；

m_2——坩埚、盖和灰分的质量，g。

（2）注意事项

a．灼烧时，将炉门打开约0.5～1cm，使空气进入炉内，加速炭黑的灰化。

b．试样在干燥器内冷却以后，应慢慢打开干燥器盖或真空干燥器进气阀，以避免气流冲进干燥器造成灰分损失。

c．本法在550℃灼烧灰分，时间较长，但比较合理；国内过去常采用825℃下灼烧，时间较短，一般可在3～4小时内完成，但此时灰分中的碳酸盐会分解，测得的灰分量较550℃时为低。

3. 丙酮抽出物测定法

炭黑的丙酮抽出物主要是炭黑生成过程中，附着在炭黑表面的焦油状物质。含量一般较少，如槽法炭黑和粒子较细的炉法炭黑仅为0.1%；粒子较粗的炉黑（如通用、半补强、喷雾）也不超过0.7%。新工艺炭黑表面含有较多的油分。反应炉温较低时，丙酮抽出物也较高，炭黑生产时，有时以此判断反应是否正常。

（1）仪器　索氏抽提器或其它型抽提器。

（2）测定方法　称取2g（准确至0.001g）试样，严密包好后，放入经抽提的滤纸筒中。再将滤纸筒置于抽提器的虹吸杯中。加入约为虹吸杯容积1.5倍（不超过底瓶容积的2/3）丙酮于干燥至恒重的底瓶内。安装索氏抽提器，接上冷凝器，在水浴上加热。以5～7分钟回流一次的速度，抽提4小时以上，至无色为止。然后将虹吸杯的活塞打开，回收丙酮。取下底瓶，擦净表面，放入105～110℃的恒温烘箱内干燥30分钟。取出，放入干燥器内冷却到室温，称量，直至恒重。同时做空白试验。丙酮抽出物按式（1-2-124）计算：

$$丙酮抽出物含量(\%)=\frac{(G_1-G_2)-(G_3-G_4)}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}124)$$

式中　G_1——底瓶与抽出物质量，g；

G_2——底瓶质量，g；

G_3——空白试验底瓶与残渣质量，g；

G_4——空白试验底瓶质量，g；

G——炭黑试样质量，g。

（3）注意事项

a．若有炭黑穿过滤纸或底瓶进水和有滤纸纤维时，应重做实验。

b．抽提前后，底瓶两次称量时的室温及冷却时间应力求一致，否则容易超差或出现负值。

c．平行测定允许误差在丙酮抽出物含量≤0.2%时，应小于 0.05%；丙酮抽出物含量高于0.2%时，应≤0.10%。

4．甲苯抽出物透光率测定法

在炭黑生产质量控制和产品鉴定中，常测定炭黑甲苯抽出物透光率。一般常规炭黑的甲苯抽出物透光率较高，新工艺炭黑较低。热裂炭黑甲苯抽出物很高，透光率更低，已不适宜本法测定。

甲苯对芳烃类物质是良好溶剂；丙酮对烷烃类油分更为有效。两者抽出物量大体相当，但由于抽出物成分不完全一致，两种溶剂抽出物量不完全相同。一般来说，甲苯抽出物比丙酮抽出物稍高。

（1）仪器

分光光度计　可在425nm波长下读取透光率值；

比色皿　光程10mm，具有透明的平行侧面

（2）测定方法

a．仪器定位　开仪器电源开关，预热仪器至少10分钟。然后将大约 20ml 甲苯过滤到锥形瓶中，盖上瓶盖。用过滤后的甲苯冲洗比色皿 3 次。再充满比色皿。用洁净干燥的软绢擦干比色皿的外表面，放入分光光度计的比色皿槽中。在 425nm 波长下，将仪器指针调100%透光率位置。

b．测定　称取2 g（称准至0.01 g）干燥的炭黑试样，置于100ml 锥形瓶中，再用量筒加入20±0.5ml甲苯。盖紧瓶塞。滤液收集在另一洁净锥形瓶中，盖紧。用滤液冲洗比色皿 3 次，然后用软绢擦净外表面后，放入分光光度计中，测定透光率值。

（3）注意事项

a．粒状炭黑实验前要破碎粒子，以利于甲苯浸提。

b．实验用炭黑试样，不能在高于规定温度(105±2℃)下烘烤，亦不许用红外线干燥。以免某些抽出物挥发，影响结果的正确性。

c．滤液中如发现有穿透滤纸的炭黑，应重新实验。

d．两次平行测定结果之差不得超过3.3%。

5．100目筛余物测定法

筛余物主要是在炭黑生成过程中局部结焦形成的硬碳。筛余物的多少取决于原料油的质量和炭黑生产工艺条件。炭黑中存在较多的筛余物会引起炭黑补强性能的恶化，影响产品的使用寿命。所以，筛余物应越少越好或没有。

（1）测定方法　称取20 g（称准至0.1 g）炭黑，放入清洁、干燥的 100 目筛内。用软羊毛刷轻轻刷筛内炭黑，如遇有未松散的炭黑团块，可用手指轻擦使之松散，再用刷子轻轻刷下，直至通不过为止。

将筛内通不过筛的筛余物移入已称重的表面皿中，称量（称准至 0.0001 g）。筛余物按式（1-2-125）计算：

$$炭黑100目筛余物(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}125)$$

式中 m_1——表面皿和筛余物质量，g；

m_2——表面皿质量，g；

m——炭黑试样质量，g。

6. 325目筛余物测定法[9]

（1）仪器

水冲洗过筛装置 如图1-2-33；

325目标准筛 与水冲洗过筛装置配套使用。

图 1-2-33 水冲洗过筛装置示意图

A、B、C、D—阀；E—节流阀；F—压力表；G—橡胶软管；H—喷嘴；I—筛；J—过滤器；K—过筛漏斗

（2）测定方法

a. 实验准备 打开A、B阀，关闭C阀，清洗过滤器。然后完全打开A、C阀，调节减压阀E，使水压保持在0.25±0.03MPa(2.5±0.3kgf/cm²)。

将325目筛装在漏斗的底部。让水冲洗3分钟。关闭A、C阀。检查筛网上是否有颗粒。如无遗留任何粒子，可进行下步操作。

b. 测定 称取100 g炭黑，放入洁净烧杯中。然后将已称量的筛装到漏斗上，并打开A、C阀，用水流冲洗漏斗。慢慢地倒入炭黑，用连接在D阀上的橡胶软管，以缓慢的水流将漏斗边缘上的炭黑冲入筛底。

继续冲洗，直至通过筛网的冲洗水清晰、无黑色为止。取下筛，并用手指轻轻将残留的附聚炭黑团块擦破，使其全部润湿。再将筛装在漏斗上，再冲洗2分钟。

取下筛，在125℃烘箱内干燥1小时，称重。同时按上述操作做一空白试验。

（3）计算 325目筛余物按式(1-2-126)计算：

$$325目筛余物含量(\%)=\frac{S}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}126)$$

式中 S——筛余物质量，g；

W——试样质量，g。

（4）注意事项

a. 水冲洗筛余物装置及连接管线、阀最好由不锈钢材质制做，以免锈蚀；过滤器在每次实验前也必需清洗，以免系统及水中杂质混入筛余物中。

b. 向漏斗倒入炭黑时要缓慢，逐渐地加入，以免阻塞筛网；用软胶管冲洗漏斗壁上炭黑时，要以小水流向下冲。如不慎将炭黑冲到漏斗外，应重做实验。

7. 炭黑杂质检查

让炭黑通过20目筛，不能通过的物质为杂质。炭黑杂质主要是在炭黑收集、包装以及贮存中混入炭黑中的非炭黑物质，常常有铁锈皮、纤维、砂粒等。

检查方法：用台秤称500 g炭黑试样，倒入20目筛内。用毛刷轻轻将炭黑刷下，凡不能

通过物质即为杂质。将杂质取出，观察为何种杂质；亦可用手指压擦检查，记录杂质“有”或“无”，杂质种类。

（八）粒状炭黑质量测定法

一般炭黑都经过造粒，以便于炭黑的包装、运输、投料，并减少污染。常用的造粒方法有干法和湿法。干法造粒的粒子容易破碎；湿法造粒的粒子比较牢固，是国际上通用的方法。

1．炭黑（粒状）倾注密度的测定

炭黑倾注密度是粒状炭黑一项重要指标，为炭黑生产、运输以及使用部门计算设备尺寸提供依据。

（1）仪器及工具

倾注密度杯　圆筒形容器，容积1000ml，直径ϕ100±10，高度均匀，无变形；

直尺或刮刀　至少长130mm

（2）测定　在已知质量的倾注密度杯上方距边缘高约50mm处，将炭黑倾入杯中，使炭黑在杯口上面形成圆锥体。持直尺或刮刀（面与杯口面垂直），紧贴杯沿，一次将容器上面炭黑刮下，使炭黑面与杯口面平。称量装有炭黑的倾注密度杯。计算炭黑质量。倾注密度以kg/m³表示。

2．单个粒子压碎强度测定法

（1）仪器

粒子硬度测定仪　MA-41型或其它型同类仪器，见图1-2-34。

（2）实验步骤

a．筛选粒子　将100g试样倒入16目(孔径1mm)筛中。轻轻振摇之后，将筛中过大粒子倒出。收集卡在网眼上的炭黑粒子在一浅盘内。将浅盘稍稍倾斜，较圆的粒子滚向一端，取最圆的粒子放入粒子硬度测定仪的取样装置中。取样装置如图1-2-34所示，由可以旋转的内转鼓和固定的外圆鼓、溜槽，以及压缩空气管等部分组成，内转鼓和外圆鼓上各有一圆形小孔，两孔转到一起可以重合。当内转鼓壁上孔转至下方时，一颗炭黑粒进入孔内。继续转至外圆鼓上的小孔位置时，借助于压缩空气的压力，可使炭黑颗粒经外圆鼓孔、溜槽落到强度测量系统的样品台上。这样，内转鼓每旋转一周，选择一颗粒子，输送到样品台。

图 1-2-34　粒子硬度测定仪示意图

1—外圆鼓；2—内转鼓；3—压缩空气管；4—内转鼓壁上小孔(ϕ1.1)；5—外转鼓壁上小孔(ϕ1.1)，与转鼓壁上孔在同一轴线上；6—溜管；7—凸轮；8—上压板；9—定位环；10—样品台；11—差动变压器铁芯；12—差动变压器线圈

b．粒子强度测量　测量系统由上压板、凸轮、定位环、样品台、差动变压器和差动变压器铁芯等部分组成。

定位环与内转鼓同步，使粒子落在样品台中心位置，定位后自动离去。上压板借助于凸轮推动对粒子施加压力，样品台与弹簧相连，并带动差动变压器铁芯。当样品受力后，弹簧变形，铁芯在差动变压器线圈内位移发生变化，差动变压器两个次级线圈出现不平衡交流电压信号，经整流后，以电位差的形式显示出来，并可以直接表示样品承受的力。当炭黑颗粒

破裂时，加压板产生位移和样品台承受负荷在图上呈折线状态（图1-2-35），此时的负荷代表该粒子的坚牢度，以N(gf)表示，由数字显示器显示出来，并自动打印出结果。以后接着测定下一颗粒子，如此反复测定100颗粒子，并自动统计其平均值。

图 1-2-35 样品台负荷与加压板位移关系

二、白炭黑分析方法

（一）沉淀法白炭黑

1．游离水分测定

由于白炭黑颗粒表面有—OH基团存在，易吸收空气中水分，又因SiO_2(活性)内部孔径特大，可能有少量水未被除去。游离水分在150℃下可完全脱除。

（1）测定方法一　在粗天平上称取5g试样置于水分快速测定仪天平上精确称量。关闭天平门，开启天平和红外线灯，对试样加热。等投影屏上刻度移动静止后，在影屏上读出游离水分的百分率。

（2）测定方法二

a．测定程序　称取约2g（准确至0.0001g）试样于已恒重的20ml瓷坩埚中，放入150℃烘箱内烘至恒重。

b．计算　游离水分按式(1-2-127)计算：

$$游离水分(\%)=\frac{G_1-G_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}127)$$

式中　G_1——恒重前坩埚和试样质量，g；

G_2——恒重后坩埚和试样质量，g；

G——试样质量，g。

2．pH值测定

称取约5g试样于250ml三角瓶中，加100ml蒸馏水，煮沸10分钟，冷却后倒入250ml容量瓶中，稀释至刻度。待溶液澄清后，过滤，用pH范围1～14的广泛试纸测定其pH值。

3．视密度测定

视密度为试样质量与“视体积”之比。

（1）测定方法　称取约1g试样（准确至0.01g）于5ml具有刻度的已知质量的离心管中，在离心机上以3500r/min转速离心沉实5分钟，取出离心管在橡皮板上墩击，使试样上部的倾斜面变成水平，再行离心5分钟后再墩击，直至沉实体积不再变小为止。记下体积读数。

（2）计算　视密度按式(1-2-128)计算：

$$视密度=\frac{G}{V} \qquad (1\text{-}2\text{-}128)$$

式中　G——试样的质量，g；

V——体积读数，ml。

4．灼烧减量测定

（1）测定方法　称取试样约2g（准确至0.0001g）于已恒重的铂坩埚中，在900℃高温

[illegible]

恒重。

（2）计算　灼烧减量按式(1-2-129)计算：

$$灼烧减量(\%)=\frac{G_1-G_2}{G_1-G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}129)$$

式中　G——铂坩埚质量，g；

G_1——铂坩埚和试样灼烧前质量，g；

G_2——铂坩埚和试样灼烧后质量，g。

（3）注意事项

a．在操作时，不要先给高温炉升温，把称好的试样放进高温炉后再开始升温，以防止试样直接置于高温下，由于水分和一些挥发物急速逸出而引起试样的飞溅，使分析失败。

b．由于白炭黑亲水能力很强，故不宜冷却时间太长。每次冷却时间应严格控制为20分钟。

5．二氧化硅含量测定

（1）测定方法一　称取烘干试样约1g（称准至0.0002g）于100ml烧杯中，加50ml水、5ml盐酸、2ml硝酸，放在水浴上加热蒸发至干，试样呈白色，取下，加3%热盐酸溶液至沉淀全部润湿，搅拌后过滤，并用热水洗至无氯离子。将沉淀及无灰滤纸转移到已恒重的坩埚内，烘干灰化，在1000℃高温炉中灼烧1小时以上，取出稍冷后，移入干燥器中，冷却至室温（约30分钟）称量。再灼烧，称量，直至恒重。二氧化硅含量按式(1-2-130)计算：

$$二氧化硅含量(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}130)$$

式中　G_1——坩埚质量，g；

G_2——坩埚及沉淀质量，g；

G——烘干试样质量，g。

（2）测定方法二　在测定灼烧减量后的铂坩埚残留物中，加5ml浓硝酸使润湿均匀，然后沿壁加入10ml40%氢氟酸，放置10分钟，在微火上加热，待坩埚内固态物质溶解后，适当提高温度，使溶液蒸发至干，然后灼烧至恒重。二氧化硅含量按式(1-2-131)计算：

$$二氧化硅含量(\%)=\frac{(G_2-G_1)+(A+B)}{G_1-G} \qquad (1\text{-}2\text{-}131)$$

式中　G——坩埚质量，g；

G_1——坩埚和试样灼烧前质量，g；

G_2——坩埚和试样灼烧后质量，g；

G_3——坩埚和试样经氢氟酸处理灼烧后质量，g；

A——所加硝酸中含铁和杂质质量，g；

B——所加氢氟酸中含铁和杂质质量，g。

在操作中应注意氢氟酸加入后不宜过早加热和加热过快，以防止坩埚内的物质激烈反应而溅出。

6．倍半金属氧化物测定

（1）测定方法　在测定完二氧化硅含量的坩埚内，加入约2g焦硫酸钾，加热熔融。当固体焦硫酸钾变成溶液时移坩埚离开火源，并旋转坩埚，此时溶液将形成一层薄膜附于坩埚壁上，同时会发出响声，响声停止后再加热坩埚熔融已凝固的焦硫酸钾。重复此操作数

次，直至坩埚中的残渣全部与焦硫酸钾混溶。然后加入20ml 2mol/L硝酸，加热溶解坩埚内的混溶物。待全溶后，将溶液倒入100ml烧杯中，同时用水和带胶头的玻璃棒洗涤坩埚内壁，洗液一并倒入烧杯中，控制洗液量使烧杯内液体不超过50ml。洗净后把溶液加热到约60℃。加3滴甲基红指示剂，以体积比为1:1氨水中和溶液至红色变为黄色。此时pH值为7～8，可用广泛试纸验证一下。然后加热溶液，煮沸1分钟，取下放置30分钟后，以倾泻法过滤，用热水洗涤，把滤纸移入原坩埚内，用微热烘干滤纸后进行灰化，置于900℃高温炉中灼烧至恒重。

（2）计算　倍半金属氧化物（R_2O_3）按式(1-2-132)计算：

$$R_2O_3(\%)=\frac{G_4-G-(A+B)}{G_1-G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}132)$$

式中　G——坩埚质量，g；

G_1——坩埚和试样质量，g；

G_4——坩埚和R_2O_3质量，g；

A——所加硝酸中含有的铁和杂质质量，g；

B——所加氢氟酸（测二氧化硅时）中含有的杂质质量，g。

（3）注意事项

a．用体积比为1:1氨水中和溶液时需慢慢滴加，严格控制pH值。因氢氧化铝是两性化合物，碱性溶液和酸性溶液都会溶解以致沉淀不完全，使分析结果偏低。

b．滤纸灰化不可在煤气灯急火下加热，以防止坩埚内生成碳化硅（残渣呈灰黑色）。最好在马福炉内灰化，温度控制在能灰化为宜。

c．称量速度要快，防止R_2O_3吸水。

7．三氧化二铁测定

在pH值＝1～5范围内以磺基水杨酸为指示剂，用EDTA标准溶液滴定。

（1）测定方法　称取试样约2g（准确至0.0001g）于已恒重的铂坩埚中，在900℃高温炉中灼烧2小时，取出稍冷，加入约2g焦硫酸钾，加热熔融（按倍半金属氧化物测定方法熔融），当坩埚内残渣全部与焦硫酸钾混溶后，加20ml2mol/L硝酸，加热溶解坩埚内的混溶物。待全部溶解后，把溶液转入100ml容量瓶内并稀释至刻度备用。

吸取50ml上述溶液于250ml三角瓶中，加1ml浓硝酸，置于电热板上加热煮沸1分钟，用体积比为1:2氢氧化铵中和至略带黄色或稍有浑浊出现，立即加入2～3ml 1mol/L盐酸，加热至60～70℃，加1ml20%磺基水杨酸溶液，用0.0050mol/L EDTA标准溶液滴定至溶液紫色消失。铁含量高时终点为亮黄色，铁含量低时终点为淡黄色。

（2）计算　三氧化二铁含量按式(1-2-133)计算：

$$Fe_2O_3(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.07985}{G\cdot\frac{V_2}{V_1}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}133)$$

式中　V_1——试样稀释后的总体积，ml；

V_2——分取试样体积，ml；

V——滴定时消耗EDTA标准溶液体积，ml；

c_B——EDTA标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.07985——1mol/L EDTA标准溶液1ml相当于三氧化二铁的克数。

8. 三氧化二铝测定

（1）测定方法　在滴定铁后的溶液中，准确加入20～30ml0.015mol/LEDTA标准溶液，摇匀，加20mlpH值为4.5的缓冲溶液，置于电热板上加热煮沸5分钟，取下冷却，加2ml 0.2%亚硝基红盐溶液，用0.01mol/L硫酸铜标准溶液滴定至溶液由浅黄色变为翠绿色，最后到终点时为黄绿色。

（2）计算　三氧化二铝含量按式(1-2-134)计算：

$$Al_2O_3(\%)=\frac{(V_1-V_2\cdot F)\cdot c_B\times 0.05098}{G\times\frac{50}{100}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}134)$$

式中　V_1——加入EDTA标准溶液体积，ml；

V_2——滴定时消耗硫酸铜标准溶液体积，ml；

F——1ml硫酸铜标准溶液相当于EDTA标准溶液体积，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.05098——1mol/L硫酸铜标准溶液1ml相当于三氧化二铝的克数。

（3）注意事项　近终点时退色较快，因此，只要看到1滴硫酸铜标准溶液滴下去后成黄色充满整个溶液即为终点。

9. 其它碱金属氧化物计算

$$碱金属(\%)=总残渣(\%)-R_2O_3(\%)$$

$$总残渣(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}135)$$

式中　G——试样质量，g；

G_1——坩埚质量，g；

G_2——坩埚及试样以氢氟酸处理后质量，g。

除上式外还可以用式(1-2-136)求出碱金属氧化物(R_2O)：

$$R_2O\%=100\%-SiO_2\%-灼烧失重\%-R_2O_3\% \qquad (1\text{-}2\text{-}136)$$

此式计算简便，但准确性不够，用总残渣减去R_2O_3含量来计算碱金属氧化物可验证整个系统分析数据的可靠性与准确性。

（二）气相法白炭黑

1. 吸油值测定

白炭黑吸油值是表示表面特性和颗粒二次凝集状态的重要参数。吸油值以稠化1g白炭黑所消耗的蓖麻油的毫升数表示。

（1）测定方法　将白炭黑试样置于105℃烘箱中烘2小时，取出，在干燥器中冷却30分钟，然后称取0.5g（准确至0.0001g）置于玻璃板上，从微量滴定管中逐滴加入蓖麻油，控制加油速度（2号产品滴定1.3ml时所需时间约为6分钟，4号产品滴定至1.7ml时所需时间约为8分钟），操作温度在20℃左右为宜。在滴定同时，用玻璃棒不停搅拌，使白炭黑逐渐稠化发粘。在接近滴加终点以前可减慢滴加速度，充分搅拌，避免滴过终点。当白炭黑全部稠化，粘在玻璃棒上形成一团，板上不留稠化余物为止。

（2）计算　吸油值按式(1-2-137)计算：

$$吸油值(ml/g) = \frac{V}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}137)$$

式中 V——消耗蓖麻油体积，ml；

G——白炭黑质量，g。

（3）注意事项

a．蓖麻油的粘度影响吸油值，所用蓖麻油的粘度以1Pa·s为宜。

b．操作者技术熟练与否是影响吸油值的最重要因素，每次终点必须一致。

2．比表面积测定

测定白炭黑比表面积可以采用低温氮吸附法（简称BET法）。目前，在国际上氮吸附法普遍认为是测定比表面积较好的方法。但该法装置复杂，测定条件要求严格[-196℃及(13×10^{-3}～13×10^{-4}Pa)]，操作费时，为简单快速可以用甲基红吸附法及简便滴定法。

（1）甲基红吸附法　由于白炭黑表面有>Si—OH基团存在，对甲基红染料分子形成单分子吸附，可根据吸附一定量甲基红的白炭黑质量来计算比表面积。

图 1-2-36　色层管

a．仪器　色层管：用硬质玻璃管，见图1-2-36。

b．甲基红苯溶液配制　精确称取甲基红指示剂0.322 g（称准至0.0002 g），用苯溶液转移到500ml容量瓶中，用苯稀释至刻度，摇匀。此溶液含甲基红0.000644g/ml。

c．测定方法　取二根洗净干燥的吸附色层管，下端出口处用脱脂棉塞紧，从上端加入已除去表面水分（经105℃烘干2小时）的白炭黑试样，垂直夹在滴定管夹上，用移液管准确吸取4ml甲基红苯溶液，从色层管上端加入，使其被白炭黑吸附，最后色层管中可得到白炭黑吸附甲基红的红色色带，量出色带长度和白炭黑的长度(mm)，计算比表面积。

d．计算　比表面积按式(1-2-138)计算：

$$比表面积(m^2/g) = \frac{0.002576\times116\times10^{-2}\times6.023\times10^{23}}{G\times269.29} = \frac{6.7}{白炭黑重量\times\dfrac{红带长}{红、白带总长}} \qquad (1\text{-}2\text{-}138)$$

式中　0.002576——被吸附甲基红的质量，g；

116×10^{-20}——甲基红分子横截面积，m^2；

6.023×10^{23}——阿佛加得罗常数；

269.29——甲基红分子量。

e．注意事项

① 色层吸附管内径必须在5.2±0.2mm范围内。如过细，由于装入管内白炭黑量少，吸附时阻力小，易出现断层吸附的不好现象。如管过粗，由于吸附过程中甲基红溶液易走空隙，吸附甲基红达不到饱和，测定结果偏低。

② 色层管装入白炭黑量应在适当范围。2号白炭黑可装0.28～0.35 g；4号白炭黑可装0.25～0.35 g。白炭黑的表面吸附水分会影响测定结果，必须加以控制。

③ 因白炭黑羟基吸附甲基红，新生产的白炭黑的羟基不稳定，会出现吸附不好和断层现象。随着放置时间的增长，吸附情况逐渐好转，测定结果便会随之增大。

④ 甲基红吸附法适用于1、2、3及4号白炭黑。

（2）快速滴定法 把气相白炭黑分散在20%氯化钠水溶液中，用标准氢氧化钠溶液将该混合液从pH值=4滴定到pH值=9，此时，二氧化硅表面1μm^2上能吸附1.26个羟基，因此，从滴定度就可反映出试样的总比表面积。并由经验公式计算出它的比表面积。此方法快速、简便、重复性好，有使用价值。

a．仪器 使用pH S-2型酸度计，电极为玻璃电极和甘汞电极。电磁搅拌器及配套搅拌。

b．试剂

① 0.1mol/L氢氧化钠标准溶液 先配好超过1mol/L氢氧化钠溶液，再稀释并标定0.1mol/L氢氧化钠标准溶液，误差可达到±0.0002范围。

② 氯化钠溶液 称取750g氯化钠溶解于3000ml蒸馏水中。

c．测定方法 称取气相白炭黑2.50g（准确至0.01g）置于400ml烧杯中，加入250ml氯化钠溶液。将pH计的电极插入烧杯悬浮液中，开动电磁搅拌器，滴加稀盐酸或稀氢氧化钠，调节到悬浮液的pH值=4(调节时消耗的酸碱量不计数)，在不断搅拌下用$c(NaOH)$=0.1mol/L氢氧化钠标准溶液以每秒2～3滴速度进行滴定。滴定到悬浮液达到pH值=9并能保持5分钟为终点，记下滴定管读数。

d．计算 气相法白炭黑比表面积按式(1-2-139)计算：

$$S=13.86V-12 \qquad (1\text{-}2\text{-}139)$$

式中 S——比表面积，m^2/g；

V——试样悬浮液从pH值=4滴定到pH值=9时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积，ml。

e．注意事项

① $S=13.86V-12$是美国Cab-O-Si实验室对他们生产的气相白炭黑所用的经验计算公式。选用Cab-O-Si，M-5产品及若干种国内白炭黑作了验证：此经验式适用于我国2号白炭黑的比表面积的测定。如测定4号白炭黑，则应做如下修正：称样品量1.5g，分散于150ml 20%氯化钠溶液中，使用的计算式是$S=32V-25$为宜。

② 在试验中必须控制滴定速度，过慢与过快均会使测定重现性差。

3．硅羟基测定

在白炭黑表面上存在几种羟基：总羟基、邻羟基或者氢键式的羟基、间羟基。后二种以Si—OH形式结合在SiO_2表面上，通称为结合羟基。羟基是SiO_2表面活性中心，其含量直接影响橡胶的工艺及使用性能。这几种羟基可分别在不同条件下测得。

（1）白炭黑总羟基含量测定——氢化铝锂反应气相色谱法

a．原理 在气相色谱仪上附加一六通阀和玻璃反应器，反应器中注入氢化锂铝试剂，将所测样品配成均匀悬浮液注入反应器，使与氢化锂铝试剂快速定量反应：

产生的氢气用气体色谱仪进行测定。

b．色谱条件 色谱柱：长2m，内径为4mm的不锈钢管；担体：401(60～80目)；柱

温：50℃；载气：氮气（用变色硅胶，5A分子筛干燥）；鉴定器：热导，温度80℃；衰减：视样品中羟基含量而定；流速：50ml/min；记录仪：5mV；纸速：300mm/h。

c．安装　将色谱仪中的六通阀通向样气的两个口用硅橡胶塞塞住，外用螺丝封紧，使不漏气。拆去气量管，用两根不锈钢连接管将两端引出，用真空橡皮管将连接管两端分别与反应瓶的进出口连住。

d．试剂

① 氢化锂铝溶液的配制　称取0.2g左右的氢化锂铝于盛有20ml二乙二醇二甲醚的100ml烧杯中，在搅拌下溶解。

② 标准物的制备　准确称取标准物苯甲酸0.05～0.10g(精确至0.0001g)于10ml容量瓶中，加液体石蜡-二乙二醇二甲醚（体积比3:1）混合溶剂至刻度，振荡溶解，塞好橡皮塞以便用注射器取样。

e．测定

① 称取0.2g（准确至0.0001g）样品于10ml容量瓶中，加混合溶剂至刻度，并用电磁搅拌器搅拌使得到均匀悬浮液。

② 将干燥后的反应器与色谱仪相连，加5ml氢化锂铝溶液，塞紧橡皮塞，此时关上气体进样阀（载气不通过反应器），搅拌数分钟，并除去溶剂中水分，然后打开气体进样阀（载气通过反应器），把产生的氢气从反应器中经过色谱柱赶走，待氢气峰出完后再关上，3分钟后再打开，如此反复至记录仪出现氢气峰很小，并且每次相等时即可进样。

③ 用微量注射器向反应瓶注入100μl混合溶剂，记录仪上出现空白溶剂之氢气峰，直至每次相等。

④ 用250ml皮下注射器向反应瓶注入100μl已悬浮均匀的白炭黑混合悬浮体，至记录仪上出现相等的氢气峰即可进行计算。

f．计算

① 标准样的校正因子f　以μg(OH)/mm表示。

$$f=\frac{W\cdot V\times 17\times 10^6}{(h-h_0)\cdot t\times 122} \tag{1-2-140}$$

式中　W——苯甲酸质量，g；

h——苯甲酸峰高，mm；

h_0——同体积溶剂空白峰高，mm；

t——苯甲酸溶液的总体积(1000μl)；

17——羟基基团分子量；

122——苯甲酸分子量。

② 样品的羟基含量：

$$\text{OH含量}(\%)=\frac{f\cdot(h-h_0)\cdot t\times 1000}{W_1\cdot V_1\times 10^6} \tag{1-2-141}$$

式中　h——样品峰高，mm；

h_0——同体积的溶剂的空白峰高，mm；

V_1——样品溶液的进样体积，μl；

W_1——样品质量，g；

t——样品的总体积(1000μl)。

g．注意事项

① 由于白炭黑颗粒细，相对密度小，只有悬浮得好才能准确进样，使结果重复性好。对燃烧法SiO_2由于集结较为严重，采用极性的二乙二醇二甲醚与液体石蜡的混合溶剂；经化学处理集结不显著的SiO_2采用液体石蜡与辛烷的混合溶剂。从得到的白炭黑均匀悬浮体进样，每批重复两次，所测得的氢氧峰高值甚为接近。

② 由于白炭黑甚易吸湿，配样前必须完全除去吸附水：将白炭黑在称量瓶(5或10ml)中称量，称重后，把样品在烘箱中加热。气相法白炭黑在110℃～120℃烘3小时；沉淀法白炭黑在180℃烘3小时即可脱水完全，而羟基不至缩合。

（2）白炭黑结合羟基测定　称取0.2g(准确至0.0001g)白炭黑于10ml称量瓶中，置于恒温箱内，在110℃下烘3小时（去除SiO_2表面吸附水），取出置于干燥器内，用氢化锂铝反应气相色谱法测得为白炭黑结合羟基量。

（3）白炭黑间羟基与相邻羟基测定　称取0.2g(准确至0.0001g)白炭黑于10ml称量瓶中，置于恒温箱内，在600℃烘3小时（去除相邻羟基），取出置于干燥器内，用氢化锂铝反应气相色谱法测得隔离羟基量。

从测得的白炭黑结合羟基量与间羟基量之差为相邻羟基量。

（4）注意事项　总羟基量范围较大，这与其吸附湿气的强度有关，结合羟基随湿气的吸附有所增大，间羟基基本不变。

4．氧化铝测定

（1）仪器　72型分光光度计；50ml铂金坩埚。

（2）试剂

a．铝标准溶液　称取0.8790g分析纯的硫酸铝钾[$KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$]溶于少量的0.1mol/L盐酸溶液中，转移溶液于500ml容量瓶中，以0.1mol/L盐酸稀释至刻度，摇匀。此溶液含铝为100μg/ml。

每毫升含10μg铝的溶液，由上述溶液用0.1mol/L盐酸稀释配制。

b．乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH值＝4.5)　溶解77g乙酸铵(AR)于260ml水中，过滤，滤液中加60ml冰醋酸(AR)及700ml水混合均匀。

c．0.06%铝试剂水溶液　称取0.300g铝试剂溶于500ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液中。

（3）测定方法

a．绘制标准曲线　分别称取0.25、0.5、1.0、1.5、2.5ml铝标准溶液于一组25ml比色管中，加0.25ml 0.5mol/L硫酸溶液、1ml 1%抗坏血酸溶液，用水洗管壁至体积约为15ml。准确加入5ml 0.06%铝试剂，均需摇匀，放置40分钟后，用0.5cm的比色槽，以空白试剂为参比溶液，于波长535nm处测消光度(E)。以(E)为纵座标，含量(c)为横座标，绘制标准曲线。

b．样品分析　准确称取1g(称准至0.0002g)白炭黑于50ml铂坩埚中，用水湿润，加4～5滴体积比为1:4硫酸溶液和10g氢氟酸，置坩埚于低温(80～100℃)电炉上分解。若氢氟酸作用完，而试样分解尚未完全，应适当加几毫升氢氟酸，待分解完毕后，升高温度赶尽三氧化硫。稍冷，加数滴硝酸，在低温下加热，直至得白色或淡黄色残渣，最后升高温度除尽氧化氮。加0.25ml 0.5mol/L硫酸和5ml水，加热溶解，转移至25ml容量瓶中，用水稀释至15ml左右，按绘制标准曲线的步骤进行测定。利用标准曲线计算铝含量。

（4）注意事项　不同质量的铝试剂溶于水后的颜色和对铝的灵敏度不一致，所需加入

量亦显著不同。另外在一般室温下，显色后放置40～60分钟，室温很低时需适当延长放置时间或置比色瓶于沸水浴中，加热100分钟。

5．氧化铁测定（邻菲罗啉光电比色法）

（1）原理　二价铁离子与邻菲罗啉反应生成橙红色络合物$[(C_{12}H_8N_2)\cdot Fe]^{2+}$，控制pH值在2～9时，络合物非常稳定，溶液颜色不改变符合比耳定律。三价铁可用对苯二酚还原为二价。

（2）试剂　铁标准溶液：称取0.143g预先在105℃烘1小时的三氧化二铁（GR），用少量体积比为1:1盐酸溶液加热溶解，冷却，转移溶液于1000ml容量瓶中，用0.1mol/L盐酸溶液稀释至刻度。此溶液含铁为100μg/ml。1ml含10μg铁的溶液由上述溶液用0.1mol/L盐酸稀释配制。

（3）测定方法

a．绘制标准曲线　分别移取0、0.25、0.5、1.0、1.5、2.5ml铁标准溶液于一组25ml容量瓶中，加1ml 0.1mol/L盐酸溶液、2ml 10%盐酸羟胺溶液，摇动片刻，用水稀释至15ml左右，加5ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液、2ml 0.3%邻菲罗啉的乙醇溶液，用水稀释至刻度。混匀，放置1小时。以3cm比色槽水试剂空白为参照溶液，于波长510nm处测量消光度（E）。以消光度（E）为纵座标、含量（c）为横座标绘制标准曲线。

b．样品分析　准确称取白炭黑1g（准确至0.0002g）于50ml铂坩埚中，用水湿润后加4～5滴体积比为1:4硫酸溶液、10g氢氟酸，置坩埚于低温（80～100℃）电炉上分解，分解完毕后升高温度赶尽三氧化硫。稍冷，加数滴硝酸，在低温下加热，直至得到白色或浅色残渣，最后升高温度除尽氧化氮。在残渣中加入1ml 0.1mol/L盐酸、5ml水微热溶解。转移至25ml容量瓶中，用水洗净坩埚，稀释至15ml左右，按绘制标准曲线相同步骤进行测定。以完全相同步骤进行空白试验，用标准曲线计算铁含量。

6．铵盐的测定

（1）试剂

a．奈氏试剂配制　称取10g氯化汞溶液于100ml 80℃水中，另取15g碘化钾溶于100ml水中，将它倒入氯化汞溶液中。冷却，将上层清液倒出，用倾泻法洗涤沉淀。加10g碘化钾结晶溶解沉淀，使之转变成汞碘络离子，倒入200ml烧杯中，加50g氢氧化钾，冷却，稀释于250ml容量瓶中。

b．铵盐标准溶液配制　称取于100℃烘2小时的氯化铵（AR）3.147g，溶于水，移入1000ml容量瓶中，稀释至刻度。使用时稀释100倍。此标准铵溶液1ml含0.01mg氨。

（2）测定程序

a．绘制标准曲线　取6个25ml容量瓶分别加入0、2、4、6、8、10ml铵盐标准溶液，用水稀释至20ml左右，加1ml酒石酸钾钠，1ml奈氏试剂，稀释至刻度，混匀。放置5分钟，在分光光度计波长为480nm处，比色槽为1cm，测定光密度，绘制光密度与浓度曲线。

b．样品分析　称取0.5g（准确至0.0002g）白炭黑于铂坩埚中，用少量水湿润，加1.5ml体积比为1:4硫酸、4ml氢氟酸，在电炉上低温加热至出现三氧化硫白烟为止。取下冷却，用氢氧化钠溶液中和至pH值为4～5，转移至25ml容量瓶中，使体积在20ml左右，加1ml酒石酸钾钠、1ml奈氏试剂，放置5分钟，在分光光度计波长480nm处，用光程1cm的比色槽测定光密度。用标准曲线计算氨含量。

7．机械杂质测定

机械杂质指合成白炭黑整个系统中，被盐酸腐蚀的氧化物或氯化物。

（1）测定方法　在二次蒸馏水洗净的烧杯中加50ml水，称入2g白炭黑，用玻璃棒搅动均匀后在阳光下（或日光灯下）仔细观察，以玻璃棒能触动者为杂质。目视杂质总数。

（2）注意事项　机械杂质不是很均匀地分布在白炭黑中，取样时必须上下混匀。

（三）高补强透明白炭黑

高补强透明白炭黑是一种半透明的蓬松粉末。

1．二氧化硅含量测定

按沉淀法白炭黑中二氧化硅含量的测定方法进行。

2．游离水测定

同沉淀法白炭黑中的方法。

3．比表面积测定

按气相法白炭黑中比表面积测定中快速滴定法进行。

注意事项：用快速滴定法测定S-600高补强透明白炭黑的比表面积时，测得值和用（BET）氮气吸附法测得值基本接近，但对不同操作条件所制得的白炭黑，用此滴定法测得的比表面积数值会超过用（BET）法测得的数值的2倍。

4．颗粒平均直径

用电子显微镜测定。

$$\text{颗粒平均直径}=\frac{\text{电子显微镜下所摄得的微粒直径}}{\text{电子显微镜的放大倍数}}$$

5．视比容（倾倒密度）

（1）测定方法　称取样品1g（准确至0.1g）倒入离心管内，放入离心沉淀器内以2000 r/min离心20分钟，取出，拍平，视其高度。

（2）计算　视比容（g/L）按式（1-2-142）计算：

$$\text{视比容}=\frac{g}{h}\times 1000 \qquad (1\text{-}2\text{-}142)$$

式中　h——样品高度读数，ml；

g——试样质量，g。

6．密度

（1）测定方法　称取经110℃烘干及冷却过的样品10g（准确至0.0002g）放入已注有100ml水的量筒内，充分摇匀，静置，使白炭黑全部沉淀，记录水与白炭黑的总毫升数。

（2）计算　密度按式（1-2-143）计算：

$$\text{密度}(g/cm^3)=\frac{G}{a_2-a_1} \qquad (1\text{-}2\text{-}143)$$

式中　G——白炭黑质量，g；

a_1——原来水的体积，ml；

a_2——加入白炭黑后水与白炭黑的总体积，ml。

7．杂质含量（CaO、Na_2O、Al_2O_3、Fe_2O_3等）

（1）测定方法　称取0.5g（准确至0.0001g）试样于已恒重的铂坩埚中，在900～1000℃高温中灼烧1小时，取出，冷却30分钟，用蒸馏水湿润，加3～4滴体积比为1:1的硫酸、3～4ml氢氟酸，在电炉上低温蒸发至干，再升温至三氧化硫的白烟冒尽，冷却后在900～

1000℃的高温炉内灼烧30分钟，冷却后称量，如此反复，灼烧至恒重。

（2）计算

$$最高杂质(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}144)$$

式中 G——试样质量，g；

G_1——恒重后的坩埚质量，g；

G_2——恒重后的残渣和坩埚质量，g。

（四）D_4（八甲基环四硅氧烷）处理白炭黑憎水率的测定

称取0.5g（准确至0.0001g）试样，洗入250ml分液漏斗中，加入50ml水，振荡3分钟。放置10分钟后将下层水溶液放入已知质量的瓷蒸发皿中，加入10ml 10%动物胶溶液，在电炉上缓缓蒸发，待溶液蒸干且不再冒烟为止。然后移入900℃高温炉中灼烧2小时，取出，冷却，称量。

憎水率按式（1-2-145）计算：

$$憎水率(\%)=\frac{G-(G_2-G_1)}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}145)$$

式中 G——试样质量，g；

G_1——蒸发皿质量，g；

G_2——灼烧后蒸发皿及残留物质量，g。

三、其它补强填充剂分析方法

（一）橡胶工业用瓷土粉（陶土粉）分析方法

橡胶工业用瓷土粉是硅酸盐类物质，其主要成分为二氧化硅。在橡胶工业中是具有半补强性能的填充剂。

1．二氧化硅含量的测定

（1）二次盐酸脱水质量法

a．原理　用无水碳酸钠将试样熔融分解。使硅的化合物转化为硅酸钠，用盐酸浸取并中和，生成硅酸。然后在水浴上蒸发至干，使之脱水，生成二氧化硅。洗涤后，灼烧称重。用氟化氢-硫酸处理后再灼烧称至恒重。主要反应式如下：

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{\triangle} SiO_2\downarrow + H_2O$$

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

b．测定方法　称取试样0.5g于底部有一薄层无水碳酸钠的铂坩埚中，加无水碳酸钠4～5g，搅拌均匀后再加盖一薄层无水碳酸钠。盖上坩埚盖，放入马福炉中，于950～1000℃熔融30分钟。取出坩埚，冷却至室温。将坩埚和盖放入250ml烧杯中，用50ml热的体积比为1:1盐酸浸取熔块，待熔块全部脱落后用热水和淀帛洗净坩埚和盖，以玻璃棒压碎熔块，将烧杯置于水浴上蒸发至干。以玻璃棒把盐类压碎并将烧杯放入恒温干燥箱中于105～110℃烘1小时，取出烧杯，加浓盐酸5ml，放置数分钟，加沸水50ml，搅拌使盐类溶解，以中速定量滤纸过滤，用热的2%盐酸以倾泻法洗涤烧杯2～3次，将沉淀全部移到滤纸上，以淀帛及2%盐酸洗净烧杯并继续洗沉淀5～6次，最后用热水洗至无氯离子。

将上述滤液按前步骤再次蒸干、溶解、过滤、洗涤，滤液以300ml烧杯承接。

将两张附有硅酸的滤纸置于同上铂坩埚中，低温灰化后放入马福炉中于1000～1100℃灼

烧40分钟，取出放入干燥器中冷却至室温，称重，再灼烧至恒重。于称至恒重的铂坩埚中加入体积比为1:1的硫酸8～10滴，40%氢氟酸6～7ml，加热蒸发至冒白烟，同上步骤再以硫酸、氢氟酸处理一次，直至白烟冒尽。将坩埚放入马福炉中，自低温升至1000℃，灼烧15分钟，取出放入干燥器中冷至室温，称重，并灼烧至恒重。

处理后的残渣加适量焦硫酸钾于750℃熔融，熔块经浸取后与前滤液合并移入200ml容量瓶，稀释至刻度，摇匀。此溶液供测定其它组分用。

c．结果的表示和计算

$$SiO_2\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}146)$$

式中 m_1——氢氟酸处理前沉淀和坩埚的质量，g。

m_2——氢氟酸处理后坩埚的质量，g。

m——试样质量，g。

（2）氟硅酸钾容量法

a．原理 用氢氧化钠将试样熔融分解。使硅的化合物转化为硅酸钠，以盐酸溶解，使之生成硅酸，用氯化钾在加热的条件下溶解硅酸，生成硅氟酸钾沉淀，以沸水水解，酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。主要反应式如下：

$$SiO_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_3^{-2} + 2K^{+1} + 6F^{-1} + 6H^{+1} \rightleftharpoons K_2SiF_6\downarrow + 3H_2O$$

$$K_2SiF_6 + 3H_2O \longrightarrow 2KF + H_2SiO_3 + 4HF$$

b．测定方法 称取试样0.5g（称准至0.0002g）于银坩埚中，加数滴无水乙醇使试样润湿，加4～6g氢氧化钠，加坩埚盖并将坩埚置于马福炉中，逐渐升温至600～650℃，在此温度保持10分钟，取出冷却。将坩埚擦净，连盖一同放入250ml烧杯中，以沸水浸取熔块，用热水及淀帚洗净坩埚及坩埚盖，在不断搅拌下一次加25ml浓盐酸使沉淀全部溶解，冷却至室温，将溶液移入200ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。吸取上述溶液20ml于塑料杯中，加氯化钾2～3g及浓硝酸10ml，搅拌使氯化钾溶解，溶液经流水冷却后，加10%氯化钾10ml，充分搅拌数次后静止5分钟，以快速定性滤纸过滤，以5%氯化钾溶液洗塑料杯及沉淀各3次，将沉淀连同滤纸放入原塑料杯中，加5%氯化钾-乙醇混合液10ml，酚酞指示剂10滴，以0.15mol/L氢氧化钠标准溶液边中和边将滤纸捣碎，直至溶液出现稳定的粉红色不退为止。加入经煮沸除去二氧化碳的水150ml，充分搅拌使沉淀水解完全，以$c(NaOH)=0.15mol/L$氢氧化钠标准溶液进行滴定至溶液出现稳定的微粉红色即为终点。

c．结果的表示和计算

$$SiO_2(\%) = \frac{c_B/4 \cdot V \times 0.06009 \times 10}{m} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}147)$$

式中 c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

m——试样质量，g；

0.06009——每毫摩尔二氧化硅的克数。

为防止沉淀水解。过滤，洗涤等操作应尽量缩短时间。当试样较多时，应分批进行沉淀，每一批不宜超过5～6只。

2. 三氧化二铁含量的测定

（1）比色法

a．原理　三价铁离子在pH值＝8～11时与磺基水杨酸形成黄色络合物。用分光光度计测定其吸光度。

b．三氧化二铁标准溶液　称取纯铁丝（或基准铁粉）0.0699g，用25ml体积比为1:1盐酸溶解后移入1000ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液1ml含0.1mg Fe_2O_3。

c．标准曲线的绘制　用移液管分取0、1、3、5、7、10、15ml三氧化二铁标准溶液分别置于100ml容量瓶中，以水稀释至40ml，加25%磺基水杨酸10ml，在不断摇动下逐滴加入体积比为1:1氨水至溶液出现黄色，过量2ml，以水稀释至刻度，摇匀。在72型分光光度计上于420nm波长处以5cm比色皿测定其吸光度，并绘制标准曲线。

d．试样分析　吸取二次盐酸脱水质量法测定二氧化硅之滤液或氟硅酸钾法制备液20ml于100ml容量瓶中，以水稀释至40ml，以下按标准曲线绘制之操作步骤❶进行。在72型分光光度计上测定其吸光度。

f．结果的表示和计算见式（1-2-148）：

$$三氧化二铁含量(\%)=\frac{A\times 10}{m\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}148)$$

式中　A——自标准曲线中查得的三氧化二铁质量，mg；

m——试样质量，g。

（2）络合滴定法

a．原理　三价铁离子在pH值为1.3～1.5溶液中，以磺基水杨酸为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定，溶液由紫红色转变为黄色。

b．测定方法　吸取二次盐酸脱水重量法测定二氧化硅之滤液或氟硅酸钾法制备液20ml于250ml烧杯中，加氯酸钾0.1g，将烧杯置于电炉上加热至近沸，以1:1氨水中和至pH值为6～7，加1mol/L盐酸3～4ml，搅拌使沉淀溶解，加10%磺基水杨酸2ml，以1mol/L盐酸调节溶液酸度，使pH值为1.3～1.5范围内，以0.1mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定，溶液由紫红色突变为亮黄色（铁含量较低时为无色）即为终点。

c．结果的表示和计算

$$三氧化二铁含量(\%)=\frac{T\cdot V\times 10}{m\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}149)$$

式中　T——乙二胺四乙酸二钠标准溶液对三氧化二铁的滴定度，mg/ml；

V——滴定时消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

m——试样质量，g。

3. 二氧化钛含量的测定

（1）原理　用磷酸作掩蔽剂以消除三价铁离子的干扰，以过氧化氢为显色剂，用分光光度计测定其吸光度。反应式如下：

$$TiO^{2+}+H_2O_2\longrightarrow[TiO(H_2O_2)]^{2+}$$

（2）二氧化钛标准溶液　称取于950℃灼烧过的基准二氧化钛0.25g于瓷坩埚中，以6～8g焦硫酸钾在750℃熔融20分钟，取出冷却，以100ml热的体积比为1:5硫酸浸取熔块，冷却

❶ 以氟硅酸钾法制备之溶液进行测定时，氨水加入速度宜快，显色后应在15分钟内比色完毕。

后移入250ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

准确吸取上述溶液50ml于500ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液1ml含0.1 mg TiO_2。

（3）标准曲线的绘制　用移液管分取0、1、2、3、5、7、10ml二氧化钛标准溶液分别置于100ml容量瓶中，以水稀释至50ml，加体积比为1:1硫酸10ml、1:1磷酸2ml和1:9过氧化氢5ml，以水稀释至刻度，摇匀，在分光光度计上于420nm波长处以5ml比色皿测定其吸光度，并绘制标准曲线。

（4）试样分析　吸取二次盐酸脱水质量法测定二氧化硅之滤液或氟硅酸钾法制备液20ml于100ml烧杯中，加体积比为1:1硫酸10ml于通风橱内加热蒸发至冒白烟，取下冷却，以水冲洗杯壁并稀释至40ml，用定性滤纸过滤，以水洗烧杯3次，洗沉淀5～6次，滤液以100ml容量瓶承接，加体积比为1:1磷酸2ml、1:9过氧化氢5ml，以水稀释至刻度，摇匀。在分光光度计上于420nm波长处，以5cm比色皿测定其吸光度。

（5）结果的表示和计算　二氧化钛的百分含量见式（1-2-150）：

$$二氧化钛含量(\%)=\frac{A\times 10}{m\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}150)$$

式中　A——自标准曲线查得的二氧化钛的质量，mg；

m——试样质量，g。

注：冒白烟后如无沉淀析出可不进行过滤。

4．三氧化二铝含量的测定

（1）原理　在试液中先加入已知量过量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液，调节pH值约为4.5，使三价铝离子与乙二胺四乙酸二钠溶液络合完全，以亚硝基红盐为指示剂，用硫酸铜标准溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液。

（2）乙酸-乙酸铵缓冲溶液　77g乙酸铵溶于500ml水中，加入58.9ml冰醋酸，以水稀释至1000ml，此溶液pH值为4.5。

（3）测定方法　吸取二次盐酸脱水质量法测定二氧化硅之滤液或氟硅酸钾法制备液20ml于250ml烧杯中，准确加入0.035mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液20ml和pH值为4.5的缓冲溶液20ml，以水稀释至100ml，取小块滤纸压于玻璃棒与杯底接触处，加热煮沸3分钟，取下冷却至室温，加0.2%亚硝基红盐2ml，以0.035mol/L硫酸铜标准溶液进行滴定，溶液由黄色经翠绿突变为草绿色为终点。此法测得结果为铁、铝、钛含量。

如以铁、铝连续测定法进行三氧化二铝的测定，则向以络合滴定法测定过三氧化二铁的溶液中加入0.035mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液20ml和pH值为4.5缓冲溶液20ml，以下均同上述操作步骤进行。此法测得结果为铝、钛合量。

（4）结果的表示和计算　三氧化二铝的百分含量见式（1-2-151）：

$$三氧化二铝含量(\%)=\frac{(20-V\cdot K)\cdot T\times 10}{m\times 1000}\times 100-二氧化钛含量(\%)\times 0.6381-三氧化二铁含量(\%)\times 0.6384 \qquad (1\text{-}2\text{-}151)$$

式中　V——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积，ml；

K——1ml硫酸铜标准溶液相当于乙二胺四乙酸二钠标准溶液的毫升数；

T——乙二胺四乙酸二钠标准溶液对三氧化二铝的滴定度，mg/ml；

m——试样质量，g；

0.6381——二氧化钛换算成三氧化二铝的换算因数；

0.6384——三氧化二铁换算成三氧化二铝的换算因数。

5. 氧化锰含量的测定

（1）原理　用磷酸隐蔽三价铁离子，以高碘酸钾为氧化剂，使二价锰氧化为紫红色的高锰酸根。用分光光度计测定其吸光度。反应式如下：

$$5IO_4^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

（2）氧化锰标准溶液　称取电解金属锰0.3873g溶于100ml 13%硫酸中，冷至室温，移入1000ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。

准确吸取上述溶液50ml于500ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液1ml含0.05mg氧化锰。

（3）标准曲线的绘制　用移液管分取氧化锰标准溶液0、1、2、3、…、8ml分别置于150ml烧杯中，加体积比为1:1硫酸10ml及体积比为1:1磷酸10ml，以水稀释至80ml，加高碘酸钾0.5g，煮沸3分钟并保温10分钟，取下冷至室温，移入100ml容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。在分光光度计上于520nm波长处以5cm比色槽测定吸光度并绘制标准曲线。

（4）试样分析　吸取二次盐酸脱水质量法测定二氧化硅之滤液或氟硅酸钾法制备液20ml于100ml烧杯中，加体积比为1:1硫酸10ml，于通风橱内加热蒸发至冒白烟，取下冷却，以水冲洗杯壁并稀释至40ml，以定性滤纸过滤，以水冲洗烧杯3次，洗沉淀5～6次，滤液以150ml烧杯承接。加体积比为1:1磷酸10ml及高碘酸钾0.5g，以下按标准曲线绘制步骤进行。

（5）结果的表示和计算　氧化锰的百分含量见式（1-2-152）：

$$氧化锰含量(\%) = \frac{A \times 10}{m \times 1000} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}152)$$

式中　A——自标准曲线中查得的氧化锰的质量，mg；

m——试样质量，g。

注：冒白烟后如无沉淀析出可不进行过滤。

（二）碳酸钙分析方法

碳酸钙在橡胶工业中作为白色补强剂和白色填充剂，其补强性能随粒子大小而异，粒径在1μm以下补强作用较高，在胶料中易分散，且不影响硫化。

1. 碳酸钙含量的测定

（1）原理　在pH值>12的介质中，用三乙醇胺掩蔽少量铁、铝、锰等离子，以钙指示剂为指示剂，以乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定钙离子。过量的乙二胺四乙酸二钠夺取已与指示剂络合的钙离子，而游离出指示剂，根据颜色的变化判断反应的终点。

（2）测定方法　称取0.6g在105～110℃下烘至恒重的试样，称准至0.0002g，置于250ml烧杯中，用少量水润湿，盖上表面皿，滴加6mol/L盐酸溶液至全部溶解，加50ml水，全部移入250ml容量瓶中，加水至刻度，摇匀。准确移取25ml，置于250ml锥形瓶中，加5ml 30%三乙醇胺溶液，25ml水，5ml 10%氢氧化钠溶液和少量钙指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至溶液由红色变为纯蓝色，同时做一空白试验。

（3）结果的表示和计算　碳酸钙的百分含量见式（1-2-153）：

$$碳酸钙的含量(\%) = \frac{c_B \cdot (V - V_0) \times 0.1001 \times 10}{m} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}153)$$

式中 V——滴定试样消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液体积，ml；

V_0——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液体积，ml；

c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.1001——每毫摩尔碳酸的克数。

2. 铁含量的测定

（1）原理 用抗坏血酸将试液中的三价铁离子还原成二价铁离子，在pH值为4.5条件下，二价铁离子可与1,10-菲啰啉生成橙红色络合物。在最大吸收波长（510nm）下，用分光光度计测量其吸光度。

（2）铁标准溶液 1ml含0.01mg铁。

（3）标准曲线的绘制 在一系列100ml容量瓶中，分别加入不同量的铁标准溶液（含0～0.3mg铁），各加入40ml水和10滴0.1%五甲氧基红指示剂，如果溶液呈无色，则各滴加1mol/L硝酸溶液至浅紫色出现（pH值≈2），如果溶液呈紫色，则滴加10%氨水至无色，再滴加1mol/L硝酸溶液至浅紫色。各加5ml 2%抗坏血酸溶液，10ml乙酸-乙酸钠缓冲溶液和5ml 0.2% 1,10-菲啰啉溶液，加水至刻度，摇匀。

在波长为510nm处，用1cm比色皿，以试剂空白为对照，将分光光度计的吸光度调整到零，测其吸光度。

以含铁量为横座标，对应的吸光度为纵座标，绘制标准曲线。

（4）试样溶液的制备 称取15g（称准至0.01g）试样置于高型烧杯中，加20ml水润湿，盖上表面皿，缓缓加入50ml 7mol/L硝酸溶液，加热至沸。用中速滤纸过滤，滤液和洗液一并收集于250ml容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

（5）测定方法 准确移取5ml（或10ml）上述制备液，置于100ml烧杯中，加40ml水和10滴0.1%五甲氧基红指示剂，滴加10%氨水至紫色刚刚消失，再滴加1mol/L硝酸溶液至紫色出现（pH值≈2），加5ml 2%抗坏血酸溶液，10ml乙酸-乙酸钠缓冲溶液和5ml 0.2% 1,10-菲啰啉溶液。定量地移入100ml容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

在波长为510nm处，用1cm比色皿，以试剂为对照将分光光度计的吸光度调整为零，测量试样溶液的吸光度。

根据测得的吸光度，由标准曲线上查出试样溶液中所含铁量。

（6）结果的表示和计算 铁的百分含量见式（1-2-154）：

$$\mathrm{Fe}(\%)=\frac{0.1m_1}{m} \qquad (1\text{-}2\text{-}154)$$

式中 m_1——由标准曲线上查得的试样中含铁量，mg；

m——准确移取试液中所含试样质量，g。

3. 锰含量的测定

（1）原理 用磷的掩蔽三价铁离子，以高碘酸钾为氧化剂，使二价锰氧化为红紫色的高锰酸根，用分光光度计测其吸光度。反应式如下：

$$5IO_4^{-1}+2Mn^{+2}+3H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^{-1}+5IO_3^{-1}+6H^{+1}$$

（2）锰标准溶液 1ml含0.01mg锰。

（3）标准曲线的绘制 取一系列250ml烧杯，依次加入不同体积（0～25ml）的锰标准溶液（含锰0～0.25mg），分别依次加入25ml水，10ml磷酸和0.5g高碘酸钾，加热煮沸

至高锰酸钾的紫红色出现再微沸5分钟。冷却后全部移入100ml容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

在波长为525nm处用3cm比色皿，以试剂空白为对照，将分光光度计的吸光度调至零，测其吸光度。

以锰含量为横座标，对应的吸光度为纵座标，绘制标准曲线。

（4）测定方法　准确移取100ml（或50ml）测铁含量时的制备液，置于250ml烧杯中，加10ml磷酸和0.5g高碘酸钾，加热煮沸至高锰酸钾的紫红色出现再微沸5分钟。冷却后全部移入100ml容量瓶中，加水至刻度，摇匀。

在525nm波长处用3cm比色皿，以试剂空白为对照，将分光光度计的吸光度调至零，测其吸光度。

根据测量的吸光度，由标准曲线上查出相应的含锰量。

（5）结果的表示和计算　锰的百分含量见式（1-2-155）

$$锰(\%)=\frac{0.1m_1}{m} \qquad (1\text{-}2\text{-}155)$$

式中　m_1——由标准曲线上查得的试液中含锰量，mg；

m——准确移取试液中所含试样质量，g。

4．重质碳酸钙相对密度测定

（1）测定方法　取干燥的比重瓶进行称量（m_1）。将约5g试样装入比重瓶中称量（m_2）。再装入水-乙醇混合液（根据需要配制）至比重瓶容积的2/3左右，振荡使试样全部润湿，并除去附着于试样表面的气泡，静置澄清后，加混合液充满比重瓶，并浸入20℃的恒温水浴中至比重瓶温度达到20℃，并保持30min不变后，取出塞上瓶塞，擦去溢出的混合液，迅速将比重瓶擦干称量（m_3）。将比重瓶内的试样及混合液倒出，洗净后再用混合液冲洗数次，然后将比重瓶装满混合液，于20℃恒温水浴中恒温后，按上述操作称量（m_4）。再以水代替混合液按上述操作称量（m_5）。

（2）结果的表示和计算　重质碳酸钙的相对密度见式（1-2-156）：

$$[D_4^{20}]_{碳酸钙}=\frac{(m_2-m_1)[D_4^{20}]_{混合液}}{m_4+m_2-m_1-m_3} \qquad (1\text{-}2\text{-}156)$$

式中　$[D_4^{20}]_{碳酸钙}$——重质碳酸钙相对密度；

$[D_4^{20}]_{混合液}$——混合液相对密度，$[D_4^{20}]_{混合液}=\frac{(m_4-m_1)\times 0.9982}{m_5-m_1}$；

m_1——比重瓶质量，g；

m_2——比重瓶和试样质量，g；

m_3——比重瓶、试样和混合液质量，g；

m_4——比重瓶和混合液质量，g；

m_5——比重瓶和水质量，g；

0.9982——将D_{20}^{20}换算为$[D_4^{20}]_{碳酸钙}$之系数。

5．轻质碳酸钙沉降体积的测定

沉降体积的大小反映碳酸钙的粒子大小，粒子越小沉降体积越大。碳酸钙粒子的大小直接影响它的补强性能。

（1）测定方法　称取10g（称准至0.01g）试样置于盛有50ml水的带磨口塞的刻度

量筒中，待试样被水浸透后加水至100ml，上下振动3分钟（100～120次/min），在室温下静置3小时，记录沉降物所占的容积（ml）。

（2）结果的表示和计算　轻质碳酸钙的沉降体积见式（1-2-157）

$$沉降体积(V/m)=\frac{V}{m} \qquad (1\text{-}2\text{-}157)$$

式中　V——试样体积，ml；

m——试样质量，g。

6．活性碳酸钙中硬脂酸含量的测定

（1）抽提法　称取10g试样（称准至0.1g）于300ml烧杯中，加入100ml6mol/L盐酸，煮沸溶解完全，用经氯仿抽提过的滤纸过滤，用冷水洗涤至无氯离子。滤纸和不溶物于50℃恒温烘箱中烘干，将滤纸包好，以脂肪抽提器用氯仿抽提2小时。然后回收氯仿，擦净抽提瓶外壁，在70±2℃的恒温烘箱中烘至恒重。

硬脂酸的百分含量见式（1-2-158）：

$$硬脂酸(\%)=\frac{m_2-m_1}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}158)$$

式中　m_1——抽提瓶质量，g；

m_2——抽提瓶和硬质酸质量，g；

m——试样质量，g。

（2）容量法

a．原理　用盐酸溶解试样，将碳酸钙与硬脂酸分离，然后将硬脂酸溶于乙醇中，以酚酞为指示剂用碱滴定。

b．测定方法　称取10g（称准至0.1g）试样于300ml三角瓶中，加100ml6mol/L盐酸，加热煮沸，待碳酸钙完全溶解，稍冷（温度控制在80℃左右），全部转移到250ml分液漏斗中。冷却后将溶液弃去，用热水洗硬脂酸数次，直至洗涤的水呈中性为止。然后用少量乙醇溶解硬脂酸，并转移到250ml三角瓶中（乙醇用量包括溶解硬脂酸及净分液漏斗在内以100ml以下为宜）。将乙醇溶液加热到70℃左右，加1%酚酞指示剂5滴，以$c(NaOH)=0.1mol/L$氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。同时做一空白试验。

c．硬脂酸的百分含量　见式（1-2-159）：

$$硬脂酸的含量(\%)=\frac{(V-V_0)\cdot c_B\times 0.2845}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}159)$$

式中　V——滴定硬脂酸消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_0——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.2845——每毫摩尔硬脂酸的克数。

（三）轻质碳酸镁分析方法

1．比容的测定

（1）测定方法　称取2份（或4份）通过24孔/cm筛的试样1g（称准至0.01g），分装于2只（或4只）试管中，在离心机中离心沉降1分钟（从达到1000r/min算起），读取试样体积。

（2）比容的计算　见式（1-2-160）：

$$比容(ml/g)=\frac{V}{m} \qquad (1\text{-}2\text{-}160)$$

式中　V——试样体积，ml；

m——试样质量，g。

2. 氧化钙含量的测定

（1）原理　在pH值为12～13的溶液中，二价钙离子与钙羧酸指示剂形成白色络合物，滴加乙二胺四乙酸二钠时，钙离子逐步被络合，当达到反应终点时，已与指示剂络合的钙离子被乙二胺四乙酸二钠夺出，释放出指示剂，而引起颜色的变化。

（2）测定方法　称取试样2.5g（称准至0.0002g）于烧杯中，加少量水润湿，缓慢加入6mol/L盐酸15ml使之溶解，煮沸3～5分钟，冷却后转移到250ml容量瓶中，用水稀释至刻度。准确吸取上述溶液50ml共2份，分别置于250ml烧杯中，各加50ml水，0.5g甘露醇。在一份中滴加15%氢氧化钾溶液（约10ml）调至溶液的pH值在12以上（以pH试纸检查），加钙羧酸指示剂0.1g，在不断搅拌下用0.01mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴至红色变为纯蓝色。记下耗用的毫升数（不作计算用）。在另一份中先加入0.01mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液若干毫升（较前面耗用量少0.5ml），然后同样滴加15%氢氧化钾溶液（约10ml）调至溶液的pH值在12以上（以pH试纸检查），加钙羧酸指示剂少许，在不断搅拌下继续用0.01mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至紫红色变为纯蓝色，记下耗用的毫升数（作为计算用）。

（3）结果的表示和计算　氧化钙的百分含量见式（1-2-161）：

$$氧化钙的含量(\%)=\frac{V_1\cdot c_B\times 0.05608}{m\times\frac{50}{250}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}161)$$

式中　V_1——滴定耗用乙二胺四乙酸二钠标准溶液体积，ml；

c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.05608——每毫摩尔氧化钙的克数。

3. 氧化镁含量的测定

（1）原理　用氨缓冲溶液调节溶液使pH值为10，二价镁离子与铬黑T形成红色络合物，滴加乙二胺四乙酸二钠时，镁离子逐步被络合，当达到反应终点时，已与指示剂络合的镁离子被乙二胺四乙酸二钠夺出，释放出指示剂，而引起颜色的变化。

（1）测定方法　准确吸取测氧化钙之制备液5ml于250ml三角瓶中，加80ml水，10ml氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液，铬黑T指示剂3～5滴，在急剧振动下用0.02mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至紫红色变为纯蓝色。

（3）结果的表示和计算　氧化镁的百分含量见式（1-2-162）：

$$氧化镁的含量(\%)=\frac{(V_2-V_1/20)\cdot c_B\times 0.04032}{m\times\frac{5}{250}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}162)$$

式中　V_2——滴定耗用0.02mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液体积，ml；

V_1——滴定钙时消耗0.01mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液体积，ml；

c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.04032——每毫摩尔氧化镁的克数。

（四）硫酸钡分析方法

pH值的测定如下。

（1）测定方法　称取5g（称准至0.01g）试样，置于250ml带塞的锥形瓶中，加100ml水，加塞激烈摇荡2分钟。用慢速滤纸过滤，弃去最初20ml滤液，然后收集滤液于100ml烧杯中，在电磁搅拌器搅拌下用预先经pH值为7.4的缓冲溶液校正过的酸度计测定pH值。

（2）结果的表示和计算　酸度计读数即表示试样的pH值。

（五）氢氧化铝分析方法

1．三氧化二铝含量测定

（1）原理　在试液中先加入已知量过量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液，用乙酸-乙酸钠缓冲溶液调至pH值为5.5，使三价铝离子与乙二胺四乙酸二钠络合完全，以二甲苯酚橙为指示剂，用铅盐标准溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠标准溶液。

（2）测定方法　称取0.5g（称取至0.0002g）试样子烧杯中，加10ml盐酸、10ml水，煮沸10分钟，使溶液冷却停放后过滤，滤液置250ml容量瓶中，滤器用水洗净并入同一容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。准确吸取50ml此溶液，加氨水中和，析出白色沉淀，再滴加盐酸至沉淀恰好溶解为止。加pH值为5.5的乙酸-乙酸钠缓冲溶液10ml及0.05mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液50ml，煮沸10分钟后冷却。加相当于溶液总体积1/2的乙醇和二苯酚橙指示剂数滴，用0.05mol/L铅盐标准溶液滴定至由黄色变为酒红色。

（3）结果的表示和计算　三氧化二铝的百分含量见式（1-2-163）：

$$三氧化二铝的含量(\%)=\frac{T\cdot(V_1-V_2K)}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}163)$$

式中　T——1ml乙二胺四乙酸二钠标准溶液相当于三氧化二铝的质量，g；

V_1——加入乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

V_2——滴定时消耗铅盐标准溶液的体积，ml；

K——铅盐标准溶液滴定乙二胺四乙酸二钠标准溶液时的比值〔乙二胺四乙酸二钠(ml)/铅盐溶液(ml)〕；

m——试样质量，g。

2．二氧化硅含量的测定

（1）原理　试样用盐酸溶解，使之生成硅酸，经脱水、灼烧生成二氧化硅。

（2）测定方法　称取试样0.5g（称准至0.0002g）于100ml烧杯中，加0.5g氯化铵，拌匀后加8ml浓盐酸，置于电炉上加热至试样溶解，在水浴中保温30分钟，用定量滤纸过滤，然后用热的稀盐酸（2:98）洗涤5～6次，用热水洗至无氯离子（滤液贮于300ml烧杯中待测三氧化二铁）。将滤纸及沉淀放入已恒重的瓷坩埚中，于电炉上炭化后，移到900℃马福炉中灼烧，称重，直至恒重。

（3）结果的表示和计算　二氧化硅的百分含量见式（1-2-164）：

$$二氧化硅的含量(\%)=\frac{m_2-m_1}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}164)$$

式中　m_1——坩埚质量，g；

m_2——坩埚和沉淀物质量，g；

m——试样质量，g。

3. 三氧化二铁含量的测定

（1）原理　试样用盐酸加热分解，在热的浓盐酸溶液中，用氯化亚锡将三价铁离子还原为二价铁离子，过量的氯化亚锡用氯化高汞氧化，在硫酸-磷酸混合酸介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁离子。主要反应式如下：

$$SnCl_2 + Fe^{+3} \longrightarrow SnCl_4 + Fe^{+2}$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6Fe^{+2} + 14H^{+1} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O$$

（2）测定方法　将分离二氧化硅后的滤液在250ml容量瓶中用水稀释至刻度，混合均匀后，用移液管吸取50ml于250ml烧杯中，加3ml浓盐酸，加热至沸腾，在摇荡情况下徐徐滴加0.5mol/L氯化亚锡至溶液变成无色，再过量1～2滴，用流水迅速冷却，然后一次注入3ml5%氯化汞溶液搅拌放置2～3分钟，再加10ml硫酸-磷酸混合酸及1滴二苯胺磺酸钠指示剂，用0.1mol/L重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈紫色，30秒不消失即为终点。

（3）結果的表示和计算　三氧化二铁的百分含量见式（1-2-165）：

$$Fe_2O_3(\%) = \frac{V \cdot c_B/2 \times 0.1597 \times 5}{m} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}165)$$

式中　V——滴定试样消耗重铬酸钾标准溶液的体积，ml；

c_B——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.1597——每毫摩尔三氧化二铁之克数。

4. 硫酸盐含量的测定

（1）原理　试样用盐酸溶解，以氨水中和后加氯化钡溶液，使之生成硫酸钡沉淀。灼烧，称量。

（2）测定方法　称取试样0.5g（称准至0.0002g）于250ml烧杯中，加10ml体积比为1:1盐酸，加热溶解，冷却后移入250ml容量瓶中用水稀释至刻度，摇匀。吸取50ml于250ml烧杯中，加2滴甲基红指示剂，用氨水中和溶液呈黄色，加热除去过量的氨水趁热过滤。用热水洗涤3～4次。将滤液加热，在不断搅拌下加10ml 10%氯化钡溶液，在低温下保温10分钟，然后在室温静置3小时再进行过滤、洗涤，将沉淀和滤纸一并移入已恒重的瓷坩埚中，放在电炉上加热使滤纸完全灰化，再于900℃马福炉中灼烧1小时，取出置于干燥器中冷却至室温（约30分钟）称量。

（3）結果的表示和计算　硫酸盐的百分含量见式（1-2-166）：

$$SO_4^{-2}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}166)$$

式中　m_1——坩埚质量，g；

m_2——坩埚和沉淀物质量，g；

m——试样质量，g。

（六）滑石粉分析方法

1. 酸不溶物的测定

（1）测定方法　称取约0.5g（称准至0.0002g）试样于100ml烧杯中，加10滴乙醇润

湿试样。加入30ml 40%盐酸，摇动，盖上表面皿，于电热板或带石棉网的电炉上加热微沸30分钟（在此时间应摇动烧杯2～3次）。取下，用致密定量滤纸过滤，用热盐酸（体积比为5:95）洗涤烧杯与残渣4～5次，用小块滤纸擦净烧杯，然后用热水洗涤滤纸及残渣10～12次。将滤纸与残渣一并移入已恒重的瓷坩埚中，灰化后在950～1000℃高温炉内灼烧1小时，取出坩埚，置于干燥室中冷至室温，称量。如此反复灼烧，直至恒重。

（2）结果的表示和计算　酸不溶物的百分含量见式（1-2-167）：

$$酸不溶物(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}167)$$

式中　m_1——灼烧后不溶物及坩埚的质量，g；

m_2——坩埚质量，g；

m——试样质量，g。

2．烧失量的测定

（1）测定方法　称取约1g（称准至0.0002g）试样，置于已灼烧恒重的瓷坩埚中，将盖斜置于坩埚上，放在高温炉内从低温开始逐渐升高温度，在950～1000℃下灼烧1小时，取出坩埚，置于干燥器中冷至室温，称量。如此反复灼烧，直至恒重。

（2）结果的表示和计算　烧失量的百分含量见式（1-2-168）：

$$烧失量(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}168)$$

式中　m_1——灼烧前试样及坩埚的质量，g；

m_2——灼烧后试样及坩埚的质量，g；

m——试样质量，g。

3．酸溶性铁的测定

（1）邻菲罗啉比色法（Fe_2O_3含量<0.5%）

a．原理　用盐酸溶解试样，加乙酸-乙酸铵缓冲溶液调节pH值，再加盐酸羟胺和邻菲罗啉溶液处理、显色，生成红色铁络合物，用分光光度计测定其吸光度。反应式如下：

b．氧化铁标准溶液　称取0.1000g氧化铁（优级纯，预先在105～110℃干燥1小时，置于干燥器中冷至室温）置于250ml烧杯中，加入25ml体积比为1:1盐酸，加热溶解，冷却，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液1ml含氧化铁100μg。

吸取该溶液10ml于100ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该氧化铁标准溶液1ml含氧化铁10μg。

c．标准曲线的绘制　准确吸取1ml含氧化铁10μg的标准溶液0.0、1.0、2.0、3.0……（相当于0.0、10.0、20.0、30.0……80.0μg氧化铁）分别放入50ml容量瓶中，加入4ml 10%盐酸羟胺溶液，摇动片刻，用水稀释至30ml左右，滴加1mol/L氢氧化钠溶液至溶液呈中性，加入10ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液和4ml 0.3%邻菲罗啉溶液，用水稀释至刻度，摇匀。放置1小时，于分光光度计上用3cm厚比色杯，以水作参比溶液，在波长510nm处测定诸比色溶

液的吸光度。然后按测得的吸光度与比色溶液氧化铁含量的关系，绘制标准曲线。

d．测定方法　称取试样约1g（称准至0.0001g）于100ml烧杯中，加10滴乙醇润湿试样，加30ml 40%盐酸溶液，摇匀，盖上表面皿，于电热板式带石棉网的电炉上加热微沸30分钟（此期间应摇动烧杯2～3次，并不断补充蒸失的水）。取下，加热水100ml，搅拌，用致密滤纸过滤于250ml容量瓶中，先用热盐酸（体积比为5:95）洗涤烧杯与残渣4～5次，后用热水洗涤滤纸及残渣10～12次，冷至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

用移液管吸取上述溶液（也可用测定酸不溶物时的滤液）5ml（视溶液中铁量而定）放入50ml容量瓶中，加4ml 10%盐酸羟胺溶液，摇匀片刻，用水稀释至30ml左右，滴加1mol/L氢氧化钠溶液至溶液呈中性，加入10ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液和4ml 0.3%邻菲罗啉溶液，用水稀释至刻度，摇匀。放置1小时，于分光光度计上用3cm厚比色杯，以水作参比溶液在波长510nm处测定其吸光度。

e．结果的表示和计算　酸溶性铁（以Fe_2O_3计）的百分含量见式（1-2-169）：

$$Fe_2O_3(\%)=\frac{c_B\times 50}{m\times 10^6}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}169)$$

式中　c_B——由标准曲线上查得的三氧化二铁的质量，μg；

50——全部试液与所分取试液的体积比，即250/5。当分取试液的体积比有变化时，该换算系数应随之变更；

m——试样质量，g；

10^6——换算系数。

（2）络合滴定法（Fe_2O_3含量>0.5%）

a．原理　在pH值=2左右的溶液中，用EDTA滴定Fe^{3+}时，用磺基水杨酸作指示剂，终点由红紫色变为FeY的淡黄色。

b．测定方法　用移液管吸取（1）之试液50ml（或分取酸不溶物滤液）于300ml烧杯中，加8～10滴浓硝酸，加热微沸数分钟，取下，用水稀释至约100ml，用氢氧化铵调溶液pH值为2左右，将溶液加热至70℃，加10滴10%磺基水杨酸钠指示剂溶液，以0.02mol/L EDTA标准溶液缓缓滴定至溶液变为淡黄色或无色（终点时溶液温度应在60℃左右）。

c．结果的表示和计算　酸溶性铁（Fe_2O_3）的百分含量见式（1-2-170）：

$$Fe_2O_3(\%)=\frac{T_{Fe_2O_3}\cdot V\times 5}{m\times 1000}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}170)$$

式中　$T_{Fe_2O_3}$——每毫升EDTA标准溶液相当于三氧化二铁的量，mg/ml；

V——滴定时消耗EDTA标准溶液的体积，ml；

5——全部试液与所分取试液的体积比；

m——试样质量，g。

4．磁铁吸出物的测定

（1）试验步骤　称取试样100g（称准至0.1g），在纸上铺成一薄层（约1cm厚）。将磁铁在试样中移动，使之与试样充分接触约10分钟，用毛刷将磁铁吸出物刷至白纸上。继续将磁铁在试样中移动，使之与试样充分接触5分钟，用毛刷将磁铁吸出物刷至上述白纸上。反复操作，至磁铁在试样中移动3分钟，磁铁上无磁铁吸出物为止。将白纸上的所有磁铁吸出物全部吸在磁铁上，置磁铁于乙醇中轻轻晃动1～2分钟（除去粘附的滑石粉）。待磁铁上的乙醇挥发后，用干净毛刷把磁铁吸出物刷至另一张白纸上，然后再移至已预先在105～

110℃烘至恒重的表面皿上。将表面皿和磁铁吸出物于105～110℃的烘箱中烘1小时，取出，在干燥器中冷至室温（约20分钟），于分析天平上称其质量。反复烘、冷却、称量，直至恒重（两次质量之差应小于0.0004g）。

（2）结果的表示和计算　磁铁吸出物的百分含量见式（1-2-171）：

$$磁铁吸出物(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}171)$$

式中　m_1——表面皿和磁铁吸出物的质量，g；

m_2——表面皿质量，g；

m——试样质量，g。

5．水分的测定

（1）试样　送至试验室的由大样缩分后的样品，粉料应不少于200g，碎渣应不少于300g，并迅速装入具有磨口塞的玻璃瓶中或双层塑料袋内，密封。

（2）称样　称取试样时，应将天平内的干燥剂取出，待称量完毕后，再放入。

（3）测定方法　称取试样2～3g（称准至0.0001g）于预先恒重的称量瓶中，并使试样在瓶底面上均匀铺开。将盛有试样的称量瓶放入烘箱中，取下称量瓶盖，于105～110℃烘1.5～2小时。盖上称量瓶盖，取出，置干燥器中冷至室温，称量。再烘30分钟，冷却，称量，直至恒重（两次质量之差不大于0.0004g）。

（4）结果的表示和计算　水分的百分含量见式（1-2-172）：

$$水分(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}172)$$

式中　m_1——试样和称量瓶烘前质量，g；

m_2——试样和称量瓶烘后质量，g；

m——试样质量，g。

6．细度的测定

（1）湿筛法　称取试样约20g（称准至0.01g），放入按产品标准规定目数的样品筛内。轻轻摇动样品筛，使试样在筛网上均匀地铺开。加适量乙醇将试样润湿，开启水流并控制水压为5kPa（0.05kgf/cm²），使试样全部润湿（不准滑石粉飞出筛外）。再控制水压为20kPa（0.2kgf/cm²），仔细冲洗试样，直至样品筛中试样不再通过筛孔为止（通过筛的水液应为无滑石细粉的澄清水液）。以蒸馏水洗瓶的细水流将样品筛中的筛余物全部转移至预先恒重的瓷坩埚中，置瓷坩埚于低温电炉上缓慢蒸发至干（不准有水液溅出）。将瓷坩埚于烘箱中，在105～110℃下烘30～40分钟，取出，于干燥器中冷至室温，称量坩埚和筛余物的质量。

（2）干筛法　称取试样约10g（称准至0.01g），放入按产品标准规定目数的样品筛内，轻轻摇动样品筛，使试样在筛网上均匀地铺开，盖上筛盖。将样品筛置于干净、平整、光滑的硬质木板（或厚玻璃板）上。以两手分持样品筛相对两边的上端，使筛底平面距板面约3cm，按顺时针方向转动样品筛并让其自然下落，使样品筛下端边缘轻轻碰击板面。反复操作，筛至在2分钟之内板面上无筛下物为止。取下筛盖，用毛刷（不可掉毛）将筛余物移至已知质量的表面皿中，称量。

（3）结果的表示和计算　筛余物的百分含量见式（1-2-173）：

$$筛余物(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}173)$$

式中 m_1——瓷坩埚（或表面皿）及筛余物质量，g；

m_2——瓷坩埚（或表面皿）质量，g；

m——试样质量，g。

（七）云母粉分析方法

云母粉的主要成分为铝及碱金属不定形的硅酸盐。在橡胶工业中主要作耐热、耐酸碱及绝缘制品的填充剂，也可作为隔离剂。

1．水分的测定

（1）测定方法　称取试样约1g（称准至0.0001g），于已恒重的ϕ45×40mm称量瓶中，放在105～110℃的烘箱中，打开称量瓶盖，烘2小时，取出，放入干燥器内冷至室温，称量。

（2）结果的表示和计算　水分的百分含量见式（1-2-174）：

$$水分(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}174)$$

式中 m_1——烘干前试样和称量瓶质量，g；

m_2——烘干后试样和称量瓶质量，g；

m——试样质量，g。

2．筛余物的测定

（1）测定方法　称取10g（称准至0.01g）试样，一次（或分数次）放入120目筛子中，用水润湿后，一边振动筛子，一边用自来水轻轻地冲洗至试样不再通过时，用毛刷在筛子上轻轻刷，再用水在筛子上冲洗毛刷，使冲洗水通过筛子直到流出的水中不含试样，最后用95%乙醇冲洗筛子。将筛子连同筛余物一并置于烘箱中，在105～110℃下烘干。将筛余物全部移入已恒重的表面皿中，再烘至恒重。

（2）结果的表示和计算　筛余物的百分含量见式（1-2-175）：

$$筛余物(\%)=\frac{m_1}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}175)$$

式中 m_1——筛余物质量，g；

m——试样质量，g。

3．pH值的测定

（1）测定方法　称取试样5g（称准至0.01g），置于250ml带塞的锥形瓶中，加100ml蒸馏水（pH值为6.0～7.0），加塞激烈摇荡2分钟，用慢速滤纸过滤，弃去最初20ml滤液，然后收集滤液于100ml烧杯中，在电磁搅拌器搅动下用预先经标准缓冲溶液（pH值=7.4）校正过的酸度计（附有电磁搅拌器）测定pH值。

（2）结果的表示和计算　酸度计读数即表示试样的pH值。

（八）硬质胶粉分析方法

1．加热减量的测定

（1）测定方法　称取试样1g（称准至0.0001g），于已恒重的ϕ45×40mm称量瓶中，放入105～110℃烘箱中，打开称量瓶盖，烘2小时，取出，放入干燥器内冷至室温，称量。

（2）结果的表示和计算　水分的百分含量见式（1-2-176）：

$$水分(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}176)$$

式中 m_1——烘干前试样和称量瓶质量，g；

m_2——烘干后试样和称量瓶质量，g；

m——试样质量，g。

2. 灰分的测定

（1）测定方法 称取试样2g（称准至0.0002g），置于已恒重的坩埚中，于电炉上在不使试料着火的情况下炭化完全。然后将坩埚放在800～900℃的高温炉中灼烧2小时，取出坩埚，稍冷后，移入干燥器中冷至室温（约30分钟），称量。再灼烧，称量，直至恒重。

（2）结果的表示和计算 灰分的百分含量见式（1-2-177）：

$$灰分(\%)=\frac{m_1-m_2}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}177)$$

式中 m_1——灰分和坩埚质量，g；

m_2——坩埚质量，g；

m——试样质量，g。

3. 筛余物的测定

（1）测定方法 称取试样10g（称准至0.01g），一次（或分数次）放入120目筛子中，用水润湿后，一边振动筛子，一边用自来水轻轻地冲洗至试样不再通过时，用毛刷在筛子上轻轻刷之，再用水在筛子上冲洗毛刷，使冲洗水通过筛子直到流出的水中不含试样，最后用95%乙醇冲洗筛子。将筛子连同筛余物一并置于烘箱中，在105～110℃下烘干，将筛余物全部移入已恒重的表面皿中，再烘至恒重。

（2）结果的表示和计算 筛余物的百分含量见式（1-2-178）：

$$筛余物(\%)=\frac{m_1}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}178)$$

式中 m_1——筛余物质量，g；

m——试样质量，g。

第三节 软化剂分析方法[16～21]

橡胶工业用软化剂可分为物理软化剂和化学软化剂两类，生产中常用的是物理软化剂，其品种繁多，依原料来源主要有五类，即从石油炼制或石油化工得到的石油系软化剂；从煤焦油得到的产品；从松脂得到的产品；从天然油脂或其衍生物得到的产品及合成有机化合物。对各类软化剂的质量要求应该是一种与橡胶相容性好、无毒、无味；无臭、色浅、沸点高、不易挥发、化学性质稳定，不影响硫化橡胶物理性能的理想产品。

对软化剂进行常规分析是针对产品质量而言，而进行深入的研究工作时则需要进行更多项目的测试，石油系软化剂按与硫酸反应后的产物可分类为沥青质、氮碱、第一组不饱和烃、第二组不饱烃及饱和烃5种成分。各组分间除相对密度、折射率、碘值不尽相同外，测定其化学元素组成（碳、氢、氮、硫、氧）也有明显差异。从物理性质方面分类综合评价油品时，用粘度与相对密度的测定结果计算粘度相对密度常数（VGC）值，以此常数值分类的油品，对橡胶性质的影响可见表1-2-20，分子量不同的油可以具有相同的VGC值，因此可以参照和分子量有函数关系的粘度值，用VGC-粘度作图更为准确。对具有类似组成而分子

量不同的油，其折射率和相对密度之间有一定关系，即比折光度，再以比折光度和VGC值通过三角座标，就能得到油中在芳香环、环烷环以及链烷环上的各类碳原子占全部碳原子的百分数。虽然试验较繁琐，但在科研工作及实际应用方面都有一定意义。

适用于橡胶工业的软化剂品种很多，其各类产品的标准中制定的检验项目是综合性的，仅就橡胶工业而言可视需要进行选择，参照本节中的项目进行选定。

表 1-2-20 按VGC分类的油品对橡胶性质的影响

项目	链烷类VGC 0.790～0.849	环烷类VGC 0.850～0.899	芳香类VGC 0.900以上	项目	链烷类VGC 0.790～0.849	环烷类VGC 0.850～0.899	芳香类VGC 0.900以上
加工难易	稍困难	良好	极好	拉伸强度	极好	良好	大致良好
耐污染性	极好	良好	不良	300%定伸应力	良好	良好	良好
低温特性	极好	良好	大致良好	硬度	良好	良好	良好
生热性	极低	低	稍高	配合量	少量	多量	极多量
挥发损失	无	无	无	稳定性	极好	良好	大致良好
弹性	极好	良好	大致良好	硫化速度	慢	中	快

一、软化剂通用分析方法

1. 相对密度的测定

相对密度是在给定温度下一定体积试样的质量与等体积纯水的质量的比值。依试样不同可采用以下方法测定。

（1）韦氏天平法 用以测定流动性好、粘度低的液体试样，如酯类等，具体操作按GB 1666—81“增塑剂比重（相对密度）的测定”进行试验。

（2）比重瓶法 用以测定粘稠或树脂状的试验，测定时预先将焦油比重瓶洗净烘干并称至恒重。仪器见图1-2-37。另将试样约100 g置于烧杯中，在水浴上加热使其流动均匀后备用。

将20℃的水注入比重瓶中至满，使多余的水从盖的毛细管中溢出，在20℃恒温水浴中保持1小时后取出，擦干，称重。将水倒出待瓶干燥后加入约三分之二体积的试样，称重，再向瓶内注满水，在20℃下保持1小时，称重。

试样相对密度按式（1-2-179）计算：

$$\rho_{20}=\frac{(m_3-m_1)(0.99820-0.0012)}{m_{20}-(m_4-m_3)}+0.0012 \qquad (1\text{-}2\text{-}179)$$

式中 m_1——空比重瓶质量，g；

m_3——在20℃时装有半瓶试样的比重瓶质量，g；

m_{20}——在20℃时比重瓶充满水后的质量，g；

m_4——在20℃时装有半瓶试样和水的比重瓶质量，g；

0.99820——水的20℃密度；

0.0012——在20℃大气压为101kPa（760mmHg）时的空气密度。

2. 水分测定

大多数软化剂的水分测定采用水分测定器试验方法，仪器见图1-2-38。对固体试样测定水分时以加热减量表示。测定水分的具体操作按GB 260—77“石油产品水分测定法”规定

图 1-2-37 焦油比重瓶

图 1-2-38 水分测定器

进行。

3. 加热减量测定

系指试样在规定的温度、时间和容器条件下，试样失重的百分率（包括水分或挥发分）。常用软化剂的加热减量条件见表1-2-21，测定时可参照GB 1669—81“增塑剂加热减量的测定”方法进行。

表 1-2-21 常用软化剂加热减量测定条件

试样名称	试样质量，g	加热温度，℃	加热时间，h	试样名称	试样质量，g	加热温度，℃	加热时间，h
黑、白油膏	1～3	70±2	2	橡胶沥青	6	150±2	2
松焦油	6	150±2	1.5	液体古马隆	6	105±2	1.5
煤焦油	6	125±2	1.5	酯类	6～8	125±2	2
妥尔油	6	150±2	1.5				

4. 灰分测定

称取试样2～3 g（准确至0.0002 g），放入预先灼烧恒重的瓷坩埚中，置电炉上在试样不着火情况下炭化，将坩埚移入800～850℃高温炉中灼烧2小时，取出，稍冷后放入干燥器内冷却至室温（约30分钟），称重，再灼烧至前后两次称量差在0.0006 g以内，计算灰分百分含量。

5. 闪点测定

闪点是表示某些油类、酯类软化剂当加热试样时其挥发物与空气混合后，在临近火焰时发生短逝燃烧的最低温度。大多数试样采用开口杯法进行测定，仪器如图1-2-39。具体操作按GB 267—77“石油产品闪点与燃点测定法”规定进行。

6. 滴点测定

滴点是测定凡士林、润滑脂等专用项目，其投料的配比与滴点之间存在着一定关系，以中滴点的试样对橡胶加工工艺最佳。具体操作按GB 270—80“润滑脂和固体烃滴点测定方法”规定进行。

7．软化点测定(环球法)

测定某些软化剂的软化点如古马隆等，可表明与橡胶的混合、增粘、渗透等性能，一些高软化点的产品如石油树脂能提高橡胶硬度而不影响其物理机械性能。具体操作按SY 2806—66“石油沥青软化点测定法”规定进行。仪器如图1-2-40。

图 1-2-39 开口杯闪点测定装置
1—温度计夹体；2—温度计；3—引火器；4—内坩埚；5—外坩埚；6—坩埚托；7—电炉；8—底座；9—挡风屏

图 1-2-40 软化点测定器
1—温度计；2—上承板；3—支架；4—钢球；5—环套；6—环；7—中承板；8—支承套；9—下承板；10—烧杯

8．凝固点测定

试样的分子量组成及杂质可影响凝固点，因而可鉴定试样的质量。测定仪器如图1-2-41。具体操作按QB 523—66“硬脂酸”规定方法进行。

9．苯胺点测定

石油系软化剂测定苯胺点是表示试样中链烷类饱和烃的含量，含量高则苯胺点亦高，表现与不饱和烃橡胶相容性差。不饱和油与极性油则苯胺点偏低。测定其等体积试样与苯胺混合后，能成为均一溶液时的最低温度。具体操作按GB 262—77“石油产品苯胺点测定法”规定进行。

10．水溶性酸碱测定

软化剂的水溶性酸碱反应，理想的指标应呈中性，以减少对硫化工艺的影响。具体操作按GB 259—77“石油产品水溶性酸及碱试验法”规定进行。

11．机械杂质测定

对透明的试样先行目测，若无可见杂质即为无杂质，相反则按下述方法进行试验。称取试样5～10 g，加50ml溶剂（石油系试样用溶剂汽油；松香用乙醇；沥青、古马隆、煤焦油用苯；松焦油用丙酮），在水浴上加热溶解后趁热用已恒重的100号铜丝网过滤，以溶剂洗涤2次，取下铜网在105±2℃恒温干燥箱中烘2小时，取出，在干燥器内冷却至室温，称量。计算机械杂质的百分含量。

12. 折射率测定

折射率系指光线在空气中行进的速度与在试样中行进速度的比值。试样的纯度、组成与折射率成恒定关系，用以测定试样质量。具体操作方法按GB 614—77“折射率测定法”规定进行。

13. 粘度测定

当液体受到外力作用时，在分子间发生的阻力称为粘度。粘度值的高低对橡胶的塑性和物性有一定影响，如低粘度的软化剂使橡胶具有较低的硬度和较高的弹性，随着粘度的增高其拉伸强度相应增高。橡胶软化剂通常采用恩氏粘度计法进行试验，单位以条件度表示。仪器见图1-2-42。具体操作按GB 266—77“石油产品恩氏粘度测定法”规定进行。

图 1-2-41 试验凝固点仪器装置图

1—测凝固点用温度计（1/10℃刻度）；2—0～150℃温度计；3—搅拌棒；4—软木塞；5—样品；6—试管；7—广口瓶；8—水浴；9—铅弹或重物；10—烧杯

图 1-2-42 恩氏粘度计

1—内容器；2—外容器；3—球面形底；4—木塞；5—流出孔；6—小尖钉；7—温度计插孔；8—搅拌器；9—三角支架；10—水平调节螺钉

恩氏（条件）粘度与运动粘度[cm^2/s(cSt)]的换算可从附录10查得。

14. 碘值测定

碘值表示试样中的不饱和成分，以100 g试样所能消耗碘的克数称为碘值，通常采用韦氏法进行测定。

称取试样0.5～1.5 g（准确到0.0002 g），置于250ml碘量瓶中，加10～15ml三氯甲烷（或四氯化碳），待试样溶解后，用滴定管加入25ml韦氏溶液（测定酯类增塑剂时应加三溴化合物甲醇溶液，参见GB 1676—81），塞紧瓶塞，摇匀，放置暗处静置30分钟，然后加入20ml 15%碘化钾溶液及100ml蒸馏水，用0.05mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定到淡黄色，加入淀粉指示剂2ml，再继续滴到蓝色消失，同时作一空白试验。

碘值x（碘g/100 g试样）按式（1-2-180）计算：

$$x=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.1269}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}180)$$

式中 V_1——滴定空白耗用硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样耗用硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1269——换算系数。

15. 酸值测定

以各种植物油脂及其衍生物和某些酯类用作橡胶软化剂时的测定项目。

称取试样1～3g（准确至0.001g），置于锥形瓶中，加入中性乙醇80～90ml，加热使其溶解，摇匀，滴入6～8滴酚酞指示剂，以$c(KOH)=0.1mol/L$氢氧化钾标准溶液滴定至微红色，并保持30秒不退色。

酸值x按式（1-2-181）计算：

$$x=\frac{V\cdot c_B\times 56.1}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}181)$$

式中 x——1g试样耗用氢氧化钾的质量，mg；

V——滴定试样消耗氢氧化钾标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钾标准溶浓度，mol/L；

56.1——氢氧化钾分子量；

G——试样质量，g。

16. 皂化值测定

以各种植物油脂及其衍生物和某些酯类用作橡胶化剂时的测定项目。

称取试样2g（准确到0.001g），置于250ml锥形瓶中，用移液管加入50ml氢氧化钾乙醇溶液，装上空气冷凝管，置水浴锅上，使微沸状态下1小时（勿使蒸气逸出冷凝管），取下，加入精制乙醇20ml，滴加6～8滴酚酞指示剂，趁热以$c(HCl)=0.5mol/L$盐酸标准溶液滴定至红色恰好消失为止。同时作一空白试验。

皂化值x按式（1-2-182）计算：

$$x=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 56.1}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}182)$$

式中 x——1g试样耗用氢氧化钾的质量，mg；

V_1——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

56.1——氢氧化钾分子量；

G——试样质量，g。

精制乙醇的制备：

称取硝酸银1.5～2g，溶于3ml蒸馏水中，然后倒入1000ml乙醇中，摇匀。另取氢氧化钾3g，溶于15ml热乙醇中，冷却后倒入上述溶液中，摇匀，静止澄清后移出澄清液，再进行蒸馏。

二、软化剂专用分析方法

1. 硫化油膏游离硫测定

测定黑、白油膏中的游离硫含量，用以调节配方的硫化系统，避免游离硫含量过高时可

能出现的过硫情况。

称取试样2～5 g（研碎后称量），于500ml锥形瓶中，加入100ml 5%亚硫酸钠溶液，瓶口盖以玻璃漏斗，加热微沸90分钟，取下，用少量水洗涤漏斗，加100ml 5%的氯化钙溶液，摇匀，微冷后过滤于500ml具磨口锥形瓶中，以100ml水分数次洗涤漏斗，在滤液中加5ml 40%甲醛和10ml冰醋酸，充分振荡，于冷水中冷却至15℃以下，加入5ml淀粉溶液，用0.025 mol/L碘标准溶液滴定至刚呈现浅蓝色。同时作一空白试验。

游离硫（x）按式（1-2-183）计算：

$$x(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.3206}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}183)$$

式中 V_1——空白试验消耗碘标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样消耗碘标准溶液体积，ml；

c_B——碘标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.3206——换算系数。

2. 硫化油膏汽油抽出物测定

称取试样0.5 g放入具磨口锥形瓶中，加入50ml溶剂汽油，装好冷凝器，在水浴上回流1小时，取下，用干燥滤纸过滤，将试样连同滤纸放入已恒重的称量瓶内，于80℃恒温干燥箱内烘1.5小时，取出，在干燥器内冷却至室温，称量至恒重，计算汽油抽出物百分含量(应减去滤纸重量)。

3. 松焦油酸度测定

测定松焦油的酸度是指以松根或松枝经干馏而得的产品，因其含有少量有机酸基团。现有以石油炼制渣油制得产品虽也称作松焦油，但两者的质量差异很大，通过测定酸度、粘度等项加以区别。

称取试样0.5～1 g（准确至0.0002 g），于300ml烧杯中，加入100ml水，煮沸5分钟，冷却后过滤，以50ml水分三次洗涤，滤液与洗液合并于300ml锥形瓶中，加3滴中性红指示剂，2滴亚甲基蓝指示剂，用$c(NaOH)=0.05$mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由紫红色到呈现绿色。同时作一空白试验。

酸度（x）按式（1-2-184）计算：

$$x(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.0601}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}184)$$

式中 V_1——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.0601——以甲酸计的换算系数。

4. 酯含量测定

增塑剂类测定其酯含量项目是表示纯度情况，试验方法同皂化值测定，而计算式不同。具体操作按GB1665—81“增塑剂皂化值及酯含量的测定”规定进行。

5. 硼酸三丁酯含量测定

将10ml水注入具塞锥形瓶中，称量，然后加入2.7ml试样，再称量（两次称量准确至

0.0002g），加入10ml水摇匀，使水解物分解，再加30ml中性甘油，滴加2～4滴酚酞指示剂，用0.5mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈微红色，同时作空白试验。

硼酸三丁酯含量（x）按式（1-2-185）计算：

$$x(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.23015}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}185)$$

式中 V_1——滴定试样消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_2——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.23015——换算系数。

6. 硼酸三丁酯杂质测定

杂质含量主要指试样中的不挥发物残渣及水分。当有水存在时硼酸三丁酯易分解而析出硼酸，从而降低在橡胶中的增塑作用。

（1）不挥发物 称取4g试样，置于已恒重的蒸发皿内，加10ml甲醇，1ml盐酸蒸发至干，继续加10ml甲醇，1ml盐酸蒸干，重复蒸干4～5次，至无硼酸沉淀为止。于105±5℃干燥箱内烘至恒重，同时作空白试验。计算残渣含量不得大于2mg。

（2）水分 取10ml试样，溶于10ml甲醇。按GB 606—77规定方法进行。

7. 磷酸三丁酯酸度测定

精确量取10ml试样，于预先盛有10ml中性乙醇的锥形瓶中，用0.02mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至酚酞指示剂显微红色为止。

酸度（x）按式（1-2-186）计算：

$$x(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.04902}{10\times d}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}186)$$

式中 V——氢氧化钠标准溶液耗用量，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

0.04902——0.02mol/L的氢氧化钠标准溶液1ml相当于磷酸的克数。

d——试样的相对密度。

8. 磷酸三酚酯游离甲酚测定

称取10g试样（准确至0.0002g），置于锥形瓶中，加50ml 2.5%氢氧化钠溶液，于65℃振摇3分钟，将水溶液移入100ml之容量瓶中，并用水稀释至刻度，吸出50ml溶液，置于500ml碘瓶中，精确加入0.1mol/L溴液（溴化钾-溴酸钾）及10ml 6mol/L盐酸，摇匀，并在15℃以下静止15分钟，加入2g碘化钾，振荡，静止5分钟，以0.05mol/L硫代硫酸钠回滴过量之碘，近终点时加淀粉溶液2ml，继续滴定至蓝色恰好消失。同时作空白试验。

游离甲酚（x）含量按式（1-2-187）计算：

$$x(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.0362}{m\times\frac{50}{100}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}187)$$

式中 V_1——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_2——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.0362——0.05mol/L硫代硫酸标准溶液1ml相当于甲酯的克数。

9. 软化重油挥发损失测定

称取约50 g试样（预先经熔化、脱水、筛网过滤），于已恒重的盛样器中（筒状平底，内径55±1mm，高35±1mm），试样不得滴落在盛样器内外壁上，在干燥器中冷却至室温后，称量（准确至0.001 g），置于150±1℃恒温箱内，保持1.5小时，取出，于干燥器内冷却至室温，称量，以减量差计算挥发损失百分率。

10. 丁基橡胶操作油测定

以石蜡基原油经减压馏出并脱蜡、磺化、精制等工艺制得，产品石蜡烃含量高，芳烃含量低，闪点高，是丁基橡胶的专用软化剂。测定项目及试验方法按上海市地方企业标准"沪Q/YSM 114—81"规定进行。

11. 正硅酸乙酯硅含量测定

参见本章第一节硫化剂分析方法进行。

12. 妥尔油树脂酸、脂肪酸含量测定

妥尔油又名氧化松浆油，树脂酸与脂肪酸成分各约占45%，是生产再生胶的优良软化剂。

称取试样0.5 g（准确至0.0002 g），于250ml锥形瓶中，加入40ml甲醇及容积比为1:4的硫酸甲醇溶液2ml，装好冷凝器，于水浴上回流30分钟，取下冷却，加1ml 0.1%麝香草酚蓝指示剂，以c(KOH)=0.5mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液进行滴定，溶液由红变为黄色为第一终点，记录氢氧化钾标准液用量，再继续滴定至溶液由黄变为蓝色（或为浑浊绿色）为第二终点。

树脂酸（x）含量按式（1-2-188）计算：

$$x(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.302}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}188)$$

式中 V_2——第二终点消耗氢氧化钾标准溶液体积，ml；

V_1——第一终点消耗氢氧化钾标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钾乙醇标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.302——0.5mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液1ml相当于树脂酸的克数。

脂肪酸（x）含量按式（1-2-189）计算：

$$x(\%)=100-[\text{树脂酸}\%+\text{不皂化物}\%+\text{全硫量}\%\ (\text{以}0.24\text{计})+\text{机械杂质}\%] \qquad (1\text{-}2\text{-}189)$$

13. 妥尔油不皂化物测定

称取试样3 g于250ml锥形瓶中，加入30ml 2mol/L氢氧化钾乙醇溶液，置水浴上回流1小时，取下冷却，用50ml水洗涤冷凝管于分液漏斗中，再用50ml石油醚洗涤锥形瓶于同一分液漏斗中，振摇1分钟，静止分层，将下层皂液分离于另一分液漏斗中，再加入50ml石油醚进行提取，并反复提取三次（直至石油醚为浅黄色），合并石油醚提取液，用水洗涤至中性（至酚酞指示剂无色），然后放入已恒重的锥形瓶中，于水浴上回收石油醚至干，取下于105℃恒温干燥箱中保持2小时，取出，于干燥器内冷却至室温，称量，计算不皂化物百分含量。

14. 4号橡胶油测定

为高芳烃含量的软化剂，适用于天然橡胶、顺丁橡胶及丁苯橡胶。拉伸性能优于使用10号机械油，耐屈挠性能稍差。质量相当美国Exxon公司芳香油A和B的水平。

烃类组成、折射率及平均分子量三项，地方企业标准（沪润生技字001号）推荐以ASTM 3238、ASTM 1747及V—d法分别进行测定。

相对密度按SY 2206、运动粘度按GB 265、闪点按GB 267进行。

挥发分测定以150℃×4小时条件下的减量进行计算。

第四节 溶剂分析方法

橡胶工业可适用的溶剂有脂肪烃、芳香烃、含氯烃、醇、酯、醚、酮等，其中以脂肪烃类的溶剂汽油应用最为广泛。对各类溶剂测试项目的选择主要依据橡胶加工工艺的要求及对溶剂自身质量控制指标，我国已制订的各类溶剂标准中除120号溶剂汽油是针对橡胶工业专用外，其它溶剂标准均为综合性项目，可视橡胶工业的需要选择适宜的测试项目。

一、溶剂通用分析方法

1. 溶剂油馏程测定

测试仪器见图1-2-43，应符合GB 515—77规定，温度计应符合GB 514—75规定。

试样中如混有水时应进行脱水处理，可用固体氢氧化钾投入试样中脱水（时间不少于5分钟）或以颗粒氯化钙脱水（时间不少于20分钟）。试样应在20±3℃下量取，冷却水槽内应放入冰或雪使水温保持在0～5℃，从升温到流出第一滴的时间控制在5～10分钟，馏出速度应为每分钟4～5ml，所有读数都要精确到0.5ml和1℃。测定前记录大气压值以修正温度值。具体操作按GB255—77中有关溶剂汽油的规定进行。

2. 苯类馏程测定

图 1-2-43 石油产品馏程测定装置

1—煤气灯托架；2—下罩；3—上罩；4—蒸馏烧瓶；5—水银温度计；6—冷凝管；7—量筒；8—座架；9—石棉垫；10—金属支架；11—烧瓶支管

蒸馏法为仲裁方法，色谱法较简便迅速但不适用焦化二甲苯的测定。

（1）蒸馏法 苯类馏程测定器见图1-2-44。测定前试样应进行脱水（参照本节溶剂汽油脱水方法），取样温度为20±3℃，从升温至流出第一滴的时间控制在5～10分钟，馏出速度为每分钟4～5ml；当馏出液达到96ml时撤去火源，其温度上升至最高点即为终馏点。记录温度计露丝补正温度及大气压值以修正温度值。

（2）色谱法 本方法基于取一定量试样，注入色谱仪气化室，气化的样品被载气携带进色谱柱，流出的每一组分由火焰离子检测器检出，并在记录器上记录下色谱图，测量色谱峰高，用经验公式计算其馏程。

以上两种试验方法的具体操作按GB 3146—82规定进行。

3. 外观评价

图 1-2-44 苯类馏程测定装置

1—蒸馏瓶；2—单球分馏管；3—温度计；4—水冷却管；5—牛角管；6—量筒

各类溶剂的外观测定均为目测。

（1）溶剂汽油 将试样注入100ml玻璃量筒中，观测必须透明，不允许有悬浮物、沉淀的机械杂质及水。

（2）苯类 取试样100ml注入比色管中，室温下应为透明液体，无可见的不溶解水及机械杂质。外观颜色不得深于规定重铬酸钾水溶液颜色。各种试样重铬酸钾比色浓度见表1-2-22。

表 1-2-22 重铬酸钾比色浓度

名称	1000ml水中含有重铬酸钾量，g	名称	1000ml水中含有重铬酸钾量，g
石油苯 石油甲苯	0.003	焦化苯 焦化甲苯	0.003
5℃二甲苯	0.02	焦化二甲苯	0.03
10℃二甲苯	0.03	工业二氯乙烷	0.03

4．密度测定

密度单位为kg/m³，采用密度计进行测量，20℃下为标准密度，以ρ_{20}表示，测量时记录室温及视密值，换算成20℃时的标准密度。

测定溶剂油密度按GB 1885—80规定进行。

测定苯类密度按GB 2013—80规定进行。

5．水溶性酸碱及苯类反应测定

焦化苯类反应测试项目与脂肪烃水溶性酸碱测试方法相同。量取试料50ml于分液漏斗中，加入驱除二氧化碳的蒸馏水50ml，振荡5分钟，将水抽出液放入试管中，先加1滴酚酞指示剂，如不显红色，再加1滴甲基橙指示剂，如也不显红色，试样则为中性。氯苯试样用刚果红指示剂以不显蓝色为合格。

6．酯类溶剂游离酸测定

量取10ml 95%乙醇，滴加2滴酚酞指示剂，摇均，用0.02mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至微红色，不计数量，然后加入10ml试样，摇匀，继续用0.02mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至微红色，保持15秒不退色。计算（以乙酸计）游离酸百分含量。

7．溶剂挥发速度测定

橡胶溶剂在室温下要有一定的挥发速度，以各种溶剂配制的橡胶胶浆如溶剂挥发速度过快，易使胶浆表面温度下降，以致达到露点而析出水分影响粘合；反之，挥发速度过慢，则干燥时间过长而影响生产工艺。试验是依据在室温条件下分别测定试样与二甲苯的挥发时间（秒），取其比值做为试样的挥发速度值，本方法是从生产实践中总结出的非标准方法，但有一定实用参考价值。

取直径为9cm，品质均匀的定量滤纸两张，分别放在支架的铁环上，用滴管滴下3滴二甲苯于一张滤纸的中心位置（滴管高度约1cm处），当第三滴滴下后立即开动秒表。用同样方法在另一张滤纸上滴下试样，并开动另一只秒表，观察滤纸变化，直到二甲苯和试样的痕迹消失时，立即分别关闭秒表，记录时间（试验应在无直射光，附近无热源，无显著风源条件下进行。使用的滴管应自行拉制以求口径一致）。

挥发速度V按式（1-2-190）计算：

$$V=\frac{T_1}{T} \qquad (1\text{-}2\text{-}190)$$

式中 T——试样挥发所需时间，s；

T_1——二甲苯挥发所需时间，s。

二、溶剂专用分析方法

1．溶剂油碘值测定

100g试样吸收碘的克数称为碘值，表示脂肪烃中所含不饱和烃的程度，溶剂中的不饱和烃易氧化而生成胶质物而影响质量。

试样在三氯甲烷溶剂中，过量的碘-氯化汞乙醇溶液与不饱和烃键反应，在碘化钾存在下以硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的游离碘，以计算出碘值。具体操作按SYB 2301—62规定进行。

2．溶剂油芳香烃含量测定

试样先用硫酸磺化除去油中的芳香烃，以氢氧化钠溶液中和试样后再以蒸馏水洗至中性，并用氯化钙干燥试样，然后测定脱芳香烃前后试样的苯胺点。计算芳香烃含量。具体操作方法按GB 385—77规定进行。

3．溶剂油油渍试验

油渍试验项目对于浅色橡胶布制品尤为重要，试验时将溶剂馏程试验的残留物用小滤纸滤入试管中，然后用滴管取其滤液滴在一张清洁的滤纸上3滴，在室温下放置30分钟，如滤纸上不出现油渍即认为合格。

4．苯结晶点测定

在规定的冷却条件下，当试样冷却到一定温度时，在有固体析出后温度又复回升，回升达到的最高温度即为结晶点，苯的结晶点温度过低时用其配制的橡胶胶浆易出现冻结现象。具体操作方法按GB 3145—82规定进行。

5．苯蒸馏残渣测定

以粗苯经洗涤、分馏而制得的焦化苯、焦化甲苯，含有少量的不饱和烃，以溴价（g溴/100ml苯或甲苯）表示，具体操作方法按GB 1815—79规定进行。

6. 氯苯含量测定

采用色谱法进行测定，以面积归一法计算试样中各组分峰面积的氯苯、苯及多氯苯的含量。

气相色谱仪　应符合HG 3—1010—76“气相色谱法通则”第一章第1，2条的规定。

色谱条件：

检测器　热导池检测器；

分离柱　内径4mm，长2000mm不锈钢色谱柱；

固定相　聚乙二醇20000用氯仿溶涂于经碱处理的6201红色硅藻土担体（60～80目），质量比为100:15；

色谱柱指标　分离度$R \geqslant 1.0$；

载气　氢气；

柱前压　0.06～0.15MPa（0.6～1.5kgf/cm²）；

柱后流量　55～65ml/min；

柱温度　140℃；

检测器温度　140或180℃；

汽化室温度　200℃；

桥电流　200mA；

进样量　4μl；

纸速　600mm/h；

主峰衰减　衰减倍数应进行测量。

具体操作方法按GB 2404—80规定进行。

7. 乙酸乙酯、乙酸丁酯含量测定

采用色谱法进行测定。

气相色谱仪：

仪器灵敏度　$S \geqslant 500$mV·ml/mg（苯）；

仪器稳定性　在操作条件不变的情况下，仪器连续运转8小时，色谱峰的保留值变化的差值不得大于±5%；

检测器　热导池检测器。

色谱条件：

固定相　聚己二酸乙二醇酯（溶剂丙酮）；上试401有机担体（60～80目）；质量配比100:10，采取分段老化，80℃×2小时，120℃×2小时，180℃×4小时以上。

色谱柱　内径4mm，长2000mm；

载气　氢气，流速40ml/min；

柱温度　150℃；

检测器温度　160℃；

汽化室温度　190℃；

进样量　2～4μl。

具体操作方法按GB 3728—83及GB 3729—83规定进行。

8. 二氯乙烷含量测定

采用色谱法进行测定，根据试样中内标物的重量和峰面积计算出杂质含量，再计算二氯乙烷含量。

气相色谱仪；

检测器　热导池检测器；

记录仪　量程为5mV电子电位差计；

仪器灵敏度　$S \geqslant 560mV \cdot ml/mg$（苯）。

色谱条件：

固定相　6201红色硅藻土（60～80目）；

固定液Ⅰ　新聚己二酸戊二醇酯（色谱用固定液）；

固定液Ⅱ　癸二酸二辛酯（色谱用固定液）；

涂渍度　固定液Ⅰ:固定液Ⅱ:担体＝5:15:100（质量比）；

色谱柱　内径3mm，长3000mm；

柱温度　85℃；

汽化室温度　150℃；

载气　氢气，经硅胶二次干燥、流速15ml/min；

柱前压力　0.12MPa（1.2kgf/cm²）；

桥电流　180mA；

衰减　1/1；

纸速　300mm/h；

进样量　5μl。

具体操作方法按HG 2—1438—81规定进行。

9. 二氯乙烷酸度测定

测定方法参照本节中的水溶性酸碱测定方法进行，用水洗涤试样三次，合并抽出液，以0.01mol/L氢氧化钠标准溶液滴定。计算二氯乙烷酸度（以盐酸计）百分率。

第五节　着色剂分析方法[22～24]

一、无机着色剂专用分析方法

1. 三氧化二铁含量测定

（1）原理　用盐酸加热分解试样，在热的盐酸溶液中用氯化亚锡使三价铁全部还原为二价铁，而过量的氯化亚锡用氯化汞氧化除去，然后在硫酸-磷酸混合酸介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定二价铁，由重铬酸钾标准溶液的消耗量计算三氧化二铁的含量。

（2）试剂和溶液

体积比为1:1的盐酸；

氯化亚锡溶液：称取氯化亚锡250g，溶于100ml浓盐酸中，待溶解后用蒸馏水稀释至1000ml；

氯化汞溶液：称取氯化汞25g，加热溶解于200ml蒸馏水中，再用蒸馏水稀释至1000ml；

二苯胺磺酸钠指示液：称取二苯胺磺酸钠0.5g，溶于100ml蒸馏水中，必要时加入2滴硫酸；

重铬酸钾标准溶液：$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=0.1mol/L$；

硫酸-磷酸混合酸：浓硫酸、浓磷酸各150ml，溶于500ml蒸馏水中，倾入1000ml容量瓶中，并用蒸馏水稀释至刻度。

（3）测定方法　准确称取预先干燥的试样0.2～0.3g（准确至0.0002g），试样置于500ml锥形瓶中，加入体积比为1:1盐酸30ml，加热使其完全溶解。并继续加热到微沸，然后滴加氯化亚锡溶液至液体颜色刚变为无色，再多加1滴，加入200ml蒸馏水冷却至室温。再加入氯化汞溶液10ml，摇动使之混匀。静置2分钟，此时应有白色丝状沉淀生成。加入硫酸-磷酸混合酸20ml，水约100ml，加0.5%二苯胺磺酸钠溶液1ml，用重铬酸钾标准溶液滴定至变为蓝紫色为终点，记下重铬酸钾标准溶液的体积。

（4）计算　三氧化二铁含量按式（1-2-191）计算：

$$三氧化二铁含量(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.07985}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}191)$$

式中　c_B——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V——样品消耗重铬酸钾标准溶液体积，ml；

m——样品质量，g；

0.07985——$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=1mol/L$重铬酸钾标准溶液1ml相当于$Fe_2O_3$之克数。

注意事项：

滴加$SnCl_2$溶液不应过量太多，否则当加入$HgCl_2$时会生成大量Hg_2Cl_2及少量Hg。而大量的Hg_2Cl_2与Hg都会显著地为$K_2Cr_2O_7$所氧化，使分析结果偏高，如遇此情况，应弃去重做。

2．铬酸铅含量测定

（1）原理　铬酸铅在酸性溶液中将碘离子氧化生成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

（2）试剂和溶液

盐酸-氯化钠混合液：在1000ml氯化钠饱和溶液中加入150ml蒸馏水及100ml浓盐酸，混合均匀；

硫代硫酸钠标准溶液：$c(Na_2S_2O_3)=0.1mol/L$；

浓盐酸；

0.5%淀粉溶液；

碘化钾。

（3）测定方法　称取0.5～1g(准确至0.0002g)试样于250ml碘量瓶中，加盐酸-氯化钠混合溶液100ml及浓盐酸10ml，加热溶解试样，放置冷却至室温后，加入碘化钾2g混匀后放置10分钟，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液变为黄绿色，加淀粉溶液5ml，继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至亮绿色为终点。

（4）计算　铬酸铅含量按式(1-2-192)计算：

$$铬酸铅含量(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.1077}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}192)$$

式中 c_3——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

m——试样质量，g；

0.1077——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于铬酸铅的克数。

3. 钛白粉(TiO_2)纯度的测定

（1）原理 钛白粉在硫酸铵存在下加入浓硫酸加热分解试样使钛变为四价的硫酸钛，在隔绝空气的条件下，用金属铝将四价钛还原为紫色的三价钛。然后以硫氰酸铵作指示剂，用硫酸铁铵标准溶液滴定呈红色为终点。求出钛白粉纯度。

（2）试剂和溶液

浓硫酸：化学纯；

浓盐酸：化学纯；

硫酸铵：化学纯；

硫氰酸铵：化学纯；

二苯胺磺酸钠指示剂：0.5%溶液；

金属铝片：纯度99.5%，厚度0.1mm；

碳酸氢钠：化学纯；

重铬酸钾：基准试剂；

硫酸铁铵：分析纯；

硫酸-磷酸混合酸：硫酸：磷酸：水＝1：1：5(体积比)的混合液。

$c[FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$＝0.1mol/L硫酸铁铵标准溶液的配制：称取硫酸铁铵50g，溶于1000ml 10%的硫酸中。用下述方法标定浓度。

图 1-2-45 反应滴定装置

1—液体漏斗；2—橡胶塞；3—500ml锥形瓶

用移液管准确量取硫酸铁铵溶液25ml，注入500ml的锥形瓶中，再加入10%硫酸25ml，盐酸25ml，金属铝片2.5g，装上液封漏斗，把胶塞塞紧（见图1-2-45），并在液封漏斗中加碳酸氢钠饱和溶液至该体积2/3左右。小火加热，充分除去反应物中氢气，直至溶液变为透明清晰为止，在流水中冷却至室温，在这过程中应随时补充碳酸氢钠饱和溶液。冷却后除去锥形瓶上的液封漏斗，将其中碳酸氢钠溶液慢慢倒入锥形瓶中，加入硫磷混合酸20ml，0.5%二苯胺磺酸钠5滴，迅速用重铬酸钾标准溶液滴定至呈现紫色不消失为止。

空白试验是取10%硫酸25ml代替硫酸铁铵溶液，按上述步骤测定。按式(1-2-193)计算：

$$c = \frac{c_1 \cdot (V_1 - V_2)}{V} \qquad (1\text{-}2\text{-}193)$$

式中 c——硫酸铁铵溶液的浓度，mol/L；

c_1——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V——所取硫酸铁铵溶液的体积，ml；

V_1——滴定所消耗重铬酸钾标准溶液的体积，ml；

V_2——空白所消耗重铬酸钾标准溶液的体积，ml。

（3）测定方法　准确称取干燥试样0.2～0.3g（准确至0.0002g），置于500ml锥形瓶中。加硫酸铵10g，硫酸20ml，振荡充分混合。开始徐徐加热，再强热至试样全部溶解成澄清溶液。冷却后加水50ml，盐酸25ml，摇匀。再加金属铝片2.5g，装入液封漏斗，把胶塞塞紧，并在液封漏斗中加碳酸氢钠饱和溶液至该液封漏斗总体积2/3左右。小火加热，充分除去反应物中的氢气，直至溶液变为透明清晰紫色为止。在流水下冷却至室温，在这过程中应随时补充碳酸氢钠饱和溶液（注意不能让其吸入空气）。冷却后除去锥形瓶上的液封漏斗，将其中的碳酸氢钠饱和溶液慢慢倒入锥形瓶中，迅速以硫酸铁铵标准溶液滴定，至近终点前加入10%硫氰酸铬溶液5ml，再滴定至呈微橙色为止。必要时最好做一空白试验校正终点。

（4）计算　二氧化钛含量按式(1-2-194)计算：

$$二氧化钛含量(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.0799}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}194)$$

式中　c_B——硫酸高铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定消耗硫酸高铁铵标准溶液的体积，ml；

m——试样质量，g。

平行测定结果相对误差不大于0.20%。

注：硫酸高铁铵溶液标定时室温与使用室温差应在5℃以内，否则要重新标定。

4. 锌钡白中总锌量（以ZnS计）的测定

（1）测定方法　称取试样0.5g（准确至0.0002g），置于300ml锥形瓶中。加入40ml体积比为1:5盐酸，加热溶解，直至无硫化氢气体逸出（以乙酸铅试纸测定）。取下冷却至室温，加入20%氟化钾溶液5ml，用体积比为1:1氨水中和至pH值为8～9时，再加入10mlpH值为10的缓冲溶液，用蒸馏水稀释至体积约为100ml，加入0.2g固体铬黑T指示剂，用0.05mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液进行滴定由紫红色变为纯蓝色为终点。

（2）计算　锌钡白（立德粉）中总锌含量（以ZnS计）按式(1-2-195)计算：

$$总锌量（以ZnS计）(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.09744}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}195)$$

式中　c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

m——试样质量，g；

0.09744——1mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液1ml相当于硫化锌的克数。

5. 锌钡白中溶于乙酸中的锌化合物（以ZnO计）含量的测定

（1）测定方法　称取试样5g（准确至0.0002g），置于250ml锥形瓶中，加入10%乙酸40ml，不断摇动5分钟，加20%氟气钾5ml，用体积比为1:1氨水中和至溶液pH值为8～9时，用蒸馏水稀释至体积约100ml，加入pH值为10的缓冲溶液10ml和0.2g固体铬黑T指示剂，用0.05mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液进行滴定，溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。

（2）计算　锌钡白中溶于乙酸中锌化合物（以ZnO计）的含量按式(1-2-196)计算：

$$锌化合物（以ZnO计）(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.08138}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}196)$$

式中　c_B——乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定消耗乙二胺四乙酸二钠标准溶液的体积，ml；

m——试样质量，g；

0.08138——1mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液1ml相当于氧化锌的克数。

二、着色剂通用分析方法

1. 外观及颜色测定法

称取试样和标准样各约0.5g，放在白纸或黑相纸上，用纸将其压紧，然后在阳光下目测。

2. 色光测定

按GB 1864—80“颜料色光测定法”进行。

3. 着色力测定

按GB 1708—79“颜料着色力测定法”进行。

4. 水分测定

按GB 1714—79“颜料水分测定法”进行。

5. 遮盖力测定

按GB 1709—79“颜料遮盖力测定法”进行。

6. 耐光性测定

按GB 1710—79“颜料耐光性测定法”进行。

7. 在介质中耐热性测定

按GB 1711—79“颜料在介质中耐热性测定法”进行。

8. 吸油量测定

按GB 1712—79“颜料吸油量测定法”进行。

9. 密度测定

按GB 1713—79“颜料密度测定法”进行。

10. 筛余物测定

按GB 1715—79“颜料筛余物测定法”进行。

11. 颜料干粉耐热性测定

按GB 1716—79“颜料干粉耐热性测定法”进行。

12. pH值测定

称取试样5g（准确至0.1g），置于150ml烧杯中，加入100ml蒸馏水，搅拌5分钟后进行过滤，用酸度计进行测定。

13. 水溶物测定

本方法包括热萃取和冷萃取两种方法。

（1）测定方法

a. 热萃取法　称取试样5g（有机颜料2.5g，准确至0.0004g），置于250ml烧杯中，加入100ml蒸馏水，煮沸5分钟（在加热过程中不断搅拌）。取下冷却至室温，将溶液连试样移入250ml容量瓶中，用蒸馏水冲洗烧杯，洗液也并入容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，充分摇匀后静置。用滤纸过滤至干燥的容器中，弃去最初20～30ml滤液，用吸液管吸取清澈滤液100ml，置于恒重的150ml蒸发皿中，在水浴上蒸发至近干，放入105±2℃烘箱中烘干，取出放在干燥器中冷却至室温称量（准确至0.0002g），直至恒重。

按上述操作做空白试验。

b．冷萃取法　称取试样5g（有机颜料2.5g，准确至0.0004g），置于250ml烧杯中，加入100ml蒸馏水，置于磁力搅拌器上搅拌30分钟。以下操作同热萃取法。

按上述操作做空白试验。

水溶物百分数（x）按式(1-2-197)计算：

$$x=\frac{(m_1-m_2-m_3)\times 2.5}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}197)$$

式中　m——试样质量，g；

m_1——蒸发皿与水溶物质量，g；

m_2——蒸发皿质量，g；

m_3——空白试验水溶物质量，g。

平行测定相对误差不大于7%，取其平均值为测定结果。

注：本测定法主要根据GB 1718—79得到。

14．流动度测定

按GB1719—79“颜料流动度测定法”进行。

15．耐水性测定

（1）测定方法　称取试样0.3g（准确至0.01g），放入25ml比色管中，再加入15ml蒸馏水和1滴氯化钠饱和溶液，上盖后，在室温下剧烈振摇1分钟（约60次），然后通过二层滤纸自然过滤（如发现滤液中含有颜料细颗料，则必须重新过滤）。

（2）评级　将上述滤液和等量的蒸馏水分别放入2只清洁的比色管中进行比较，按差异程度分为1、2、3、4、5五个等级。

1级——有显著差异；

2级——有较大差异；

3级——稍有差异；

4级——微有差异；

5级——几乎无差异。

16．耐油性测定

（1）测定方法　称取试样0.2g（准确至0.01g），加0.3ml调墨油一起放在玻璃板上，用调墨刀充分调和研细后与纯调墨油同时分别滴于滤纸上（间隔距离不小于5cm）。

（2）评级　24小时后观察比较由上所得两渗圈的颜色，按差异程度分为1、2、3、4、5五个等级。等级分法同耐水性测定。

17．耐酸性测定

（1）测定方法　称取试样和标准样品各0.5g（准确至0.001g），分别加入25ml比色管中，再加入5%盐酸20ml，剧烈振摇1分钟，静置30分钟后过滤。

（2）评级　取10ml滤液置于比色管中，观察滤液之色与标准样品进行比较，按颜色差异程度分为1、2、3、4、5五个等级。等级分法同耐水性测定。

18．耐碱性测定

（1）测定方法　称取试样和标准样品各0.5g（准确至0.001g），分别将试样和标准样品放入25ml的试管内，加入1%氢氧化钠溶液20ml，振摇1分钟，静置30分钟后过滤。

（2）评级　取10ml滤液置比色管中，观察滤液之色与标准样品进行比较，按颜色差异

程度分为1、2、3、4、5五个等级。等级分法同耐水性测定。

19. 耐溶剂汽油试验

（1）测定方法　称取试样和标准样品各2g（准确至0.001g），置于25ml的试管中，加入溶剂汽油20ml，充分振摇5分钟，静置30分钟后过滤。

（2）评级　取10ml滤液置比色管中，观察滤液颜色，按颜色差异程度分为1、2、3、4、5五个等级。等级分法同耐水性测定。

20. 耐石蜡性测定

（1）测定方法　称取试样和标准样品各0.1g（准确至0.0002g），置于100ml的磁蒸发皿内，各加入白石蜡20g（准确至0.1g），加热至80±5℃使白石蜡熔融，用玻璃棒搅拌均匀，然后待其自然冷却凝固。

（2）评级　观察白石蜡带色程度分为1、2、3、4、5五个等级。

1级——石蜡严重带色；

2级——石蜡明显带色；

3级——石蜡稍带色；

4级——石蜡微带色；

5级——石蜡不带色。

第六节　其它配合剂分析方法[25~30]

一、发泡剂分析方法

1. 熔点、分解温度及起发温度测定

发泡剂熔点、分解温度及起发温度的测定方法和计算与熔点测定法相同〔见本章第一节熔点测定〕。根据试样熔解时的状态决定不同的温度。当试样局部开始出现一滴熔球时的温度为熔点。试样突然分解放出气体、试样焦化崩开、试样液化崩裂或分解变白的瞬间即为其分解温度。试样发生气泡时的温度为起发温度。

图 1-2-46　发气量测定装置

1—锥形瓶；2—量气管；3—平衡瓶；4—三通活塞

2. 发气量测定

本方法适用于测定橡胶工业中使用的发泡剂。发泡剂和发泡助剂用于制造海绵制品及空心橡胶制品。发泡剂和发泡助剂分为有机和无机两大类。发泡助剂就是能降低发泡剂分解温度或帮助分散或提高发气量的物质。发气量的测定是直接用来检查发泡剂品质和发气效果的有效方法。

（1）测定方法　称取试样0.2~0.3g（准确至0.0002g），置于50ml锥形瓶中，加入约3g硬脂酸粉末。按发气量测定装置图（如图1-2-46所示）装好测定装置，用肥皂水检查各接口有否漏气。调节平衡瓶使量气管液面开至0点，关闭排空阀重复平衡使液面到0点，否则重复一次。

加热使温度迅速上升，至硬脂酸全部熔解后，降低升温速度，至试样急剧分解时，移去

热源，直到试样分解完毕，并摇动锥形瓶至量气管内液面不再下降为止。冷却至室温后，将平衡瓶的液面与量气管的液面对齐，读取量气管的气体体积。同时记录大气压力和室温。

（2）计算　发气量$V_{20°C}$(换算成20℃，101.3kPa的发气量，ml/g)按式(1-2-198)计算：

$$V_{20°C}=\frac{V\cdot(273+20)(P-P_{H_2O,20°C})}{m\cdot(273+t)(101.3-P_{H_2O,t})} \quad (1\text{-}2\text{-}198)$$

式中　V——实测体积，ml；

P——测定时的大气压，kPa；

$P_{H_2O,t}$——在测定温度t时水的饱和蒸气压，kPa；

t——测定时气体温度，℃；

$P_{H_2O,20°C}$——20℃时水的饱和蒸气压，kPa；

m——试样质量，g。

为便利日常分析计算，上式可简化为：

$$V_{20°C}=\frac{V\cdot K}{m} \quad (1\text{-}2\text{-}199)$$

式中　$V_{20°C}$——换算至20℃，101.3kPa的发气量，ml/g；

V——实测体积，ml；

K——测定时室温和大气压的校正系数；

m——试样质量，g。

（3）精确度　平行测定两个试样的差值不得大于5ml/g，取平行测定两个数据的算术平均值作为测定结果。

3．偶氮二甲酰胺（发泡剂AC)含量测定

称取试样约0.15 g（准确至0.0002 g），置于500ml碘量瓶中，加3～5ml蒸馏水，将样品充分润湿捣碎后，再加入25ml蒸馏水，10ml 25%碘化钾溶液和20ml$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=4mol/L的硫酸，塞好瓶塞，瓶口用蒸馏水封口，瓶用黑布包好，在60±2℃的水浴中不时摇动保温10分钟，取出在暗处放置10分钟，加250ml蒸馏水，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加入1ml 0.5%淀粉溶液，继续滴定至蓝色消失为终点。同时作空白试验校正结果。

偶氮二甲酰胺含量按式(1-2-200)计算：

$$偶氮二甲酰胺含量(\%)=\frac{c_B\cdot(V-V_0)\times 0.05804}{m}\times 100 \quad (1\text{-}2\text{-}200)$$

式中　c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_0——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

m——试样质量，g；

0.05804——每毫摩尔偶氮二甲酰胺的克数。

注：平行测定结果之差不大于0.2%。

4．碳酸氢钠纯度测定

（1）原理　碳酸氢钠加热至300℃分解为碳酸钠、水及二氧化碳。依据前后质量的变

化计算其纯度。

（2）测定方法　试样必须在63±2℃恒温干燥箱中烘干至质量恒定。称取1～5 g（准确至0.001 g）干燥试样，置于已恒定质量的坩埚中，放入高温炉内于270～300℃灼烧2小时，取出稍冷后移入干燥器内冷却至室温（约30分钟），称量，再灼烧称量直至质量不变为止。

（3）计算　碳酸氢钠含量按式(1-2-201)计算：

$$碳酸氢钠含量(\%)=\frac{(m_1-m_2)\times 2.709}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}201)$$

式中　m_1——干燥试样和坩埚灼烧前质量，g；

m_2——试样和坩埚灼烧后质量，g；

m——干燥试样质量，g；

2.709——由灼烧损失换算为碳酸氢钠的系数。

5. 碳酸氢钠中碳酸钠含量测定

用酸、碱滴定法测出碳酸氢钠的总碱量减去碳酸氢钠量后便是碳酸钠含量。

（1）测定方法　称取1 g（准确至0.0002 g）试样于250ml锥形瓶中，加50ml新煮沸并冷却的蒸馏水，加甲基橙指示剂3滴，用0.5mol/L盐酸标准溶液滴定至溶液呈橙色，30秒钟不变色即为终点。

（2）计算　总碱量按式(1-2-202)计算：

$$总碱量（以NaHCO_3计）(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.08401}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}202)$$

式中　c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V——盐酸标准溶液用量，ml；

m——试样质量，g；

0.08401——$c(HCl)=1mol/L$盐酸标准溶液1ml相当于碳酸氢钠的克数。

碳酸钠含量按下式计算：

$$碳酸钠(Na_2CO_3\%)=(总碱量\%-碳酸氢钠\%)\times 0.6309$$

式中　0.6309——碳酸氢钠换算成碳酸钠的系数。

6. 亚硝酸钠含量测定

（1）原理　加入过量的高锰酸钾使亚硝酸钠氧化生成硝酸钠，再加入过量的草酸钠与剩余的高锰酸钾作用，过量的草酸钠再用高锰酸钾滴定至终点。

（2）测定方法　称取2.5～2.7g（准确至0.0002 g）试样溶解于水中，移入500ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用滴定管滴加约40ml高锰酸钾标准溶液于300ml锥形瓶中，再移入25ml试样溶液，加入10ml 1:5（体积比）无还原性硫酸溶液，将溶液加热至40℃，用移液管加入10ml草酸钠标准溶液，加热至70～80℃，继续用高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈粉红色，并保持30秒钟不消失为止。

（3）计算　亚硝酸钠纯度按式(1-2-203)计算：

$$亚硝酸钠(\%)=\frac{(c\cdot V-c_1\cdot V_1)\times 0.0345\times 20\times 100}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}203)$$

式中　c——高锰酸钾标准溶液浓度，mol/L；

V——加入和滴定用去高锰酸钾标准溶液的总体积，ml；

c_1——草酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V_1——草酸钠标准溶液体积，ml；

m——试样质量，g；

0.0345——$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$=1mol/L高锰酸钾标准溶液1ml相当于亚硝酸钠的克数。

二、再生活化剂分析方法

再生活化剂是生产再生胶工艺中的重要配合剂之一，添加少量的活化剂能较大幅度的缩短脱硫时间，减少软化剂用量并可提高和稳定再生胶的质量。活化剂对合成橡胶的再生同样具有活性，由于合成橡胶的化学组成、结构及热稳定性的不同，进行再生时单纯施加高温不能像天然橡胶一样降解，所以，适宜的活化剂能促进各类合成橡胶的化学降解作用。

可作为再生活化剂的物质，有烷基苯酚硫化物及二硫化物，氨基化合物、胺类化合物、芳香烃硫醇及其锌盐等类型。以芳烃二硫化物类活性较高，且无味，无毒，适于高温，对该类活化剂我国已进行了广泛研制与应用，品种见表1-2-23，其中以烷基苯酚二硫化物（商品名420）在生产中应用最广。

表 1-2-23 芳烃二硫化物类活化剂品种

名称	外　观	化学组成
420	深褐色粘稠状液体	2,2′-二硫代双(叔丁基化对甲酚)
463	黄褐色树脂状固体	2,2′-二硫代双(4,6-二叔丁基-3-甲基苯酚)
MPS-S	棕红色胶状固体	α-甲基苯乙烯化苯酚二硫化物
703	棕黑色油状液体	混二甲苯二硫化物
6810	淡黄至深棕色油状液体	二甲苯二硫化物的混合物
901	深褐色油状液体	多烷基芳烃二硫化物

1. 外观评价

取样进行目测，颜色与状态应符合标准规定，无明显杂质。

2. 相对密度

采用比重瓶法测量，对粘稠试样用沥青比重瓶，具体操作参照本章第三节软化剂的相对密度方法进行。

3. 游离硫含量测定

采用亚硫酸钠法进行测量，具体操作参照本篇第一章第三节中的氯丁橡胶游离硫测定方法，试样质量为0.4g。

4. 结合硫含量测定

称取试样0.2g（准确至0.0002g）于250ml锥形瓶中，依次加入1mol/L硝酸铜2ml，浓硝酸50ml，高氯酸20ml，放置电炉上加热，待蒸至剩余1ml左右取下冷却，水洗残液至250ml烧杯中，用体积比为1:1氨水中和至试液发生浑浊，加入体积比为1:1乙酸使生成的氢

氧化铜刚好溶解，试液加热至沸，再加入5ml1mol/L硝酸铅溶液，充分搅拌，然后加入占试液体积三分之一的乙醇，再加热至沸，停放片刻后过滤，用30%乙醇溶液200ml分4～5次洗涤，将沉淀连同滤纸移入原烧杯中，加入50ml蒸馏水，用移液管加入25ml0.05mol/L的EDTA标准溶液，加入乙酸-乙酸钠缓冲液10ml，微热以使沉淀充分溶解络合，加3～4滴二甲酚橙指示剂，用0.05mol/L硝酸铅标准溶液滴定试液由亮黄色变为紫红色为终点，同时作一空白试验。

总硫含量按式（1-2-204）计算：

$$总硫含量(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.03206}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}204)$$

式中 V_1——空白试验消耗硝酸铅标准溶液的体积，ml；

V_2——滴定试样消耗硝酸铅标准溶液的体积，ml；

c_B——硝酸铅标准溶液浓度，mol/L；

G——试样重量，g；

0.03206——换算系数。

结合硫(%)＝总硫含量（%）－游离硫含量(%)

6.粘度测定

采用旋转粘度计测量试样的粘滞性以求得牛顿型液体的绝对粘度，单位为Pa·s(cP)。仪器可选用NDJ-1型或QNX型旋转式粘度计，见图1-2-47和图1-2-48。

图 1-2-47 NDJ-1型旋转粘度计

图 1-2-48 QNX型旋转式粘度计

将仪器安装在固定支架上，校正水平，不允许有晃动现象，使空载调零重复性很好，开启恒温水浴至工作状态。取试样于烧杯中，试样应均匀无气泡，插入温度计，将烧杯置于水浴中使恒定在35±0.1℃范围内。

将4号转子装在仪器上，调节转速旋钮至30r/min，使转子浸入试样内，并使液面至液位标线，维持仪器水平。开启电源，使转子在试样内旋转，待指针趋于稳定后压下操纵杆，钳住指针并读数。

测定温度为35℃时，试样的绝对粘度按式（1-2-205）计算：

$$U=K\cdot S \qquad (1\text{-}2\text{-}205)$$

式中 U——绝对粘度，cP(Pa·s)；

K——系数，采用4号转子和转速为30r/min时K值为200；

S——圆盘读数。

三、结构控制剂分析方法

（一）二苯基硅二醇

1. 二苯基硅二醇纯度测定

（1）卡尔·弗休尔法

a．仪器 使用卡尔·弗休尔法测定微量水分的仪器装置见图1-2-49。

b．安装 将玻璃下口瓶用胶塞与滴定管、铂电极连接，侧孔与具有磨口的硅胶干操管连接。测定时，试样溶液由侧管加入。用永停法滴定终点时将1.5V干电池、200Ω可变电阻器、微安计与铂电极如图连接。

图 1-2-49 卡尔·弗休尔法仪器装置

1—铂电极；2—氮气入口管；3—干电池；4—自动滴定仪；5—可变电阻器；6—微安计；7—硅胶管；8—侧管；9—玻璃下口瓶；10—磁搅拌器

c．试剂和溶液配制

① 无水甲醇 取5g表面光洁的镁条（或镁屑）及0.5g碘置于圆底烧瓶中，加约70ml甲醇，回流至金属镁全部转变成白色絮状的甲醇镁。再加入约900ml甲醇，继续回流30分钟，然后进行分馏。在64～65℃收集无水甲醇。配制无水甲醇时，使用的仪器均应预先干燥，与空气相通处应以硅胶干燥管连接。

② 无水吡啶 将试剂吡啶加适量氢氧化钠，回流4小时，进行分馏，于114～116℃收集无水吡啶。

③ 碘 将升华碘于硫酸干燥器内干燥48小时以上。

④ 溶液甲 将450ml无水甲醇与450ml无水吡啶混合，在水浴中冷却，然后通入经过硫酸干燥的二氧化硫，使增重达90g。溶剂制备过程中严防水汽侵入。

⑤ 溶液乙 将30g碘溶于1000ml无水甲醇中。

溶液甲及溶液乙均应分别贮于自动滴定管中，以免转移溶液时吸收水汽。

⑥ 水标准溶液 称取0.1～0.5g（准确至0.0002g）水于100ml容量瓶中，用无水甲醇稀释至刻度，并作空白试验。

d．终点确定 取10ml溶液甲，用溶液乙滴定，调整电路中电阻，使过量1滴溶液乙（约0.02ml）产生25～50μA的电流。滴定时，指针偏转至某一位置不再倒回时即为终点。

e．测定程序 测定前，用干燥氮气驱除滴定装置中的水汽。滴定应在氮气流中进行。

① 标定溶液乙

空白试验 取10ml溶液甲及10ml无水甲醇，在搅拌下用溶液乙滴定至终点。记录消耗的体积。

标定 取10ml溶液甲及10ml水标准液；在搅拌下用溶液乙滴定至终点。记录消耗的体积。

溶液乙对水的滴定度（T）按式（1-2-206）计算：

$$T=\frac{G}{V_1-V_2} \qquad (1\text{-}2\text{-}206)$$

式中 V_1——标定时溶液乙用量，ml；

V_2——空白试验时溶液乙用量，ml；

G——10ml水标准溶液中含有水之质量，g。

⑧ 水分测定方法 取10ml溶液甲，以溶液乙滴定至终点，不记录读数。迅速加入准确质量的试样（约含10mg水，对于二苯基硅二醇可称取0.02g左右的干燥试样）。在搅拌下用溶液乙滴定至终点。

f．计算 二苯基硅二醇纯度按式(1-2-207)计算：

$$\text{二苯基硅二醇纯度}(\%)=\frac{V\cdot T\times 6.0023}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}207)$$

式中 V——溶液乙用量，ml

T——溶液乙对水的滴定度，g/ml；

G——试样质量，g；

6.0023——由含水量换算成二苯基硅二醇含量的常数。

（2）反应气相色谱法

a．原理 在色谱仪前装一反应器（见图1-2-49），反应器中注入氢化锂铝试剂，将所测样品配成溶液注入反应器中，氢化锂铝能和含有活泼氢的化合物快速定量反应，所产生的氢气用气相色谱仪测定。

b．仪器装置

① 色谱条件 同气相法白炭黑总羟基含量测定。

② 仪器 同气相法白炭黑总羟基含量测定。

c．试剂

① 苯甲酸的纯化 将纯度为99.5%的苯甲酸放入烧杯中，加蒸馏水温热溶解。完全溶解后停止加热，待结晶析出，趁热过滤，用冷蒸馏水洗涤三次，如此重结晶三次，最后用50%

乙醇重结晶一次，吸滤，在100℃烘干，置于干燥器备用。熔点为122.6℃。

② 标准物的制备 同气相法白炭黑羟基含量测定。

③ 氢化锂铝溶液的制备 同气相法白炭黑总羟基含量测定。

d．操作步骤

① 干燥反应系统 将干燥后的反应器与色谱仪相连，加入2～4ml氢化锂铝溶液，塞紧橡皮塞，此时关上气体进样阀（载气不通过反应器），搅拌数分钟以进一步干燥反应器并除去溶剂中水分。然后打开气体进样阀（载气通过反应器），把产生的氢气从反应器中经过色谱仪后赶出。氢氧峰出完（1～2分钟）再关上，3分钟后再打开，如此反复至记录仪上出现氢氧峰很小并且每次相等时即可进样。

② 称取0.0443 g苯甲酸，溶解于5ml正丁醚，搅拌均匀，用微量注射器准确吸取苯甲酸标准溶液10、15、20、25μl注入反应器，3分钟后按次序分别测定其氢气峰高。

③ 求标准样的校正因子 同气相法白炭黑总羟基含量测定。

④ 样品的测定 称取0.075 g苯甲酸及0.0494g二苯基硅二醇分别溶于5ml二乙二醇二甲醚中，搅拌均匀。用微量注射器准确吸取20μl的苯甲酸和二苯基硅二醇分别注入反应器，3分钟后测氢气峰高。同样方法注入20μl溶剂（二乙二醇二甲醚）于反应器中，3分钟后测氢气峰高。

e．计算 二苯基硅二醇纯度按式（1-2-208）计算：

$$-\mathrm{OH}(\%)=\frac{f\cdot(h_1-b)\cdot t}{W_1\cdot V_1\times 10^6}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}208)$$

式中 h_1——样品峰高，mm；

b——同体积溶剂的空白峰高，mm；

V_1——样品溶液的进样体积，μl；

f——标准样的校正因子，μgOH/mm；

t——苯甲酸溶液的总体积（5000·μl），μl；

W_1——样品质量，g。

f．注意事项

① 正丁醚及二乙二醇二甲醚须经加金属钠干燥蒸馏。

② 二苯基硅二醇采用真空干燥，在101.3kPa75℃时干燥30分钟，以除去游离水。

2．二苯基硅二醇中硅含量测定

（1）测定方法 称取0.3～0.4 g（准确至0.0001 g）试样于已恒重的坩埚中，加2ml浓硫酸，在电炉上先小火炭化再大火加热至白烟赶尽，并继续灼烧至无黑色粒子为止，转入高温炉中灼烧至恒重。

（2）计算 二苯基硅二醇中硅含量按式（1-2-209）计算：

$$\text{硅含量}(\%)=\frac{(G_2-G_1)\times 0.4612}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}209)$$

式中 G_2——灼烧后坩埚和残留物质量，g；

G_1——坩埚质量，g；

G——试样质量，g；

0.4612——换算系数。

（二）羟基硅油

1．运动粘度测定

（1）方法要点　在某恒定的温度下，测定一定体积的液体在重力下流过一个标定好了的玻璃毛细管粘度计的时间，粘度计的毛细管常数与流动时间乘积即为该温度下被测液体的运动粘度。

（2）仪器

a．毛细管粘度计一组　毛细管内径分别为0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0和6.0mm。毛细管粘度计见图1-2-50所示。

图 1-2-50　毛细管粘度计（毛细管内径为0.4～4.0mm）

1—毛细管；2、3、6—扩张部分；4、7—管身；5—支管；a、b—标线

b．恒温浴　用透明或装有观察孔的恒温浴，其高度不小于180mm，容积不小于2L，并附设自动搅拌装置和能准确地调节温度的电热装置。

在0℃和低于0℃测定运动粘度时，使用筒形带有对称观察孔的透明保温瓶，其尺寸与上述透明恒温浴相同。

（3）样品处理　试样含有水或机械杂质时，在试验前必须进行脱水处理，用滤纸过滤除去机械杂质。对于粘度大的试样，可以瓷漏斗上用水流泵或其它真空泵进行吸滤。亦可在加热至50～100℃的温度下脱水过滤。

（4）准备工作

a．进样　测定运动粘度时取内径符合要求的清洁、干燥的毛细管粘度计将橡皮管套在支管6上，并用手指堵住B管的管口，倒置粘度计，将管4插入装试样的容器中；这时利用橡皮球、水流泵或其它真空泵将液体吸到标线b。注意不要吸入空气，使液柱中断。当液面达到标线b时，并从支管6取下橡皮管套在管4上。

b．将装有试样的粘度计侵入调好温度的恒温浴液中，用夹子将粘度计固定在支架上。在固定位置时，必须把毛细管粘度计的扩张部分3侵入。

温度计要利用另一只夹子来固定，务使水银柱的位置接近毛细管1中央点的水平面，并使温度计上要测温的刻度位于恒温浴的液面上10mm处。

表 1-2-24　粘度计在恒温浴中的恒温时间

测试温度，℃	恒温时间，min
100	20
40:50	15
20	10
0～-50	15

（5）测试步骤

a．将粘度计调整为垂直状态，要利用铅垂线从两个相互垂直的方向去检查毛细管1的垂直情况。将恒温浴调整到规定温度，把装好试样的粘度计浸在恒温浴内。参见表1-2-24中规定的时间恒温。

b．利用毛细管粘度计管4所套的橡皮管用吸球将试样吸入扩张部分3，使试样液面稍高于标线a，并注意不要让毛细管和扩张部分2中的液体产生气泡。

c．松开吸球，记下液面从标线a到标线b时所流经的时间。

d．用秒表记录下的流动时间应重复测定至少四次，其中各次流动时间与其算术平均值的差数应符合如下要求：

在温度100～－10℃以上测定粘度时，这个差数不应超过算术平均值的±0.5%；在15～100℃时不应超过±1.0%；在－10～－30℃测定粘度时，不应超过±1.5%；低于－30℃测定粘度时，不应超过±2.5%。取不少于三次的流动时间所得的算术平均值作为试样的平均流动时间。

（6）计算　在温度t时，试样的运动粘度按式（1-2-210）计算：

$$\nu_t = c \cdot \tau_t \times 10^{-6} \qquad (1\text{-}2\text{-}210)$$

式中　ν_t——运动粘度，m^2/s；

c——粘度计常数，m/s；

τ_t——试样平均流动时间，s。

取重复测定两个结果的算术平均值作为试样的运动粘度。

（7）注意事项

a．每支粘度计必须按“工作毛细管粘度计标定规程”进行标定并确定常数。测定试样的运动粘度时，应根据试验的温度选用适当的粘度计，务使试样的流动时间能在300±180秒范围内。在0℃及低于0℃测试高粘度试样时，试样的流动时间可增加到900秒。

b．用于测定运动粘度的秒表、毛细管粘度计、温度计必须定期标定。

c．使用全浸式温度计时，如它的测温刻度露出恒温浴的液面，就按式（1-2-211）计算温度计液柱露出部分的校正值Δt，才能准确地量出液体温度。

$$\Delta t = k \cdot h \cdot (t_1 - t_2) \qquad (1\text{-}2\text{-}211)$$

式中　k——常数；水银温度计采用$k=0.00016$，酒精温度计$k=0.001$；

h——露出在浴面上的水银柱或酒精柱高度，用温度计度数表示；

t_1——测定粘度时规定温度，℃；

t_2——接近温度计液柱露出部分的空气温度，℃（用另一支温度计测出）。

d．测定时取t减去Δt作为温度计上的温度读数。

e．根据测定条件，要在恒温浴中注入如表1-2-25中列举的任一液体。

表 1-2-25　在不同温度使用的恒温浴液体

测定温度，℃	恒温液体
50～100	透明矿物油，甘油或25%硝酸铵水溶液溶液表面要浮着一层透明的矿物油
20～50	水
0～20	水与冰的混合物，或乙醇与干冰（固体二氧化碳）的混合物
0～－50	乙醇与干冰的混合；在无乙醇的情况下，可用无铅汽油代替

注：恒温浴中的矿物油最好加有抗氧化添加剂，防止氧化。

2．羟基含量（反应气相色谱法）

（1）仪器、试剂及色谱仪的改装见本篇第二章第六节二苯基硅二醇纯度测定（2）。

（2）操作步骤

a．氢化锂铝、苯甲酸及样品溶液的配制　称取氢化锂铝0.20g左右溶于15～20ml的二乙二醇二甲醚中，取上层清液使用。

称取0.0600～0.0800g苯甲酸置于微量三角瓶中，用注射器注入5ml二乙二醇二甲醚。

b．色谱测定　测定条件见本篇第二章第六节二苯基硅二醇纯度测定。

① 操作　吸取3ml左右的氢化锂铝溶液上层清液置于反应瓶中，开动电磁搅拌，反应瓶外用冰水冷却。当记录仪基线走直后，打开气体进样阀（将六通阀拉杆向外拉），此时反应瓶与载气相通，再等到基线走直后即可开始测定。

② 载气空白峰的测定　关闭气体进样阀(将六通阀拉杆推进)，使反应瓶与载气不相通，搅拌，反应3分钟后打开进样阀，待氢气峰出完后再关上，如此重复数次，直至每次出峰很小，而且峰高相近，取最后三次峰高平均数作为载气空白峰高值。

③ 校正因子和样品的测定　载气空白测完后，依次将溶剂空白、苯甲酸和样品溶液分别用微量注射器吸取20～40μl注入反应瓶，反应3分钟后，再与测定载气空白同样方法测定氢气峰高度，每次测定须重复三次，取其平均值作为计算数据。

（3）计算　羟基硅油的羟基含量按式（1-2-212）计算：

$$F=\frac{W\cdot\frac{V_2}{V_0}\times 17\times 10^6}{\left[h_2-\left(V_2\cdot\frac{h_1-h_0}{V_1}+h_0\right)\right]\times 122}$$

$$\mathrm{OH}(\%)=\frac{F\left[h_3-\left(V_3\cdot\frac{h_1\cdot h_0}{V_1}\cdot\frac{V_0}{V_0+G}+h_0\right)\right]}{G\cdot\frac{V_3}{V_0}\times 10^6} \qquad (1\text{-}2\text{-}212)$$

式中　V_0——溶剂总体积（5000μl）；

V_1——溶剂空白进样体积，μl；

V_2——苯甲酸溶液进样体积（3μl）；

V_3——样品液进样体积，μl；

h_0——3分钟后载气空白峰高，mm；

h_1——溶剂空白峰高，mm；

h_2——苯甲酸溶液峰高，mm；

h_3——样品液峰高，mm；

W——苯甲酸质量，g；

F——校正因子，μgOH/mm。

3．凝固点测定

样品在试验条件下冷却到停止流动时的最高温度称为凝固点。

（1）仪器　内试管：高度为160±10mm，内径20±1mm，在距管底30mm的外壁处有一环形标线；外套管：高度130±10mm，内径40±2mm；冷藏瓶：高度大于160mm，内径大于120mm（可用1000ml烧杯代替）；液体温度计：+30～-30℃，分度为1℃。

（2）试剂　冷却剂：试验温度在0℃以上用水和冰；在0～-20℃用盐和碎冰；在-20℃以下用无水乙醇和干冰。

（3）测定方法

a．制备干冰冷却剂　向冷藏瓶中注入乙醇，到容器的$\frac{2}{3}$处。将干冰逐渐放进搅拌着的乙醇中，根据温度要求，控制干冰的用量。每次加入干冰时应注意搅拌，勿使乙醇外溅或喷出。待冷却剂不再剧烈冒出气体之后添加乙醇达到必要的高度。

b．将试样加入清洁干燥的内试管中，使液面到环形标线处。用软木塞将温度计固定在试管中央，使水银球距管底8～10mm。

内试管装好后，用软木塞将其牢固地装在外套管中，内试管应装在套管的中央。然后将这套仪器垂直浸在装好冷却剂的容器中，并固定在支架上。冷却剂的温度要比试样的预期凝固点低5℃，冷却试样时，冷却剂的温度必须准确到±1℃。

试样的温度冷却到预期的凝固点时，将浸在冷却剂中的套管倾斜成45°（但试样仍要浸在冷却剂内），并保持1分钟。从冷却剂中取出套管，并透过套管观察试管里面的液面是否有移动的迹象。

若液面的位置有移动，从套管中取出试管，重新加热至室温，放入套管，在冷却剂中降至比上次试验低2℃的温度重新进行观查，直至试验温度使液面位置不移动为止。

找出凝固点的温度范围以后，就采用比移动温度低1℃或比不移动的温度高1℃，重新进行试验，直至确定某试验温度能使试样的液面停留不动，而提高1℃又能使液面移动时，取使液面不移动的温度作为试样油的凝固点。

c．注意事项　每一批试样必须进行两次平行试验，两次间的差数不得大于2℃，取其算术平均值作为试样的凝固点。

4．闪点测定

采用开口法测闪点。在规定条件下将硅油加热到它的蒸气与火焰接近发生闪火时的最低温度。

（1）仪器　开口闪点测定器。

（2）测定方法　将试样小心地倾入清洁干燥的内坩埚中，使油面距离坩埚口边缘约18mm。

将坩埚置于装有细砂（经过煅烧）的外坩埚中，使砂层高度距坩埚边缘高度约12mm，而坩埚与外坩埚底之间必须保证达到厚度为5～8mm的砂层。将装好的坩埚平稳地放置在铁支架的圆托盘上。这套测定装置应放在避风和较暗的地点，使闪光现象能够看得清楚。

将温度计垂直地固定在盛有试样的坩埚中，温度计水银球的位置必须放在坩埚中央，并与坩埚底和试样液面成为大约相等的距离。

用煤气灯或电炉加热外坩埚，使试样温度在开始加热后能迅速地达到每分钟10±2℃的升温速度，试样温度达到预期闪点前40℃时，升温速度控制为每分钟升高4℃。试样温度达到预期闪点前10℃时，将点火器的火焰放到距离试样表面约10～14mm处，并沿着该处水平面作直线移动，从坩埚的一边移至另一边所经过的时间为2～3秒，试样温度每升高2℃应重复一次点火试验。

点火器的火焰高度应预先调整成3～4mm。

当样品液面上方第一次出现蓝色火焰时的温度，作为闪点的测定结果。

（3）注意事项　两次平行测定的误差不应超过6℃。

5．粘度温度系数测定

硅油的粘度温度系数可作为评定硅油在测定温度范围内的粘温性质。

粘度温度系数以NTC表示，并在其符号下角注有温度范围。

（1）粘度温度系数$NTC_{0\sim100}$或$NTC_{20\sim100}$可根据硅油运动粘度数值的大小算出。

（2）测定试样20℃、50℃和100℃时的运动粘度作为计算试样$NTC_{20\sim100}$的基础。

（3）硅油粘度温度系数$NTC_{20\sim100}$按式（1-2-213）计算：

$$NTC_{20\sim100}=\frac{(\nu_{20}-\nu_{100})\times100}{\nu_{50}\times(100-20)}\times10^{-6} \qquad (1\text{-}2\text{-}213)$$

式中 ν_{20}——试样20℃时的运动粘度，m^2/s；

ν_{50}——试样50℃时的运动粘度，m^2/s；

ν_{100}——试样100℃时的运动粘度，m^2/s；

100－20——极限温度差，℃；

100——简化试验结果的系数。

（4）硅油运动粘度测定 同1。

（5）注意事项 计算粘度温度系数的数值时应准确至0.1。

6．热损耗测定

一定量硅油经过250℃恒温2小时后，逸出油面的物质所占硅油的重量百分数即为硅油的热损耗。

（1）测定方法 将清洁的烧杯放在250±1℃的烘箱中恒重。小心地倒入35～40 g试样，再精确称量。将称好试样的烧杯放入250±1℃的烘箱中，恒温2小时，取出，放入干燥器，冷却至室温称重。同时进行二个平行试验。

（2）计算 按式（1-2-214）计算硅油在250℃经过2小时后的热损耗：

$$热损耗(\%)=\frac{(W-W_1)}{(W-W_2)}\times100 \qquad (1\text{-}2\text{-}214)$$

式中 W——烧杯和试样的质量，g；

W_1——烧杯和试样经250℃ 2小时后质量，g；

W_2——烧杯质量，g。

（3）注意事项 两次平行测定的差数不能超过算术平均值的5%。

（三）羟基氟硅油

1．折射率测定

使用阿贝折光仪按常规折射率测定法进行测定。控制温度在25±0.2℃。

2．粘度

同羟基硅油粘度测定法。

3．羟基含量

同羟基硅油羟基含量测定。

四、防焦剂分析方法

（一）*N*-（环己基硫代）酞酰亚胺（防焦剂CTP）

1．熔点测定

用双浴式熔点测定装置按通用方法测定。

2．加热减量

按通用方法测定：控制烘箱温度为72℃，加热时间为2小时。

3. 灰分测定

按通用方法测定。

（二）水杨酸

1. 纯度测定

（1）测定方法　称取水杨酸试样约0.4g（准确至0.0002g），置于250ml三角瓶中，加25ml 95%乙醇，待试样完全溶解后加25ml蒸馏水，摇匀。加入5滴1-萘酚酞指示剂，用0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至浅绿色30秒不退色为终点。在相同条件下作空白试验。

（2）计算　水杨酸含量按式（1-2-215）计算：

$$x(\%)=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_B\times 0.1381}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}215)$$

式中　V_1——滴定试样时所消耗的氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_2——空白试验时所消耗的氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1381——c(NaOH)=1mol/L氢氧化钠标准溶液1ml相当于水杨酸的克数。

（3）注意事项　所测两次结果之差不大于0.2%。

2. 干品初熔点测定

用双浴式熔点测定装置按通常方法测定。所测二次绝对值之差不应超过0.2℃。

3. 苯酚含量测定

（1）标准溶液配制

a．苯酚标准溶液甲　称取苯酚0.5g（准确至0.0002g）溶于蒸馏水中，转移至500ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀（有效期1个月）。

b．苯酚标准溶液乙　用移液管吸取溶液甲10ml于100ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀（有效期1个星期）。

c．苯酚标准溶液丙　用移液管吸取溶液乙10ml于50ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。该液含苯酚量为0.002%（有效期3天）。

（2）测定手续

a．标准比色液的制备　用移液管吸取苯酚标准溶液丙2ml于60ml分液漏斗中，依次加入5ml氢氧化铵-氯化铵缓冲液、0.5ml 2% 4-氨基安替吡啉溶液、0.5ml 8%铁氰化钾溶液，每次加入试剂均需摇匀。漏斗中的着色溶液用三氯甲烷萃取三次：第一次用10ml三氯甲烷，萃取后静止5分钟；第二、第三次用5ml三氯甲烷、萃取后静止分层，下层萃取液全部放入25ml带磨口的比色管中，用三氯甲烷稀释至20ml刻度，摇匀。制得相当于水杨酸中含苯酚量为0.2%的标准比色液。

b．试样比色液的制备　准确称取水杨酸试样1g（精确至0.001g）于50ml烧杯中，加入10ml 1mol/L氢氧化钠标准溶液，用玻璃棒仔细搅拌使之全部溶解。将试样全部倾入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管吸取试样液2ml于60ml分液漏斗中，依次加入5ml氢氧化铵-氯化铵缓冲液、0.5ml 2% 4-氨基安替吡啉溶液、0.5ml 8%铁氰化钾溶液，每次加入试剂均需摇匀，漏斗中的着色液用三氯甲烷萃取三次，萃取方法与标准比色液的制备相同即得样品比色液。

c．将样品比色液与标准比色液比色，颜色不得深于标准比色液即为合格。

（3）注意事项　8%铁氰化钾水溶液的有效期为1个星期；2% 4-氨基安替吡啉的有效期为1个星期。

4. 灰分测定

同通用灰分测定法。

（三）苯二甲酸酐

1. 色度测定

（1）仪器　比色管：长约17cm；内径约1.7cm；容积为25ml，应有塞。

（2）试剂　铂～钴标准液的制备：准确称取1.245g铂氯酸钾(K_2PtCl_6)和1.000g氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)，溶于200ml 6mol/L盐酸及适量水中，稀释至1000ml。此溶液为500号色度标准液，用0.1mol/L盐酸稀释至100ml，可制得任意号数的色度标准液，其式(1-2-216)如下：

$$V=\frac{N\times 100}{500} \qquad (1\text{-}2\text{-}216)$$

式中　V——欲制备100ml N号的色度标准液所用的500号色度标准液溶液之体积，ml；

N——欲制备色度标准溶液号数。

（3）测定方法　称取研细的苯二甲酸酐试样2g（准确至0.1g）于干燥清洁的比色管中，加入硫酸至25ml刻度处，摇至试样全部溶解，静置20分钟，立即与标准比色液在规定的比色箱内比色；或在白色背景下，沿轴线方向，用目测法与同体积色度标准液进行比较。若试样与某个标准液色度接近时(允许微带其它色调)，则该标准色度的号数即为试样的色度号。

（4）注意事项

a．色度测定时溶液色调与标准比色液色调不可比时（即稍带其它色调），一级品降为二级品，二级品则以液体清亮度为参考。

b．色度测定允许误差为一级品：5号；二级品：10号。

c．本试验所用的硫酸色度不得大于铂～钴标准10号。

d．色度标准液应密封保存，有效期为6个月。

2. 总酸度测定

（1）测定方法　称取研细的苯二甲酸酐0.6g（准确至0.0002g）于300ml磨口三角瓶中，加入80ml刚煮沸的蒸馏水，加热溶解，然后将溶液迅速冷却(不使其吸收空气中二氧化碳）加入2滴1%酚酞指示剂，用$c(NaOH)=0.25mol/L$氢氧化钠标准溶液滴定，至试液出现微红色为终点。

（2）计算　苯二甲酸酐的总酸度（按苯二甲酐计）按式（1-2-217）计算：

$$x(\%)=\frac{c_B\cdot V\times 0.07406}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}217)$$

式中　V——消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

0.07406——$c(NaOH)=1mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当于苯二甲酸酐的克数；

G——试样质量，g。

总酸度测定平行误差<0.1%。

3. 凝固点测定

套管式凝固点测定仪。

（1）测定方法　同本第六节羟基硅油凝固点的测定。

（2）凝固点按式（1-2-218）校正：

$$t = \Delta t + t_1$$

$$\Delta t = 0.00016 \times (t_1 - t_2) h \qquad (1\text{-}2\text{-}218)$$

式中 t——实际凝固点，℃；

Δt——温度计露出液面外的水银柱校正值，℃；

t_1——观察到的凝固点，℃；

t_2——辅助温度计的温度，℃；

h——露出液面水银柱高度（以温度计刻度表示）；

0.00016——水银在玻璃中的膨胀系数。

（3）注意事项 如使用局浸式精密温度计，则不必加辅助温度计，允许误差为0.1℃。

4. 苯二甲酸测定

（1）试剂 中性邻苯二甲酸钾溶液的配制：称取精制的邻苯二甲酸16.6128g于1000ml容量瓶中，加50ml水及490ml 95%乙醇，此时溶液如呈浑浊，可滴加蒸馏水，不断摇荡，即可清亮，然后加入400ml 0.5mol/L氢氧化钾乙醇溶液，摇匀，用蒸馏水稀释至1000ml，此溶液为邻苯二甲酸钾溶液，遇溴酚蓝指示剂呈蓝色，遇酚酞指示剂呈无色。

标定：称取精制的邻苯二甲酸0.05g(准确至0.0002g)于锥形瓶中，加50ml丙酮，使其全部溶解，加入6滴0.4%溴酚蓝乙醇指示剂，用中性邻苯二甲酸钾标准溶液滴至蓝色为终点(滴定时最好采用5ml密闭自动滴定管)，中性邻苯二甲酸钾的滴定度T(g/ml)按式(1-2-219)计算：

$$T = \frac{G}{V} \qquad (1\text{-}2\text{-}219)$$

式中 G——试样质量，g；

V——消耗中性邻苯二甲酸钾标准溶液的体积，ml。

（2）测定方法 用减量法称取研细的苯二甲酸酐试样5g（准确至0.0002g）于锥形瓶中，加50ml丙酮，摇动试样使全部溶解，加6滴0.4%溴酚蓝乙醇指示剂，用中性邻苯二甲酸钾标准液滴定至蓝色为终点。

（3）计算 苯二甲酸含量按式（1-2-220）计算

$$x = \frac{T \cdot V}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}220)$$

式中 x——苯二甲酸含量，%；

T——中性邻苯二甲酸钾标准溶液的滴定度，g/ml；

V——消耗中性邻苯二甲酸钾标准溶液的体积，ml；

G——试样质量，g。

（四）乙酸钠

1. 纯度测定

（1）测定方法 称取1.5g(称准至0.0002g)样品于铂坩埚中，缓缓加热至完全炭化，灼烧至灰白色，冷却，溶于少量水并转移到250ml锥形瓶中，加100ml水，冷却，加2～3滴0.1%甲基橙指示剂，用0.5mol/L盐酸标准溶液滴定至溶液呈橙色。

（2）计算 乙酸钠纯度按式（1-2-221）计算：

$$纯度(\%) = \frac{V \cdot c_B \times 0.08204}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}221)$$

式中 V——盐酸标准溶液的用量，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

G——样品质量，g；

0.08204——$c(HCl)=1mol/L$盐酸标准溶液1ml相当于乙酸钠的克数。

2. 不溶物测定

称取25g样品溶于250ml水中，于80℃水浴中保温1小时，用恒重的4号烧结玻璃漏斗过滤，以热水洗涤滤渣，在105～110℃烘箱中烘至恒重。滤渣质量不得大于：

以分析纯计：<1.3mg

以化学纯计：<2.5mg

3. pH值测定

称取5g样品溶于50ml不含二氧化碳的水中，用pH计测定。pH值应在7.5～9.2之间。

（五）苯甲酸

1. 含量测定

称取0.5g（准确至0.0002g）干燥样品，溶于5ml中性乙醇中，加30ml不含二氧化碳的水和3滴1%酚酞指示剂，用0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色。苯甲酸含量（x）按式（1-2-222）计算：

$$x(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.1221}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}222)$$

式中 V——氢氧化钠标准溶液的用量，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

G——样品质量，g；

0.1221——$c(NaOH)=1mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当于苯甲酸的克数。

2. 杂质测定

样品须称准至0.01g。

（1）灼烧残渣 称取5g样品置于恒重坩埚中，缓缓加热炭化，冷却，加0.5ml硫酸，继续加热至硫酸蒸气逸尽，于700℃灼烧至恒重。残渣质量不得大于：

以优级纯计：<0.5mg；

以分析纯计：<1.0mg；

以化学纯计：<2.5mg。

保留残渣用于重金属测定。

（2）氢氧化铵溶解试验 称取5g样品溶于40ml水及10ml氨水中，溶液应清亮透明无不溶物。

（3）氯化物 称取1g样品置于铂坩埚中，加0.5g无水碳酸钠和少量水混匀，于水浴上蒸干。加热炭化，在650℃中灼烧成白色残渣。残渣溶于15ml热水并移入25ml容量瓶中，用5mol/L硝酸中和并过量5ml，稀释至25ml，混匀。取20ml上述溶液，加0.1mol/L硝酸银1ml，放置10分钟，溶液所呈浑浊度不得大于标准。以下列数值的氯含量为标准：

以优级纯计：<0.008mg；

以分析纯计：<0.08mg；

以化学纯计：<0.16mg。

测上述数值的氯含量时应与样品同时同样处理。

（4）重金属测定 取(1)的残渣加2ml 6mol/L盐酸及1ml硝酸于水浴上蒸干，加20ml水和2.5ml 1mol/L乙酸溶解残渣，稀释至50ml。取20ml加10ml新制备的饱和硫化氢水，放置10分钟，溶液所呈暗色不得深于标准。取下列数量的铅为标准：

以优级纯、分析纯计：<0.01mg；

以化学纯计：<0.02mg。

加1.0ml 1mol/L乙酸与样品同体积同样处理。

五、塑解剂分析方法

（一）五氯硫酚锌盐

1．挥发分测定

按通用方法测定。测定温度为105℃，加热时间是2小时。

2．石蜡和硬脂酸加入量

（1）测定方法　取5g样品于200ml烧杯中，加入100ml石油醚在水浴上搅拌加热至沸腾，冷却后，过滤于已恒重的200ml蒸发皿中，并用50ml石油醚清洗，将石油醚蒸干至恒重。

（2）计算　石蜡和硬脂酸加入量（x）按式（1-2-223）计算：

$$x(\%)=\frac{W_2-W_1}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}223)$$

式中　W——试样质量，g；

W_1——蒸发皿质量，g；

W_2——剩余物和蒸发皿质量，g。

3．熔点

使用双浴式熔点测定装置按通用毛细管法测定。

4．氧化锌含量

（1）测定方法　取1g（称准至0.0002g）样品置于已恒重的25ml坩埚中，用浓硫酸润湿，先低温炭化，然后移至800℃高温炉中灼烧4小时至恒重。

（2）计算

$$\text{氧化锌含量}(\%)=\frac{W_2-W_1}{W}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}224)$$

式中　W——试样质量，g；

W_1——坩埚质量，g；

W_2——试样与坩埚灼烧后质量，g。

（二）塑解剂12-1

合成的塑解剂2,2′-二苯甲酰胺基二苯基二硫化物（简称12-1塑解剂）。

1．熔点测定

使用双浴式熔点测定装置按通用毛细管法测定。

2．加热减量

按通用方法测定。加热温度105℃，加热时间2小时。

3．灰分测定

按通用方法测定。

六、其它类物质分析方法

（一）工业甲醛溶液的分析方法

甲醛溶液为天然胶乳的防腐保存剂，亦称去氨剂。防腐效能优良，能抑制细菌的新陈代谢。甲醛还可作为轮胎、胶带类帘线浸胶的主要原料，以提高胶料与帘线的附着力。

1. 甲醛含量的测定

于250ml锥形瓶中加入50ml 1mol/L的无水亚硫酸钠溶液（有效期1个星期）及3滴0.1%的百里香酚酞乙醇溶液，用$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.5mol/L$硫酸标准溶液中和至浅蓝色消失。然后称取甲醛试样2.6～3.0g（称准至0.0002g），加入已中和过的上述溶液中，再用0.5mol/L硫酸标准溶液滴定至浅蓝色消失为终点。

甲醛的百分含量（x）按式（1-2-225）计算：

$$x(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.03003\times 2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}225)$$

式中 V——滴定试样消耗硫酸标准溶液的体积，ml；

c_B——硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

0.3003×2——$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=1mol/L$硫酸标准溶液1ml相当甲醛的克数；

G——试样质量，g。

2. 游离酸含量的测定

准确吸取10ml甲醛试样于250ml锥形瓶中，加入50ml新煮沸并冷却的水及2滴1%的酚酞乙醇溶液，用0.01mol/L的氢氧化钠标准溶液至微红色出现为终点。

游离酸（以甲酸计）含量（g/100ml）的计算见式（1-2-226）：

$$游离酸(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.046}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}226)$$

式中 V——滴定试样消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

0.046——$c(NaOH)=1mol/L$氢氧化钠标准溶液1ml相当甲酸的克数；

G——试样质量，g。

3. 铁的测定

（1）原理 盐酸羟胺将试样中的铁还原成二价铁。在pH值为2～9时，二价铁与邻菲啰啉生成稳定的红色络合物，即$[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$，最后比色测定铁含量。

（2）试剂和溶液

a．盐酸羟胺 10%溶液（此溶液当日配制有效）。

b．邻菲啰啉 0.2%溶液。称取0.2g邻菲啰啉，溶解在80℃的水中，冷却后稀释至100ml。此溶液贮存在阴凉处，当溶液有颜色时，则应重新配制。

c．无水亚硫酸钠 1mol/L的溶液。

d．铁标准溶液 1ml含0.01mgFe。

（3）测定步骤 准确吸取试样25ml于50ml具塞比色管中，加入6ml盐酸羟胺溶液，摇匀。加1mol/L亚硫酸钠溶液，调节pH值为2～9（用pH试纸检验）。加入5ml 0.2%邻菲啰啉，用水稀释至刻度，摇匀。放置20分钟后，所显色泽应与标准相同。

标准管的制备：准确吸取铁标准溶液若干毫升（如铁含量规格为0.0005%，则吸取12.5ml，相当于0.125mgFe）于另一比色管中，与试样同时同样处理。

（4）结果的表示和计算 铁含量（g/100ml）见式（1-2-227）。

$$铁含量(\%)=\frac{V\times 0.00001}{25}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}227)$$

式中 V——吸取铁标准溶液的体积，ml；

0.00001——1ml铁标准溶液相当于铁的克数。

（二）工业用氢氧化钠的分析方法

1. 工业用氢氧化钠中氢氧化钠和碳酸钠含量的测定

（1）原理 试样溶液中先加入氯化钡，使碳酸钠转化为碳酸钡沉淀，然后以酚酞为指示剂，用标准盐酸溶液滴定至终点，测出氢氧化钠含量。另取一份试样溶液，以甲基橙为指示剂，用标准盐酸溶液滴定至终点测得氢氧化钠与碳酸钠之总和，减去氢氧化钠含量，则可得碳酸钠之含量。

（2）测定步骤 用已知质量的称量瓶迅速称取固体氢氧化钠38±1g或液体氢氧化钠50g（称准至0.01g），放入1000ml容量瓶中，加水溶解，稀释至接近刻度，冷却到室温后稀释至刻度，摇匀。此溶液为试样溶液。

准确吸取50ml试样溶液于250ml具塞磨口锥形瓶中，加入20ml 10%的氯化钡溶液（使用前以酚酞为指示剂，用氢氧化钠溶液调至微红色），再加入2～3滴酚酞指示剂，在搅拌下，用c(HCl)=1mol/L盐酸标准溶液密闭滴定至溶液呈微红色为终点，消耗盐酸标准溶液体积为V_1。

准确吸取50ml试样溶液于另一个250ml具塞磨口锥形瓶中，加2～3滴0.1%(m/V)的甲基橙指示剂溶液，在搅拌下用1mol/L盐酸标准溶液密闭滴定至溶液呈橙色为终点，消耗盐酸标准溶液体积为V_2。

（3）结果的表示和计算 氢氧化钠百分含量以式（1-2-228）计算：

$$\mathrm{NaOH}(\%)=\frac{V_1\cdot c_B\times 0.040}{m\times\frac{50}{1000}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}228)$$

式中 V_1——以酚酞为指示剂时，滴定试样溶液消耗的盐酸标准溶液的体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.040——c(HCl)=1mol/L的盐酸标准溶液1ml相当于氢氧化钠的克数。

碳酸钠百分含量见式（1-2-229）：

$$\mathrm{Na_2CO_3}(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.05299}{m\times\frac{50}{1000}}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}229)$$

式中 V_2——以甲基橙为指示剂时，滴定试样溶液消耗的盐酸标准溶液的体积，ml；

0.05299——c(HCl)=1mol/L盐酸标准溶液1ml相当于碳酸钠的克数。

（三）工业水杨酸的分析方法

1. 水杨酸含量的测定

称取试样约0.4g（称准至0.0002g），放入250ml锥形瓶中，加25ml 95%的乙醇，待试样完全溶解后加蒸馏水25ml，摇匀，加5滴0.2%的1-萘酚酞乙醇溶液（0.2g 1-萘酚酞溶于50ml乙醇中，然后加蒸馏水50ml），用0.1mol/L的氢氧化钠标准溶液滴定至浅绿色30秒不消失为终点。

同时，在相同条件下做空白试验。

水杨酸百分含量以式（1-2-230）计算：

$$\text{水杨酸}(\%)=\frac{(V-V_0)\cdot c_B\times 0.1381}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}230)$$

式中 V——滴定试样消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

V_0——滴定空白消耗氢氧化钠标准溶液体积，ml；

c_B——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

0.1381——c(NaOH)＝1mol/L氢氧化钠标准溶液1ml相当于水杨酸的克数；

G——试样质量，g。

（四）亚麻仁油的分析方法

1．碘价测定

（1）韦氏法

a．韦氏液配制　称取升华碘片13g（准确至0.1g），溶解于1000ml冰醋酸❶中，置水浴锅上微热使碘完全溶解（温度不超过100℃），冷却后倾出200ml，其余部分通入纯净而干燥的氯气，至游离碘色消失，而呈桔红色为止；若通氯气过多，颜色过浅可倾入事先取出之碘液，其浓度用硫代硫酸钠标准溶液滴定时，所用硫代硫酸钠量恰为不加氯气的2倍（韦氏液为氯化碘的冰醋酸液不能有多余的游离碘）。

b．测定步骤　按表1-2-26称取油样（准确至0.0002g）于碘量瓶中，加三氯甲烷10ml，摇荡使其均匀，准确加入韦氏液25ml，塞紧瓶塞并以少量15%碘化钾溶液封口（勿使流入瓶中），然后摇匀，置于暗处（20℃左右），放置30分钟（碘价130以上的试样放置60分钟），促使加成反应完全，停放后再加入15%碘化钾20ml和蒸馏水100ml，在不断摇动下用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至近终点时，加入0.5%淀粉指示液2ml，继续滴定至蓝色消失为终点，同时作空白试验。碘价计算见式（1-2-231）：

$$碘价=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.1269}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}231)$$

式中　V_2——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_1——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1269——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于碘的克数。

（2）溴甲醇法

a．溴甲醇液配制　取溴10～10.2ml加入1000ml饱和溴化钠无水甲醇溶液中，摇匀放置24小时备用。

表 1-2-26　称取油样的质量范围

碘　价	精密称取油样克数，g	碘　价	精密称取油样克数，g
80～100	0.2800～0.3000	140～160	0.1700～0.1900
100～120	0.2300～0.2500	160～180	0.1500～0.1700
120～140	0.1900～0.2100	180～200	0.1400～0.1600

b．测定步骤　称取油样0.15g（准确至0.0002g）于250ml碘量瓶中，加10ml三氯甲烷，用移液管加入20ml溴甲醇溶液，密塞振摇5分钟，加入10%碘化钾溶液15ml，再振摇15分钟，以蒸馏水冲洗瓶口，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至近终点时加0.5%淀粉指示剂2ml，继续滴定至蓝色消失为终点，同时作空白试验。

碘价的计算同韦氏法。

❶ 冰醋酸不得含有还原性杂质，精制方法如下：800ml冰醋酸内加入高锰酸钾8～10g，移入圆底烧瓶中，装以回流冷凝管，进行加热回流，然后静置至氧化完全，再将烧瓶内容物移入蒸馏瓶进行蒸馏，接取118～119℃之馏出物。

2. 皂化价的测定

称取油样2g（准确至0.0002g）于250ml锥形瓶中，准确加入0.5mol/L氢氧化钾溶液25ml，接上回流冷凝管，在水浴上回流1小时，使试样皂化完全。然后取下回流冷凝管，加入95%中性乙醇10ml及1%酚酞指示剂5滴，趁热立即以c(HCl)=0.5mol/L盐酸标准溶液滴定至红色消失为终点，同时作空白试验。皂化价（mgKOH/g）计算见式（1-2-232）：

$$皂化价=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 56.1}{G} \qquad (1\text{-}2\text{-}232)$$

式中 V_2——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，ml；

V_1——试样消耗盐酸标准溶液体积，ml；

c_B——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

56.1——c(HCl)=1mol/L盐酸标准溶液1ml相当于氢氧化钾的毫克数。

（五）橡胶胶粘剂A的分析方法

游离甲醛和结合甲醛含量的测定

（1）原理 试样中的游离甲醛在碱性碘溶液中被次碘酸钠氧化生成稳定的甲酸钠。过量的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，可测得游离甲醛含量。

试样在酸性条件下水解释放出甲醇，在碱性碘溶液中甲醇被次碘酸钠氧化成甲醛，再进一步氧化成稳定的甲酸钠。过量的碘以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。从滴定消耗的硫代硫酸钠溶液体积中减去测定游离甲醛时所消耗的硫代硫酸钠溶液体积，可测得结合甲醛含量。

（2）测定步骤

a．试液的制备 称取0.5g（称准至0.0002g）试样，用40℃的蒸馏水溶于500ml容量瓶中，冷却后用水稀释至刻度。摇匀，作为试液。

b．游离甲醛含量的测定 准确吸取25ml试液于250ml碘量瓶中，加入2mol/L氢氧化钠溶液15ml，然后用移液管加入0.05mol/L碘标准溶液25ml，盖紧瓶塞，放暗处静置15分钟后，加入1mol/L硫酸溶液25ml，用0.1mol/L的硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加几滴5%的淀粉溶液，继续滴定至无色，记录硫代硫酸钠标准溶液消耗的体积V_1。

c．结合甲醛含量的测定 准确吸取25ml试液于250ml碘量瓶中，加入预热至30～35℃的1mol/L硫酸溶液10ml，在温度为60℃的水浴中保温2分钟后，加入2mol/L氢氧化钠溶液25ml，然后用移液管加入0.05mol/L碘标准溶液25ml，盖紧瓶塞，放暗处静置15分钟后，加入1mol/L硫酸溶液25ml，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色时，加几滴5%的淀粉溶液，继续滴定至无色，记录硫代硫酸钠消耗的体积V_2。同时作空白试验。

（3）结果的表示和计算 游离甲醛的百分含量计算见式（1-2-233）：

$$游离甲醛(\%)=\frac{(V_0-V_1)\cdot c_B\times 500\times 0.01502}{m\times 25}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}233)$$

结合甲醛的百分含量计算见式（1-2-234）：

$$结合甲醛(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 500\times 0.01502}{m\times 25}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}234)$$

式中 V_0——空白试验消耗硫代硫酸钠体积，ml；

V_1——游离甲醛含量测定时消耗的硫代硫酸钠体积，ml；

V_2——结合甲醛含量测定时消耗的硫代硫酸钠体积，ml；

c_B——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.01502——1mol/L的硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于甲醛的克数。

（六）橡胶胶粘剂RS的分析方法

间苯二酚含量测定

（1）原理　亚硝酸钠与氨基苯磺酸在盐酸存在下生成对氯化重氮苯磺酸，它能与间苯二酚生成有颜色的偶氮化合物，以淀粉碘化钾试纸指示兰色为终点。其反应式如下：

（2）测定步骤　称取0.5 g（称准至0.0002 g）试样于600ml烧杯中，加入体积比为3:7盐酸溶液300ml，待试样溶解后，在搅拌下于冰浴中将试液温度降至10℃以下。用0.5mol/L亚亚硝酸钠标准溶液滴定。滴定时应将滴定管尖端插入试液内，并将耗用理论量90%的亚硝酸钠标准溶液在2分钟内一次加入。然后提高滴定管尖端至离开液面，再慢慢滴入0.5mol/L亚硝酸钠标准溶液至试液在淀粉碘化钾试纸上出现蓝色斑点，5分钟后，经试验仍在试纸上出现蓝色斑点即为终点。

（3）结果的表示和计算　间苯二酚百分含量的计算见式（1-2-235）：

$$间苯二酚(\%)=\frac{V\cdot c_B\times 0.05505}{m}\times 100 \qquad (1\text{-}2\text{-}235)$$

式中　V——滴定试样消耗亚硝酸钠标准溶液体积，ml；

c_B——亚硝酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

0.05505——1mol/L亚硝酸钠标准溶液1ml相当于间苯二酚的克数。

附录　试剂溶液配制的一般规定

1. 本规定所用的水在没有注明其它要求时，均为蒸馏水或符合分析要求的离子交换水。

2. 只写试剂名称，即符合原规格的试剂。所用试剂的纯度应满足试验准确度之需要，一般均为分析纯以上。

3. 配制低浓度溶液时或更稀的标准溶液时，应于临用前将浓度较高的溶液或较高的标准溶液用煮沸并冷却的水稀释，必要时重新标定。

4. 百分浓度　百分浓度是指以100份溶液中所含溶质的份数来表示的浓度。由于溶质和溶液的份数可用质量单位，也可用体积单位表示，所以百分浓度的表示法又有多种，常用的有如下几种。

（1）质量-质量百分浓度　符号为%(w/w)或%(g/g)。系指100 g溶液中所含溶质的克数。

（2）质量-体积百分浓度　符号为%(w/v)或%(g/ml)。系指100ml溶液中所含溶质（多为固体）的克数。

（3）体积-体积百分浓度　符号为%(v/v)或%(ml/ml)。

5. 物质的量浓度　以1000ml溶液中所含溶质（以摩尔为单位）表示的浓度为物质的量浓度。其基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子或是这些粒子的特定组合。例

如，1mol氧分子的质量为32g，在数值上等于过去所说的1克分子，即以分子为基本单元的物质，其摩尔数等于克分子数。

附录一　一般试剂配制

1．酸类溶液

酸的名称	浓　度	配制用量与方法
硝酸 $c(HNO_3)$	16mol/L	相对密度1.42的浓硝酸即为16mol/L
	6mol/L	取16mol/L $HNO_3$375ml用水配成1L
	3mol/L	取16mol/L $HNO_3$188ml用水配成1L
	2mol/L	取16mol/L $HNO_3$125ml用水配成1L
	1mol/L	取16mol/L $HNO_3$63ml用水配成1L
	体积比	
	1:1	取16mol/L $HNO_3$500ml与500ml水配制
	1:3	取16mol/L $HNO_3$250ml与750ml水配制
	1:4	取16mol/L $HNO_3$200ml与800ml水配制
	1:9	取16mol/L $HNO_3$100ml与900ml水配制
	1:99	取16mol/L $HNO_3$10ml与990ml水配制
盐酸 $c(HCl)$	12mol/L	相对密度1.19的HCl即为12mol/L
	6mol/L	取12mol/L的HCl500ml用水配成1L
	4mol/L	取12mol/L的HCl334ml用水配成1L
	3mol/L	取12mol/L的HCl250ml用水配成1L
	2mol/L	取12mol/L的HCl167ml用水配成1L
	1mol/L	取12mol/L的HCl84ml用水配成1L
	体积比	
	1:1	取12mol/L的HCl500ml与500ml水配制
	1:2	取12mol/L的HCl333ml与667ml水配制
	1:3	取12mol/L的HCl250ml与750ml水配制
	1:4	取12mol/L的HCl200ml与800ml水配制
	1:9	取12mol/L的HCl100ml与900ml水配制
硫酸 $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$	36mol/L	相对密度1.84的$H_2SO_4(\frac{1}{2})$即为36mol/L
	9mol/L	将252ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水配成1L
	6mol/L	将167ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水配成1L
	3mol/L	将84ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水配成1L
	2mol/L	将56ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水配成1L
	1mol/L	将28ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水配成1L
	体积比	
	1:1	将500ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水500ml配制
	1:2	将333ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水667ml配制
	1:9	将100ml$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=36mol/L硫酸用水900ml配制
磷酸 $c(\frac{1}{3}H_3PO_4)$	14.7mol/L	85%的磷酸$H_3PO_4(\frac{1}{3})$即为14.7mol/L
甲（蚁）酸 $c(HCOOH)$	6mol/L	26%的HCOOH即为6mol/L
氢溴酸 $c(HBr)$	9mol/L	48%的HBr即为9mol/L
磷钼酸	4%	将40g磷钼酸($H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$)用乙醇配成1L

续表

酸的名称	浓　度	配制用量与方法
酒石酸 $c(\frac{1}{2}H_2C_4H_4O_6)$	4mol/L	将300g$H_2C_4H_4O_6$用水配成1L
	2mol/L	将150g$H_2C_4H_4O_6$用水配成1L
	0.5mol/L	将37.5g$H_2C_4H_4O_6$用水配成1L
氢氟酸 $c(HF)$	26.3mol/L	48%的氢氟酸即为26.3mol/L
高氯酸 $c(HClO_4)$	9.2mol/L	60%的高氯酸($HClO_4$)即为9.2mol/L
柠檬酸 $H_3C_6H_5O_7$ $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	1mol/L	将192g$H_3C_6H_5O_7$用水配成1L或将210g$H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$用水配成1L
	0.5mol/L	将96g$H_3C_6H_5O_7$（或105g$H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$）用水配成1L
磺基水杨酸 $HOC_6H_3(COOH)SO_3H \cdot 2H_2O$	25%	250g磺基水杨酸用水配成1L
草酸 $c(\frac{1}{2}H_2C_2O_4)$	3mol/L	将189g草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)用水配成1L
	2mol/L	将126g草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)用水配成1L
	1mol/L	将63g草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)用水配成1L
	10%	将100g草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)用水配成1L
硼酸 H_3BO_3	4%	取40g硼酸溶于水中并配成1L
	2%	取20g硼酸溶于水中并配成1L
冰醋酸 CH_3COOH	17mol/L	相对密度为1.05的冰醋酸(CH_3COOH)即为17mol/L
	6mol/L	取17mol/L冰醋酸353ml用水配成1L
	3mol/L	取17mol/L冰醋酸177ml用水配成1L
	2mol/L	取17mol/L冰醋酸118ml用水配成1L
	1mol/L	取17mol/L冰醋酸59ml用水配成1L
	体积比	
	1:2	取17mol/L冰醋酸333ml用667ml水配制
	1:3	取17mol/L冰醋酸250ml用750ml水配制
	1:4	取17mol/L冰醋酸200ml用800ml水配制
琥珀酸 $H_2C_4H_4O_4$	0.5mol/L	取118g琥珀酸($H_2C_4H_4O_4$)用水配成1L
	0.25mol/L	取59g琥珀酸($H_2C_4H_4O_4$)用水配成1L
苯甲酸 $C_7H_6O_2$	1mol/L	取122g苯甲酸($C_7H_6O_2$)用水配成1L
酒石酸氢钾 $KHC_4H_4O_6$	1mol/L	取188g酒石酸氢钾($KHC_4H_4O_6$)用水配成1L
苯二甲酸氢钾 $KHC_8H_4O_4$	1mol/L	取204g苯二甲酸氢钾($KHC_8H_4O_4$)用水配成1L
乳酸 $HC_3H_5O_3$	1mol/L	取94g乳酸($HC_3H_5O_3$)用水配成1L

液体酸类及氨水百分数溶液之配制法见下表，用水配成1L

试剂名称	相对密度	需要配制的稀释溶液						
		浓溶液	25%	20%	10%	5%	2%	1%
盐酸	1.18	37%	635ml	497ml	237ml	115.5ml	45.5ml	23ml
硫酸	1.84	96%	168ml	130ml	61ml	29ml	11.5ml	6ml
硝酸	1.40	70%	313ml	244ml	115ml	56ml	22ml	11ml
冰醋酸	1.05	99%	248ml	197ml	97ml	48ml	19ml	9.5ml
氨水	0.91	27%	不稀释	814ml	422ml	215ml	87ml	44ml

2. 碱类溶液

碱的名称	浓　度	配制用量与方法
氢氧化钠 $c(NaOH)$	6mol/L	将240gNaOH用水配成1L
	4mol/L	将160gNaOH用水配成1L
	3mol/L	将120gNaOH用水配成1L
	2mol/L	将80gNaOH用水配成1L
	1mol/L	将40gNaOH用水配成1L
	0.5mol/L	将20gNaOH用水配成1L
	0.1mol/L	将4gNaOH用水配成1L
	5%	将50gNaOH用水配成1L
	10%	将100gHaOH用水配成1L
	40%	将400gNaOH用水配成1L
	饱和液	将500gNaOH用水配成1L
氢氧化钾 $c(KOH)$	4mol/L	将339gKOH用水配成1L
	3mol/L	将170gKOH用水配成1L
	2mol/L	将113gKOH用水配成1L
	1mol/L	将56gKOH用水配成1L
	0.5mol/L	将28gKOH用水配成1L
	0.5mol/L（乙醇溶液）	将28gKOH用醛的乙醇配成1L
氢氧化钙 $c(\frac{1}{2}Ca(OH)_2)$	0.04mol/L	饱和溶液〔1L水中含1.3gCaO或17gCa(OH)$_2$〕
氢氧化钡	0.02mol/L	饱和溶液〔1L水中含Ba(OH)$_2$·8H$_2$O63g〕
氢氧化铵 $c(NH_4OH)$	15mol/L	相对密度0.91的NH$_4$OH即为15mol/L
	6mol/L	取15mol/L的NH$_4$OH400ml用水配成1L
	4mol/L	取15mol/L的NH$_4$OH268ml用水配成1L
	3mol/L	取15mol/L的NH$_4$OH200ml用水配成1L
	2mol/L	取15mol/L的NH$_4$OH134ml用水配成1L
	1mol/L	取15mol/L的NH$_4$OH67ml用水配成1L
	1:1	取15mol/L的NH$_4$OH500ml与500ml水混合
	1:40	取15mol/L的NH$_4$OH1份与40份水混合

3. 盐类溶液

盐的名称	浓　度	配制用量与方法
硫氰酸铵 NH_4CNS	15%	将150gNH$_4$CNS用水配成1L
	20%	将200gNH$_4$CNS用水配成1L
	0.1%	将1gNH$_4$CNS用水配成1L
	0.5mol/L	将38gNH$_4$CNS用水配成1L
	0.1mol/L	将8gNH$_4$CNS用水配成1L
亚硫酸氢铵 NH_4HSO_3	1%	将10gNH$_4$HSO$_3$用水配成1L
	0.1%	将1gNH$_4$HSO$_3$用水配成1L
硝酸铵 NH_4NO_3	25mol/L	将200gNH$_4$NO$_3$用水配成1L
	10%	将100gNH$_4$NO$_3$用水配成1L
	2%	将20gNH$_4$NO$_3$用水配成1L

续表

盐的名称	浓　度	配制用量与方法
磷酸氢二铵 $c(\frac{1}{2}(NH_4)_2HPO_4)$	0.5mol/L	将22g$(NH_4)_2HPO_4$用水配成1L
	10%	将100g$(NH_4)_2HPO_4$用水配成1L
氯化铵 $c(NH_4Cl)$	3mol/L	将160gNH_4Cl用水配成1L
	饱和溶液	将290gNH_4Cl用水配成1L
	10%	将100gNH_4Cl用水配成1L
	2%	将20gNH_4Cl用水配成1L
碳酸铵	20%	将200g碳酸铵用水配成1L
	饱和溶液	将碳酸铵溶于水中，直到不溶为止
柠檬酸铵 $(NH_4)_3C_6H_5O_7$	20%	将200g$(NH_4)_3C_6H_5O_7$用水配成1L
乙酸铵 CH_3COONH_4	4mol/L	将300gCH_3COONH_4用水配成1L
	3mol/L	将150gCH_3COONH_4用水配成1L
	60%	将600gCH_3COONH_4用水配成1L
	5%	将50gCH_3COONH_4用水配成1L
草酸铵 $(NH_4)_2C_2O_4$	0.1%	将1g$(NH_4)_2C_2O_4$用水配成1L
	10%	将100g$(NH_4)_2C_2O_4$用水配成1L
	饱和溶液	根据需要决定用量，加入草酸铵直到不溶解为止
	0.5mol/L	将35g$[\frac{1}{2}(NH_4)_2C_2O_4]$草酸铵用水配成1L
氯化钾 KCl	1mol/L	将75gKCl用水配成1L
	0.5mol/L	将37.5gKCl用水配成1L
	饱和溶液	根据需用量决定用水量，用KCl直到不溶
铬酸钾 K_2CrO_4	1mol/L	将194.2gK_2CrO_4用水配成1L
	5%	将50K_2CrO_4用水配成1L
	1mol/L（作盐）	$c(1/2K_2CrO_4)=1mol/L$：称取97.1gK_2CrO_4用水配成1L
	0.5mol/L（作盐）	$c(1/2K_2CrO_4)=0.5mol/L$：称取48.6gK_2CrO_4用水配成1L
	1mol/L（作氧化剂）	$c(1/6K_2CrO_4)=1mol/L$：称取32.4gK_2CrO_4用水配成1L
	0.5mol/L（作氧化剂）	$c(1/6K_2CrO_4)=0.5mol/L$：称取16.2gK_2CrO_4用水配成1L
重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$	1mol/L（作盐）	$c(1/2K_2Cr_2O_7)=1mol/L$：称取147.1g$K_2Cr_2O_7$用水配成1L
	0.5mol/L（作盐）	$c(1/2K_2Cr_2O_7)=0.5mol/L$：称取74g$K_2Cr_2O_7$用水配成1L
	1mol/L（作氧化剂）	$c(1/6K_2Cr_2O_7)=1mol/L$：称取49g$K_2Cr_2O_7$用水配成1L
	0.5mol/L（作氧化剂）	$c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.5mol/L$：称取24.5g$K_2Cr_2O_7$用水配成1L
	5%	将50g$K_2Cr_2O_7$用水配成1L
	饱和溶液	根据需用量决定用水量，加$K_2Cr_2O_7$至不再溶解为止
碘化钾 KI	0.5mol/L	将83gKI用水配成1L
	60%	将600gKI用水配成1L
	25%	将250gKI用水配成1L
	20%	将200gKI用水配成1L
	10%	将100gKI用水配成1L

续表

盐的名称	浓　度	配制用量与方法
氟化钾 KF	20%	将200gKF用水配成1L
亚铁氰化钾 （亦称黄血盐） $c[\frac{1}{4}K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O]$	1mol/L	将106g$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$用水配成1L
	0.5mol/L	将53g$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$用水配成1L
	0.1mol/L	将10.6g$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$用水配成1L
铁氰化钾 （亦称赤血盐） $c[\frac{1}{3}K_3Fe(CN)_6]$	1mol/L	将110g$K_3Fe(CN)_6$用水配成1L
	0.5mol/L	将55g$K_3Fe(CN)_6$用水配成1L
	0.1mol/L	将11g$K_3Fe(CN)_6$用水配成1L
硫氰酸钾 KCNS	0.5mol/L	将49gKCNS用水配成1L
	0.1mol/L	将10gKCNS用水配成1L
碳酸钾 $c(1/2K_2CO_3)$	0.5mol/L	将34.6gK_2CO_3（或43.8g$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$）用水配成1L
氯酸钾 $KClO_3$	1mol/L	将122.6g$KClO_3$溶于水，并用水配成1L
溴化钾 KBe	0.5mol/L	将60gKBr用水配成1L
磷酸氢二钠 $c(1/2Na_2HPO_4)$ $c(Na_2HPO_4)$	1mol/L	将179g$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$用水配成1L
	0.5mol/L	将89.5g$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$用水配成1L
	10%	将100g$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$用水配成1L
硫化钠 $c(1/2Na_2S \cdot 9H_2O)$ $Na_2S \cdot 9H_2O$	2mol/L	将240g$Na_2S \cdot 9H_2O$用水溶解，加40gNaOH用水配成1L
	10%	将100g$Na_2S \cdot 9H_2O$用水配成1L
	5%	将50g$Na_2S \cdot 9H_2O$用水配成1L
	2%	将20g$Na_2S \cdot 9H_2O$用水配成1L
	1%	将10g$Na_2S \cdot 9H_2O$用水配成1L
亚硫酸钠 $c(1/2Na_2SO_4)$ Na_2SO_4	0.5mol/L	将63g$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$用水配成1L
	0.1mol/L	将12.6g$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$用水配成1L
	10%	将100g$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$用水配成1L
	5%	将50g$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$用水配成1L
氯化钠 NaCl	0.5mol/L	将29.3gNaCl用水配成1L
	饱和溶液	将需要量的水，用NaCl饱和，1L水中约300g
草酸钠 $c(1/2Na_2C_2O_4)$	1mol/L	将67g$Na_2C_2O_4$用水配成1L
	0.5mol/L	将33.5g$Na_2C_2O_4$用水配成1L
	10%	将100g$Na_2C_2O_4$用水配成1L
亚硝酸钠 $NaNO_2$	0.5mol/L	将35.4g$NaNO_2$用水配成1L
	0.1%	将1g$NaNO_2$用水配成1L
硫酸钠 $c(1/2Na_2SO_4)$	0.5mol/L	将80.5g$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$用水配成1L
		将161g$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$用配成1L
四硼酸钠 $c(1/2Na_2B_4O_7)$	0.2mol/L	将38.5g$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$用水配成1L
	1mol/L	将190.7g$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$用水配成1L

续表

盐的名称	浓　度	配制用量与方法
硫代硫酸钠 $c(\frac{1}{2}Na_2S_2O_3)$ (作盐)	1mol/L	将125g$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$用水配成1L
	0.5mol/L	将62.5g$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$用水配成1L
碳酸钠 $c(\frac{1}{2}Na_2CO_3)$	3mol/L	将159gNa_2CO_3（或429g$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$）用水配成1L
	1mol/L	将53gNa_2CO_3（或143g$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$）用水配成1L
	0.5mol/L	将26.5gNa_2CO_3（或71.5g$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$）用水配成1L

4. 其它溶液

物质名称	浓　度	配制用量与方法
乙醇 C_2H_5OH	5%	将50ml无水乙醇用水配成1L
氯化铁 $c(\frac{1}{3}FeCl_3)$ $FeCl_3$	1mol/L	将90g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶于80ml[$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$=6mol/L]硫酸中，用水配成1L
	10%	将100g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶于100ml浓盐酸中，用水配成1L
	5%	将50g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶于50ml浓盐酸中，用水配成1L
硫酸亚铁 $c(\frac{1}{2}FeSO_4)$ $FeSO_4$	0.5mol/L	溶解69.5g$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，加入浓硫酸5ml然后用水配成1L，内放入小铁钉二枚
	5%	溶解50g硫酸亚铁于适量水中，加入浓硫酸2ml用水配成1L
	1%	溶解10g硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)于适量水中，加入浓硫酸2ml，用水配成1L
氯化钡 $c(\frac{1}{2}BaCl_2)$ $BaCl_2$	0.5mol/L	溶解61.1g$BaCl_2 \cdot H_2O$用水配成1L
	0.1mol/L	溶解12.5g$BaCl_2 \cdot H_2O$用水配成1L
	10%	将100g$BaCl_2 \cdot H_2O$用水配成1L
硝酸银 $AgNO_3$	0.5mol/L	溶解85g$AgNO_3$用水配成1L
	0.1mol/L	溶解17g$AgNO_3$用水配成1L
	1%	将10g$AgNO_3$用水配成1L
阿拉伯树胶	20%	200g阿拉伯树胶溶于水中，并用水配成1L
动物胶	0.5%	0.5g动物胶用水配成100ml（临用时配制）
	1%	1g动物胶用水配成100ml（临用时配制）
氯化汞 $HgCl_2$	0.1mol/L	将27.2g$HgCl_2$用水配成1L
	饱和溶液	在水中加入$HgCl_2$至不溶解为止(约含$HgCl_2$5%)
乙酸锌 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	3%	30g乙酸锌溶于水中，并用水配成1L
氯化钙 $c(\frac{1}{2}CaCl_2)$ $CaCl_2$	0.5mol/L	溶解54.5g$CaCl_2 \cdot 6H_2O$，用水配成1L
	5%	50g氯化钙用水配成1L
甲醛 HCHO	40%	市售浓甲醛溶液即40%
	8%	将200ml 40%甲醛用水配成1L
过氧化氢 H_2O_2	30%	市售浓过氧化氢即30%
	3%	将100ml 30%H_2O_2用水配成1L
乙酸铅 $Pb(CH_3COO)_2$	0.25mol/L	溶解95g$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$，用水配成1L
	5%	将50g$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$用水配成1L

续表

物质名称	浓　度	配制用量与方法
盐酸二苯胍 $(C_6H_5NH)_2C{=}NH\cdot HCl$	25%	将盐酸二苯胍250g用水配成1L
氯化亚锡	0.25mol/L	方法Ⅰ：溶解56.4g$SnCl_2\cdot 2H_2O$于100ml浓盐酸中，用水配成1L
		方法Ⅱ：溶解28g金属锡于100ml浓盐酸中，用水配成1L
	40%	称取400g氯化亚锡于200ml浓盐酸中，用水配成1L
	25%	称取250g$SnCl_2\cdot 2H_2O$于200ml浓盐酸中，用水配成1L
硫酸锰 $MnSO_4$	6%	溶解60g$MnSO_4\cdot 5H_2O$于1L水中
	混合液	溶解67g$MnSO_4\cdot 5H_2O$于500ml水中，加浓磷酸138ml，浓$H_2SO_4$130ml，用水稀释，并配成1L
盐酸-氯化钠混合溶液	混合液	称取320gNaCl溶于1250ml水中，加入浓盐酸100ml
饱和溴水	饱和溶液	1L水中加50g溴（约16ml）至水中不溶解为止
硝酸溴	饱和溶液	浓硝酸用溴素饱和
氨-氯化铵缓冲溶液	pH值=10	称取54g氯化铵溶于200ml水中，加入350ml浓氨水，用水稀释至1L
乙酸钠缓冲溶液	pH值=5.5	1mol/L乙酸与1mol/L乙酸钠等体积混合
	pH值=4.6	136g乙酸钠，加120mol冰醋酸，用水稀释至500ml
	pH值=5.7	130g无水乙酸钠，加17ml冰醋酸，用水配成1L
六亚甲基四胺缓冲溶液	pH值=5.5	100g六亚甲基四胺，溶于200ml水，加30ml浓盐酸，用水配成1L
常用的缓冲溶液系列	pH值=3.6	$NaAc\cdot 3H_2O$16g溶于水，加6mol/L乙酸268ml，用水稀释至1L
	pH值=4.0	$NaAc\cdot 3H_2O$40g溶于水，加6mol/L乙酸268ml，用水稀释至1L
	pH值=4.5	$NaAc\cdot 3H_2O$64g溶于水，加6mol/L乙酸136ml，用水稀释至1L
	pH值=5	$NaAc\cdot 3H_2O$100g溶于水，加6mol/L乙酸68ml，用水稀释至1L
	pH值=5.7	$NaAc\cdot 3H_2O$200g溶于水，加6mol/L乙酸26ml，用水稀释至1L
	pH值=7	NH_4Ac154g，用水配成1L
	pH值=7.5	NH_4Ac120g，加15mol/L氨水2.8ml，用水配成1L
	pH值=8.0	NH_4Cl100g，加15mol/L氨水7ml，用水稀释至1L
	pH值=8.5	NH_4Cl280g，加15mol/L氨水17.6ml，用水稀释至1L
	pH值=9.0	NH_4Cl70g，加15mol/L氨水48ml，用水稀释至1L
	pH值=9.5	NH_4Cl60g，加15mol/L氨水130ml，用水稀释至1L
常用缓冲溶液系列	pH值=10	NH_4Cl54g加15mol/L氨水394ml，用水配成1L
	pH值=10.5	NH_4Cl18g加15mol/L氨水350ml，用水配成1L
	pH值=11	NH_4Cl6g加15mol/L氨水414ml，用水配成1L
	pH值=12	0.01mol/LNaOH溶液
	pH值=13	0.1mol/LNaOH溶液
	pH值=0	1mol/L盐酸溶液
	pH值=1	0.1mol/L盐酸溶液
徐伯溶液		甲、5%碘乙醇溶液：25g碘溶于500ml乙醇中
		乙、6%氯化汞乙醇溶液：30g氯化汞溶于500ml乙醇中
		将上述两种溶液过滤后混合，并加入50ml浓盐酸，此溶液可在暗处保存15天

续表

物质名称	浓　度	配制用量与方法
韦氏溶液		方法1.称取7.9g三氯化碘与5.8g纯碘用冰醋酸配成1L 方法2.称取13g碘溶于1L冰醋酸中，取出200ml于棕色瓶中，置阴暗处供调整韦氏溶液用，其余300ml溶液通入氯气，溶液由深色逐渐变为桔红色透明。氯气通入量应使1体积新配的韦氏溶液所消耗的硫代硫酸钠$c(Na_2S_2O_3)=0.1mol/L$标准溶液近于2体积碘溶液所消耗量。如氯气通入量过多，可用预先保存的碘溶液加入调整
溴化汞	5%	称取50g溴化汞用乙醇配成1L
溴化钾与溴酸钾水溶液		称取9.9167g溴化钾和2.7833g溴酸钾，溶于水中，并用水配成1L
氯化钾乙醇水溶液	2%	称取20g氯化钾溶于水中，加入400ml乙醇，然后用水配成1L
碘乙醇溶液 $c(\frac{1}{2}I_2)$	0.1mol/L 0.2mol/L	称取13g碘，溶于1L乙醇中 称取26g碘，溶于1L乙醇中
三氯乙酸四氯化碳溶液	20%	称取200g三氯乙酸，溶于四氯化碳中，并用四氯化碳稀释至1L
碘四氯化碳溶液 $c(\frac{1}{2}I_2)$	0.1mol/L 0.2mol/L 0.5mol/L	称取13g碘，溶于1L四氯化碳溶液中 称取26g碘，溶于1L四氯化碳溶液中 称取65g碘，溶于1L四氯化碳溶液中
乙酸高汞溶液	30%	称取300g乙酸高汞溶于1L冰醋酸中
溴化碘溶液		称取6g碘于1L四氯化碳溶液中，加2ml溴素(必要时可在电炉上微热帮助碘溶解)混合均匀，溴化碘溶液的浓度根据要求可用四氯化碳稀释
硬脂酸钠溶液	0.1%	方法1.称取1g硬脂酸钠溶于1L水中 方法2.称取1g硬脂酸溶于少量乙醇中，以酚酞为指示剂，用0.1mol/L氢氧化钠溶液滴定至微红色，用水配成1L
铁氰化物		称取0.2g铁氰化钾及0.05g亚铁氰化钾用水配成100ml
氢氧化钾乙醇溶液 $c(KOH)$	1mol/L 0.5mol/L	称取60g氢氧化钾溶于30ml水中，用不含醛的精制乙醇稀释成1L，使用时过滤，取清液使用 称取30g氢氧化钾溶于30ml水中，用不含醛的精制乙醇稀释成1L，使用时过滤，取清液使用
铁铵矾 $FeNH_4(SO_4)_2$	15%	称取150g铁铵矾[$FeNH_4(SO_4)_2\cdot12H_2O$]，溶于150ml浓硫酸和500ml水中，用水稀释成1L
锌汞齐柱		称取3g硝酸汞[$Hg(NO_3)_2\cdot\frac{1}{2}H_2O$]溶于300ml水中，加1ml浓硝酸酸化，加300g通过30～40目的纯锌粉，搅拌5分钟，倾去溶液，以水用倾注法洗三次，将此锌汞齐装入φ20×300mm下端具活塞的柱中，底部装有玻璃棉防止锌汞齐漏下。装时柱中应先充满水，锌汞齐装入高度250mm，再以500ml水分数次洗涤，最后以水浸盖锌汞齐（锌汞齐也可以从市场采购） 纯锌粉的制备：将锌粒置于瓷蒸发皿内，在约420℃下熔化后，倒入两层石棉布的中间，开始轻轻搓揉，待欲凝固时，迅速猛烈搓揉使其成粉，筛选30～40目者使用
不含醛的乙醇		取1.5L 95%乙醇，注入2L蒸馏瓶中，加2.5g氢氧化钠，加热蒸馏，弃去最初的100ml馏出液，至蒸馏瓶中剩下约200ml停止蒸馏。馏出液中加入2.5g盐酸间苯二胺，于水浴上回流5～6小时后蒸馏，弃去最初400ml及最后的200ml，收集馏出液贮存于棕色瓶中保存。 取上述精制乙醇5ml，加5ml水，冷却至20℃，加4ml品红-亚硫酸溶液，放置30分钟，应无粉红色产生

续表

物质名称	浓　度	配制用量与方法
品红-亚硫酸溶液		量取150ml新制备的品红溶液（1g碱性品红溶于1L水中），注入1.5L具塞瓶中，加100ml新制备的酸性亚硫酸溶液（54g碳酸氢钠溶于134ml水中，通入二氧化硫至碳酸氢钠溶解，并停止放出二氧化碳为止）。小心混匀。加入1L水、15ml硫酸，混匀，放置12小时至溶液无色
二苯碳腙（别名：二苯硫代偶氮碳酰肼，二苯碳卡贝松铅试剂，打萨宗等）		提纯方法：称取1g二苯碳腙，加200ml四氯化碳，于500ml分液漏斗中，溶解后，加200ml1%氨水，振摇萃取，待溶液分层后，将四氯化碳层放出，收集氨萃取液，再进行萃取至氨水不再呈黄色为止。过滤，用1:1盐酸酸化至二苯碳腙析出为止，用水分数次洗涤至呈中性，然后加入水100ml，四氯化碳100ml，充分振动溶解二苯碳腙，然后静置分层，放出四氯化碳二苯碳腙贮于棕色瓶中，备用，此溶液浓度为1g/100ml(约)。
	0.01%	取上述精制贮备液1ml用四氯化碳配成100ml，贮于棕色试剂瓶中，放置冰箱中备用。
	0.001%	取上述0.01%二苯碳腙四氯化碳溶液10ml，用四氯化碳稀释到100ml，限在6小时之内使用有效
盐酸对硝基苯胺	0.2%	称取2g对硝基苯胺，加100ml水，6ml浓盐酸，加热溶解，加水稀释至1L
氯化对硝基重氮苯溶液		0.2%盐酸对硝基苯胺，加6ml浓盐酸，加热溶解，用水稀释至1L
二安替比林甲烷	2.5%	称取2.5g二安替比林甲烷溶于100ml的2%盐酸中
铬天青S溶液	0.2%	称取0.2g铬天青S溶于5%乙醇100ml中
亚硝基R盐	0.2%	称取0.2g亚硝基R盐用100ml水配制
邻苯二酚紫	0.05%	称取0.05g邻苯二酚紫溶于100ml水中
氧化苏木素溶液		称取1.5g苏木素溶于100ml乙醇中，加10ml 5%过氧化氢，移入带冷凝器的蒸馏瓶中，于水浴上加热煮沸10分钟，冷却，用水稀释至500ml。新配制的溶液放置于暗处可稳定1个月
若（罗）丹明B溶液	0.02%	称取0.02g若丹明B(rrodamine B)，溶于100ml水中
锌试剂溶液	0.13%	称取0.13g锌试剂溶于2mL(NaOH)=2mol/L氢氧化钠中，用水稀释至100ml
双环己酮草酰二腙(BCO)	0.1%	称取0.1g双环己酮草酰二腙溶于100ml 10%乙醇中
铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠）	0.1%	称取0.1g铜试剂溶于100ml水中
	0.1%	称取0.1g铜试剂溶于100ml三氯甲烷中
铜试剂锌（二乙基二硫代氨基甲酸锌）		将1g二乙基二硫代氨基甲酸钠溶于适量水中，加2g硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)。用100ml三氯甲烷振摇萃取生成的二乙基二硫代氨基甲酸锌分出三氯甲烷溶液，用三氯甲烷稀释成1L，贮于棕色瓶中，可存放半年
氯化铁溶液		将1份氯化铁溶于1.2份1:17盐酸溶液中
氯化钴溶液		将1份氯化钴溶于3份1:17盐酸溶液中
乙醇硫酸洗液		将100ml水加200ml乙醇混匀，然后加6ml浓硫酸混合均匀
1:5无还原性硫酸		将1:5硫酸溶液于烧杯中，加热至约70℃，滴加$c(\frac{1}{5}KMnO_4)=0.02mol/L$高锰酸钾溶液至呈微红色

续表

物质名称	浓　度	配制用量与方法
二苯胺	1%	将1g二苯胺溶于100ml浓硫酸中
8-羟基喹啉溶液	2%	称取2g8-羟基喹啉(NC_9H_6-OH)溶于100ml乙醇中 称取2g8-羟基喹啉(NC_9H_6-OH)溶于100ml 6%的乙醇中
丁二酮肟溶液	1%	称取丁二酮肟1g溶于100ml乙醇中
亚硝酸钴钠溶液	20%	称取20g亚硝酸钴钠，1g亚硝酸钠用水配成100ml
甲基紫溶液	0.05%	称取0.05g甲基紫溶于100ml水中
达旦黄溶液	0.05%	称取0.05g达旦黄溶于100ml水中
红紫酸铵	0.05%	称取0.05g红紫酸铵（又叫紫脲酸铵）溶于100ml水中
抗坏血酸	1% 5%	称取1g抗坏血酸溶于100ml水中 称取5g抗坏血酸溶于100ml水中
磺基水杨酸	10%	称取10g磺基水杨酸，用水配成100ml
铜铁试剂	5%	5g铜铁试剂（亚硝基苯酸胺）用水配成100ml
铝试剂	0.1%	0.1g铝试剂（玫红三羧酸铵）溶于100ml水中
盐酸羟胺	10%	10g盐酸羟胺溶于100ml水中
邻菲啰啉	0.15%	称取0.15g邻菲啰啉用水配成100ml
酒石酸铵和四硼酸钠		称取酒石酸铵40g加水200ml溶解，四硼酸钠16.2g加水400ml溶解，然后用水稀释至1L
焦儿茶酚紫	0.15%	0.15g焦儿茶酚紫用水配成100ml
酒石酸钾钠	20%	20g酒石酸钾钠溶于100ml水中
2,4-二硝基苯酚	饱和溶液	2,4-二硝基苯酚的饱和水溶液
甲基红	0.1%	0.1g甲基红，用乙醇配成100ml
甲基橙	0.1%	0.1g甲基橙，用水配成100ml
刚果红	0.1%	0.1g刚果红，用水配成100ml
百里香酚蓝	0.1%	0.1g百里香酚蓝，用乙醇配成100ml
百里香酚酞	0.1%	0.1g百里香酚酞，用乙醇配成100ml
邻甲酚酞	0.04%	0.1g邻甲酚酞溶于250ml乙醇中

续表

物质名称	浓　度	配制用量与方法
茜素磺酸钠	0.05%	0.05g茜素磺酸钠溶于100ml水中
淀粉	0.5% 1.0%	0.50g可溶性淀粉，用水配成100ml，加热微沸2分钟 1.0g可溶性淀粉，用水配成100ml，加热微沸2分钟
铬黑T	1:100 0.5%	1g铬黑T与100g氯化钠用研钵充分研匀 0.5g铬黑T和2.0g盐酸羟胺，用乙醇配成100ml
酚酞	1%	1.0g酚酞用乙醇配成100ml
荧光素	0.5%	0.50g荧光素（荧光黄或荧光红）用乙醇配成100ml
溴甲酚紫	0.2%	0.20g溴甲酚紫用乙醇配成100ml
溴酚蓝	0.04%	0.10g溴酚蓝，用乙醇配成250ml
溴百里香酚蓝	0.1%	0.10g溴百里香酚蓝，用50%乙醇配成100ml
曙红钠盐	0.5%	0.50g曙红钠盐溶于100ml水中
邻菲啰啉	0.5%	0.50g硫酸亚铁，溶于100ml水中，加2滴硫酸（此溶液需新制备）加0.5g邻菲啰啉
亚甲基蓝	0.1%	0.10g亚甲基蓝溶于100ml乙醇中
苯酚红	1%	1.0g苯酚红，用20%乙醇配成100ml
间甲酚紫	1%	1.0g间甲酚紫溶于50ml乙醇中，用0.01mol/LNaOH中和，然后用乙醇稀释至100ml
甲基红-溴甲酚绿	混合指示剂	取1份0.2%甲基红乙醇溶液与3份0.1%溴甲酚绿乙醇溶液混合均匀
钙试剂	0.5% 1:100	0.50g钙试剂，用50%丙酮水溶液配成100ml 1.0g钙试剂与100g氯化钠于研钵中充分研磨均匀
二甲酚橙	0.5%	0.5g二甲酚橙（二甲酚桔黄）溶于100ml水中
乙酸铀	5%	5.0g乙酸铀溶于100ml水中
溴甲苯酚绿-甲基红	混合指示剂	5份0.2%溴甲酚绿与1份0.2%甲基红乙醇混合
溴酚蓝-甲基红	混合指示剂	0.066g溴酚蓝与0.166g甲基红用乙醇配成100ml
碘淀碘化钾试纸		1%淀粉溶液100ml，加碘化钾1g混合均匀后，将滤纸浸泡片刻取出在阴暗处凉干，贮于棕色瓶中备用
甲基红-亚甲基蓝	混合指示剂	0.5%甲基红乙醇溶液与0.5%亚甲基蓝乙醇溶液在使用前配合使用
儿茶酚紫	0.5%	0.50g儿茶酚紫溶于100ml乙醇中

续表

物质名称	浓　度	配制用量与方法
联苯胺	0.5%	0.50g联苯胺溶于少量乙酸中，用水配成100ml
紫脲酸铵（别名：红紫酸铵、氨基紫色酸，骨螺紫素）	0.5% 1:100 1:100	0.50g紫脲酸铵，用水配成100ml 1.0g紫脲酸铵与苯酚绿B7g混合再加入硫酸钾100g，用研钵充分研匀 1.0g紫脲酸铵与100g氯化钠（也可用氯化钾）于研钵中充分研匀
二苯胺基脲	0.5%	0.50g二苯胺基脲用乙醇配成100ml
中性红	0.2%	0.20g中性红溶于100ml乙醇中
钍试剂	0.5%	0.50g钍试剂溶于100ml水中
二苯胺磺酸钠	0.5%	0.50g二苯胺磺酸钠溶于100ml水中
邻苯二酚紫	0.1%	0.10g邻苯二酚紫溶于100ml水中
邻苯三酚红	0.10%	0.10g邻苯三酚红溶于100ml乙醇中
PAN	0.10%	0.10g1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)溶于100ml乙醇中
二苯基偶氮碳酰肼指示液	0.025%	0.025g二苯基偶氮碳酰肼溶于100ml乙醇中
硫化铵溶液		100ml浓氨水，通入硫化氢气体至溶液变为黄色
饱和硫化氢水		将硫化氢气体通入水中饱和为止（用前制备）
甲苯乙醇溶液	3:7 2:8	30ml甲苯与70ml无水乙醇混合 20ml甲苯与80ml无水乙醇混合
双硫腙	0.01%	0.01g双硫腙溶于100ml丙酮中
钼酸铵溶液		溶解6g钼酸铵于15ml水中，加入5ml浓氨水。将此溶液微微加热，再加入24ml浓硝酸，57ml水搅拌混匀，静置过夜后使用
硝酸铋	5%	称取硝酸铋5g，用$c(HNO_3)=0.5mol/L$硝酸100ml配制

附录二　标准溶液的配制与标定

1. 0.1mol/L乙酸标准溶液

（1）配制　量取6ml冰醋酸，用不含二氧化碳的水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法　准确量取30.00～35.00ml乙酸溶液，加25ml不含二氧化碳的水及2滴1%酚酞指示液。用0.1mol/L氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈粉红色。

b．计算　乙酸标准溶液的浓度按下式计算：

$$c=\frac{c_1\cdot V_1}{V}$$

式中 c——乙酸标准溶液浓度，mol/L；

c_1——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

V_1——氢氧化钠标准溶液的用量，ml；

V——乙酸溶液的用量，ml。

2. 1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L氢氧化钠标准溶液

（1）配制 将氢氧化钠配成饱和溶液，注入塑料桶中密闭放置至溶液清亮，使用前以塑料管虹吸上层清液。

a．1mol/L氢氧化钠标准溶液 量取52ml氢氧化钠饱和溶液，用不含二氧化碳的水配成1L，摇匀。

b．0.5mol/L氢氧化钠标准溶液 量取26ml氢氧化钠饱和溶液，用不含二氧化碳的水配成1L，摇匀。

c．0.1mol/L氢氧化钠标准溶液 量取5ml氢氧化钠饱和溶液，用不含二氧化碳的水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法

① 1mol/L氢氧化钠标准溶液 称取6g（准确至0.0002g），于105～110℃烘至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$），溶于80ml不含二氧化碳的水中，加2滴1%酚酞指示液，用1mol/L氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色。同时作空白试验。

② 0.5mol/L氢氧化钠标准溶液 称取3g（准确至0.0002g），于105～110℃烘至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾，溶于80ml不含二氧化碳的水中，加2滴1%酚酞指示液，用0.5mol/L氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色。同时作空白试验。

③ 0.1mol/L氢氧化钠标准溶液 称取0.6g（准确至0.0002g）于105～110℃烘至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾，溶于80ml不含二氧化碳的水中，加2滴1%酚酞指示液，用0.1mol/L氢氧化钠溶液滴定至溶液呈粉红色。同时作空白试验。

b．计算 氢氧化钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$c = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.2042}$$

式中 c——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

m——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V_1——氢氧化钠溶液的用量，ml；

V_2——空白试验氢氧化钠溶液的用量，ml；

0.2042——1mol/L氢氧化钠标准溶液1ml相当于邻苯二甲酸氢钾的克数。

（3）比较

a．测定方法 量取30.00～35.00ml盐酸标准溶液（1mol/L、0.5mol/L、0.1mol/L），加50ml不含二氧化碳的水及2滴1%酚酞指示液，用相应浓度的氢氧化钠溶液滴定，近终点时加热至80℃继续滴定至溶液呈粉红色。

b．计算 氢氧化钠的浓度按下式计算：

$$c = \frac{c_1 \cdot V_1}{V}$$

式中 c——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

c_1——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——盐酸标准溶液的用量，ml；

V——氢氧化钠溶液的用量，ml。

3. 1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸标准溶液

（1）配制

1mol/L盐酸标准溶液：量取90ml盐酸，用水配成1L，摇匀。

0.5mol/L盐酸标准溶液：量取45ml盐酸，用水配成1L，摇匀。

0.1mol/L盐酸标准溶液：量取9ml盐酸，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．1mol/L盐酸标准溶液　称取1.6g（称准至0.0002g）于270～300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠，溶于50ml水中，加10滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液，用1mol/L盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，煮沸2分钟，冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

b．0.5mol/L盐酸标准溶液　称取0.8g（称准至0.0002g）于270～300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠，溶于50ml水中，加10滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液，用0.5mol/L盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，煮沸2分钟，冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

c．0.1mol/L盐酸标准溶液　称取0.2g（称准至0.0002g）于270～300℃灼烧至恒重的基准无水碳酸钠，溶于50ml水中，加10滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液，用0.1mol/L盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，煮沸2分钟，冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

d．计算　盐酸标准溶液的浓度按下式计算：

$$c=\frac{m}{V\times 0.05299}$$

式中　c——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

m——碳酸钠的质量，g；

V——盐酸标准溶液的用量，ml；

0.05299——1mol/L盐酸1ml相当于无水碳酸钠的质量，g。

（3）比较　方法按照2中(3)进行。

4. 1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L硫酸$\left[c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)\right]$标准溶液

（1）配制

a．1mol/L硫酸标准溶液　量取30ml浓硫酸，缓缓注入1L水中，冷却，混匀。

b．0.5mol/L硫酸标准溶液　量取15ml浓硫酸，缓缓注入1L水中，冷却，混匀。

c．0.1mol/L硫酸标准溶液　量取3ml浓硫酸，缓缓注入1L水中，冷却，混匀。

（2）标定　与1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸标准溶液相同。

（3）比较　与1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸标准溶液相同。

5. 1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L碳酸钠$\left[c\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)\right]$标准溶液

（1）配制

a．1mol/L碳酸钠标准溶液　称取53g无水碳酸钠，溶于1L水中，混匀。

b．0.5mol/L碳酸钠标准溶液　称取27g无水碳酸钠，溶于1L水中，混匀。

c．0.1mol/L碳酸钠标准溶液　称取5.3g无水碳酸钠，溶于1L水中，混匀。

（2）标定

a．测定方法　准确量取30～35ml碳酸钠溶液，加水50ml及10滴溴甲酚绿-甲基红混合指示液，用相应浓度的硫酸标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，煮沸2分钟，冷却后继续滴定至溶液呈暗红色。

b．计算　碳酸钠标准溶液的浓度 $c\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right)$(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{c_1\cdot V_1}{V}$$

式中　c_1——$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$硫酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——硫酸标准溶液的用量，ml；

V——碳酸钠溶液的体积，ml。

6．0.1mol/L重铬酸钾$\left[c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)\right]$标准溶液

（1）配制　称取于120℃干燥至恒重的基准重铬酸钾$\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$4.903g（准确至0.0002g），溶于水移入1L容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

（2）计算　重铬酸钾$\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$标准溶液的物质的量浓度按下式计算：

$$c=\frac{m}{49.03}$$

式中　c——重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

m——重铬酸钾的质量，g；

49.03——$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$=1mol/L重铬酸钾标准溶液1000ml的质量，g。

7．0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液

（1）配制　称取25g硫代硫酸钠及0.2g无水碳酸钠溶于水中，用水配成1L。将溶液保存于棕色具塞瓶中，放置数日后过滤备用。

（2）标定　称取于120℃烘至恒重的基准重铬酸钾0.2g（准确至0.0002g），置于500ml碘量瓶中，加水50ml溶解重铬酸钾，加2g碘化钾及20ml 2mol/L硫酸。待碘化钾溶解后，于暗处放置10分钟，加水100ml，用硫代硫酸钠溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至溶液由蓝色转变成亮绿色为终点。同时作空白试验。

硫代硫酸钠的浓度按下式计算：

$$c=\frac{m}{V\times 0.04903}$$

式中　c——硫代硫酸钠的浓度，mol/L；

m——重铬酸钾的质量，g；

V——硫代硫酸钠的用量，ml；

0.04903——1mol/L硫代硫酸钠标准溶液1ml相当于重铬酸钾$\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$之克数。

8. 碘标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)\right]$

（1）配制　称取13 g碘及35 g碘化钾用水配成1L，摇匀。保存于棕色具塞瓶中备用。

（2）标定

a．测定方法　称取0.15 g预先在硫酸干燥器中干燥至恒重的基准三氧化二砷（称准至0.0002 g），置于250ml碘量瓶中，加4ml 1mol/L氢氧化钠溶解，加水50ml，加2滴1%酚酞指示液，用硫酸$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=1mol/L中和，加3 g碳酸氢钠及3ml 0.5%淀粉指示液，用0.1mol/L碘溶液滴定至溶液呈浅蓝色。同时作空白试验。

b．计算　碘标准溶液的浓度$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)$(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{m}{(V_1-V_2)\times 0.04946}$$

式中　m——三氧化二砷的质量，g；

V_1——碘溶液的用量，ml；

V_2——空白试验碘溶液之用量，ml；

0.04946——与1.00ml碘标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=1.000\text{mol/L}\right]$相当的三氧化二砷的质量，g。

（3）比较

a．测定方法　准确量取30.00～35.00ml $c\left(\frac{1}{2}I_2\right)$=0.1mol/L碘溶液置于250ml碘量瓶中，加100ml水，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失。

b．计算　碘标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{c_1\cdot V_1}{V}$$

式中　c_1——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V_1——硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

V——碘溶液的用量，ml。

9. 0.1mol/L溴标准溶液$c\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right)$

（1）配制　称取3 g溴酸钾及25 g溴化钾，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法　量取30.00～35.00ml溴溶液，置于250ml碘量瓶中，加2 g碘化钾及5ml 6mol/L盐酸，摇匀。于暗处放置5分钟。加水80ml，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失。同时作空白试验。

b．计算　溴标准溶液的$c\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right)$(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_1}{V}$$

式中 V_1——碘代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

V_2——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——溴标准溶液的用量，ml。

10. 溴酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right)=0.1mol/L$

（1）配制 称取3g溴酸钾，用水配成1L，摇匀。

（2）标定 方法按9中(2)进行。

11. 碘酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.1mol/L$

（1）配制 称取3.6g碘酸钾，用水配成1L，摇匀。

（2）标定 方法按9中(2)进行。

12. 碘酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)=0.3mol/L$

（1）配制 称取11g碘酸钾，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法 量取11.00～13.00ml 0.3mol/L碘酸钾溶液于250ml碘量瓶中，加80ml水，3g碘化钾及5ml 6mol/L盐酸，摇匀。于暗处放置5分钟。用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加3ml淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失。同时作空白试验。

b．计算 碘酸钾标准溶液的浓度 $c\left(\frac{1}{6}KIO_3\right)$(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_1}{V}$$

式中 V_1——硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

V_2——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——碘酸钾标准溶液的用量，ml。

13. 草酸标准溶液 $c\left(\frac{1}{2}H_2C_2O_4\cdot 2H_2O\right)=0.1mol/L$

（1）配制 称取6.4g草酸，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法 量取30.00～35.00ml 0.1mol/L草酸溶液，加100ml含有8ml硫酸的水溶液，用 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1mol/L$标准高锰酸钾溶液滴定，近终点时加热至65℃，继续滴定至溶液呈微红色保持30秒。同时作空白试验。

b．计算 草酸标准溶液浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_1}{V}$$

式中 c_1——高锰酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$浓度，mol/L；

V_2——空白试验高锰酸钾标准溶液的用量，ml；

V_1——高锰酸钾标准溶液的用量，ml；

V——草酸溶液的用量，ml。

14. 高锰酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1mol/L$

（1）配制 称取3.3 g高锰酸钾溶于水，用水配成1L，于暗处密闭保存数日。将溶液倾出，用石棉或G4微孔玻璃漏斗过滤。滤液保存于棕色具塞瓶中备用。

（2）标定

a．测定方法 称取于105～110℃烘至恒重的基准草酸钠0.20 g（准确至0.0002 g），溶于50ml水，加8ml浓硫酸，用0.1mol/L高锰酸钾溶液滴定，近终点时加热至70℃，继续滴定至溶液所呈粉红色保持30秒钟。同时作空白试验校正结果。

b．计算 高锰酸钾的浓度$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\right]$(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{m}{V\times 0.067}$$

式中 m——基准草酸钠的质量，g；

V——高锰酸钾溶液的用量，ml；

0.06700——与1.00ml高锰酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=1.000mol/L\right]$相当的草酸钠的质量，g。

（3）比较

a．测定方法 量取30.00～35.00ml 0.1mol/L高锰酸钾溶液置于碘量瓶中，加50ml水及浓硫酸5ml，加碘化钾2 g，摇匀，于暗处放置5分钟。用0.1mol/L硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，近终点时，加3ml淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失。同时作空白试验。

b．计算 高锰酸钾标准溶液浓度$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\right]$(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_1}{V}$$

式中 V_1——硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

V_2——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——高锰酸钾溶液的用量，ml。

15. 0.1mol/L硫酸亚铁[$c(FeSO_4\cdot 7H_2O)$]及0.1mol/L硫酸亚铁铵{$c[FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O]$}标准溶液

（1）配制 称取28 g硫酸亚铁（或40 g硫酸亚铁铵）溶于300ml硫酸 $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=4mol/L$中，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法　准确量取30.00～35.00ml 0.1mol/L硫酸亚铁溶液（或0.1mol/L硫酸亚铁铵溶液），加25ml煮沸并冷却的水，用高锰酸钾标准溶液滴定至溶液呈粉红色保持30秒钟。

b．计算　硫酸亚铁（或硫酸亚铁铵）标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{V_1\cdot c_1}{V}$$

式中　V_1——高锰酸钾标准溶液的用量，ml；

c_1——高锰酸钾标准溶液$\left[c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)\right]$浓度，mol/L；

V——硫酸亚铁（或硫酸亚铁铵溶液）溶液的用量，ml。

此溶液在使用前标定为宜。

16．0.1mol/L硫酸铈（或硫酸铈铵）标准溶液

（1）配制　称取40 g硫酸铈(或67 g硫酸铈铵)，加30ml水及28ml浓硫酸，再加300ml水，加热溶解，再加650ml水，摇匀。

（2）标定

a．测定方法　称取于105～110℃烘至恒重的基准草酸钠0.2 g（称准0.0002 g），溶于75ml水中，加4ml $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=4mol/L硫酸及10ml盐酸，加热70～75℃，用0.1mol/L硫酸铈（或硫酸铈铵）溶液滴定至溶液呈浅黄色。

b．计算　硫酸铈（或硫酸铈铵）标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{m}{V\times 0.06700}$$

式中　m——草酸铵的质量，g；

V——硫酸铈溶液（或硫酸铈铵溶液）的用量，ml；

0.06700——每毫摩尔$\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)$草酸钠的克数。

（3）比较

a．测定方法　准确量取30.00～35.00ml硫酸铈（或硫酸铈铵）溶液，置于250ml碘量瓶中，加2 g碘化钾及20ml$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=4mol/L硫酸，摇匀。于暗处放置5分钟。加150ml水，用0.1mol/L硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失。同时作空白试验校正结果。

b．计算　硫酸铈（或硫酸铈铵）标准溶液浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{(V_1-V_2)\cdot c_1}{V}$$

式中　V_1——硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

V_2——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

c_1——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V——硫酸铈（或硫酸铈铵）溶液的用量，ml。

17．0.1mol/L、0.05mol/L及0.02mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液

（1）配制

a．0.1mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液　称取40g乙二胺四乙酸二钠加热溶于1L水中，冷却，摇匀。

b．0.05mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液　称取20g乙二胺四乙酸二钠加热溶于1L水中，冷却，摇匀。

c．0.02mol/L乙二胺四乙酸二钠标准溶液　称取8g乙二胺四乙酸二钠加热溶于1L水中，冷却，摇匀。

（2）标定

a．测定方法　准确量取30.00～35.00ml相应浓度的锌标准溶液于250ml锥形瓶中，加水50ml，用10%氨水中和至开始析出$Zn(OH)_2$沉淀，pH值约为8。再加10ml氨-氯化铵缓冲溶液及4滴0.5%铬黑T指示剂，用EDTA溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色即为终点。

b．计算　乙二胺四乙酸二钠标准溶液的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c=\frac{V_1\cdot c_1}{V}$$

式中　V_1——锌标准溶液的用量，ml；

c_1——锌标准溶液浓度，mol/L；

V——乙二胺四乙酸二钠溶液的用量，ml。

18．0.1mol/L、0.05mol/L及0.02mol/L氧化锌标准溶液

（1）配制

a．0.1 mol/L氧化锌标准溶液　称取经800℃灼烧至恒重的基准氧化锌8g（准确至0.0002g），溶于20ml盐酸及25ml水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

b．0.05mol/L氧化锌标准溶液　称取经800℃灼烧至恒重的基准氧化锌4g（准确至0.0002g），溶于10ml盐酸和25ml水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀至刻度，摇匀。

c．0.02mol/L氧化锌标准溶液　称取经800℃灼烧至恒重的基准氧化锌1.6g（称准至0.0002g），溶于4ml盐酸及25ml水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

（2）标准溶液浓度计算法如下式：

$$c=\frac{m}{81.38}$$

式中　c——氧化锌标准溶液的浓度，mol/L；

m——氧化锌的质量，g；

81.38——1mol氧化锌的质量，g。

19．0.1mol/L氯化钠标准溶液

（1）配制　称取6g氯化钠，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法　准确量取30.00～35.00ml 0.1mol/L氯化钠溶液于250ml锥形瓶中，加40ml水，10ml 1.0%淀粉溶液，在摇动下，用0.1mol/L硝酸银标准溶液避光滴定，近终点时，加3滴0.5%荧光素指示液，继续滴定至乳液呈粉红色。

b．计算　氯化钠标准溶液的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c = \frac{V_1 \cdot c_1}{V}$$

式中 V_1——硝酸银标准溶液的用量，ml；

c_1——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

V——氯化钠溶液的用量，ml。

20. 0.1mol/L硫氰酸钠（或硫氰酸钾）标准溶液

（1）配制 称取8.2g硫氰酸钠（或9.7g硫氰酸钾），用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法 称取0.5g于硫酸干燥器中干燥至恒重的基准硝酸银（称准至0.0002g），溶于100ml水中，加1ml饱和硫酸铁铵指示液及10ml 5mol/L硝酸，在摇动下用0.1mol/L硫氰酸钠（或硫氰酸钾）溶液滴定。终点前摇动溶液至完全清亮后，继续滴定至溶液呈浅棕红色保持30秒钟。

b．计算 硫氰酸钠（或硫氰酸钾）的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c = \frac{m}{V \times 0.1699}$$

式中 m——硝酸银的质量，g；

V——硫氰酸钠（或硫氰酸钾）标准溶液的用量，ml；

0.1699——每毫摩尔硝酸银之克数，g。

（3）比较

a．测定方法 准确量取30.00～35.00ml 0.1mol/L硝酸银标准溶液于250ml锥形瓶中，加水70ml，1ml 8%硫酸铁铵指示液及10ml 5mol/L硝酸，在摇动下用0.1mol/L硫氰酸钠（或硫氰酸钾）溶液滴定。终点前摇动溶液至完全清亮后，继续滴定至溶液呈浅棕红色保持30秒钟。

b．计算 硫氰酸钠（或硫氰酸钾）标准溶液的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c = \frac{V_1 \cdot c_1}{V}$$

式中 V_1——硝酸银标准溶液的用量，ml；

c_1——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

V——硫氰酸钠（或硫氰酸钾）溶液的用量，ml。

21. 0.05mol/L硝酸亚汞标准溶液

（1）配制 称取14g硝酸亚汞（$HgNO_3 \cdot H_2O$=280.61），溶于20ml氧化过的5mol/L硝酸（滴加5%高锰酸钾溶液至粉红色，再加3%过氧化氢溶液至红色消失）中，稀释至1L，摇匀，并加少量汞以增加溶液稳定性。

（2）标定

a．测定方法 称取0.1g于500～600℃灼烧至恒重的基准氯化钠（称准至0.0002g），溶于50ml水及5ml氧化过的5mol/L硝酸中，用0.05mol/L硝酸亚汞溶液滴定，近终点时加6滴1%二苯基偶氮碳酰肼乙醇溶液为指示液，继续滴定至溶液呈蓝紫色。

b．计算 硝酸亚汞标准溶液的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c = \frac{m}{V \times 0.05844}$$

式中 m——氯化钠的质量，g；

V——硝酸亚汞溶液的用量，ml；

0.05844——每毫摩尔NaCl之克数。

22. 0.1mol/L硝酸银标准溶液

（1）配制 称取17.5g硝酸银溶于1L水中，摇匀。溶液保存于棕色瓶中。

（2）标定

a．测定方法 称取0.2g于500～600℃灼烧至恒重的基准氯化钠（称准至0.0002g），溶于70ml水中，加10ml 1%淀粉溶液，在摇动下用0.1mol/L硝酸银溶液避光滴定，近终点时加3滴0.5%荧光素指示液，继续滴定至乳液呈粉红色。

b．计算 硝酸银标准溶液浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c=\frac{m}{V\times 0.05844}$$

式中 m——氯化钠的质量，g；

V——硝酸银溶液的用量，ml；

0.05844——每毫摩尔NaCl之克数。

（3）比较 方法按20（3）进行。

23. 0.5mol/L及0.1mol/L亚硝酸钠标准溶液

（1）配制

a．0.5mol/L亚硝酸钠标准溶液 称取36g亚硝酸钠、0.5g氢氧化钠及1g无水碳酸钠，用水配成1L，摇匀。

b．0.1mol/L亚硝酸钠标准溶液 称取7.2g亚硝酸钠、0.1g氢氧化钠及0.2g无水碳酸钠，用水配成1L，摇匀。

（2）标定

a．测定方法

① 0.5mol/L亚硝酸钠标准溶液 称取2.5g于120℃烘至恒重的基准无水对氨基苯磺酸（称准至0.0002g），加3ml氨水溶解，加200ml水及20ml盐酸，按死停滴定安装好电极和测量仪（见附图1），将装有0.5mol/L亚硝酸钠溶液的滴管下口插入溶液约10mm处，在搅拌下于15～20℃进行滴定，近终点时，将滴管的尖端提出液面，继续慢慢滴定，并观察检流计读数和指针偏转情况，直至加入滴定液搅拌后，电流突增，并不再回复时为滴定终点。

测量仪表安装如附图。

② 0.1mol/L亚硝酸钠标准溶液 称取0.5g于120℃烘至恒重的基准无水对氨基苯磺酸（称准至0.0002g），加2ml氨水溶解，加150ml水及20ml盐酸，按死停滴定法安装好电极和测量仪表（见附图1），将装有0.1mol/L亚硝酸钠溶液的滴管下口插入溶液内约10mm处，在搅拌下于15～20℃进行滴定，近终点时，将滴定管的尖端提出液面，继续慢慢滴定，并观察检流计读数和指针偏转情况，直至加入滴定液搅拌后，电流突增，并不再回复时为滴定终点。

b．计算 亚硝酸钠标准溶液浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c=\frac{m}{V\times 0.1732}$$

式中 m——无水对氨基苯磺酸的质量，g；

V——亚硝酸钠溶液的用量，ml；

0.1732——每毫摩尔$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$的克数。

如无设备仪器时可改用外指示法：以中等速度滴定至临近终点，然后提起滴定管，再慢慢逐滴加入，滴至保持5分钟溶液仍对碘化钾-淀粉试纸显蓝色为终点。为减少误差应作空白对比试验。

24. 0.1mol/L、0.01mol/L二苯胍乙醇标准溶液

（1）配制

a. 0.1mol/L二苯胍乙醇标准溶液　称取21.13g二苯胍，用95%乙醇配成1L，混匀。

b. 0.01mol/L二苯胍乙醇标准溶液　准确量取0.1mol/L二苯胍乙醇标准溶液，用95%乙醇准确稀释成1L，摇匀。其准确浓度应在此规定范围内：0.0098～0.0100mol/L。

附图

图中检流计的灵敏度10^{-9}A/格，R_1、R_2为二个电阻，R_2为2000Ω是固定的，R_1为60～70Ω（或用可变电阻），使加于二电极上的电压约为50mV，R为并接在检流计上的电阻，其阻值与检流计临界阻尼电阻值近似，这样可使检流计工作在它的临界阻尼状态，能很快停在应停位置，便于读数

（2）标定

a. 测定方法

① 0.1mol/L二苯胍乙醇标准溶液　准确量取二苯胍乙醇溶液25.00ml于250ml锥形瓶中，加6～8滴甲基红-溴甲酚绿指示剂，用0.1mol/L盐酸标准溶液滴定至红色刚一出现即为终点。

② 0.01mol/L二苯胍乙醇标准溶液　准确量取二苯胍乙醇溶液25.00ml于250ml锥形瓶中，加6～8滴甲基红-溴甲酚绿指示剂，用0.01000mol/L盐酸标准溶液滴定至红色刚一出现即为终点。此标准溶液25.00ml所消耗0.01000mol/L盐酸标准溶液的体积应在24.50～25.00ml范围内。

b. 计算　二苯胍乙醇标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{c_1 \cdot V_1}{V}$$

式中　c_1——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——盐酸标准溶液的用量，ml；

V——二苯胍乙醇溶液的用量，ml。

25. 0.0100mol/L盐酸标准溶液

用0.1mol/L盐酸标准溶液准确配制稀释成0.0100mol/L盐酸标准溶液。必要时需进行标定或重新配制。

26. 碘标准溶液 $c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.0473$mol/L

（1）配制　称取570g碘化钾，用水溶解后，加入60g碘，充分搅拌，使碘全部溶解。过滤后用水稀至1L，摇匀。在棕色瓶中贮存48小时以上进行标定。此溶液系为0.0473mol/L碘液的母液约为0.5mol/L。

（2）标定

a．测定方法　称取0.5g预先在硫酸干燥器中干燥至恒重的基准三氧化二砷（称准至0.0002g），置于250ml碘量瓶中，加15ml 1mol/L氢氧化钠溶解，加入50ml水，加入2滴1%酚酞指示液，用稀硫酸中和，至酚酞指示剂红色刚褪去，加4g碳酸氢钠及3ml 0.5%淀粉指示液，用碘溶液滴定至溶液呈浅蓝色。同时作空白试验。

b．计算　碘标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{m}{(V_1-V_2)\times 0.04946}$$

式中　m——三氧化二砷的质量，g；

V_1——碘溶液的用量，ml；

V_2——空白试验碘溶液的用量，ml；

0.04946——每毫摩尔$\left(\frac{1}{4}As_2O_3\right)$三氧化二碘之克数。

（3）比较　准确量取20～40ml碘溶液，置于250ml碘量瓶中，加水100ml，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失。必要时可作空白试验。

计算　碘标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{c_1\cdot V_1}{V}$$

式中　c_1——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——硫代硫酸钠标准溶液的用量，ml；

V——碘溶液的用量，ml。

碘标准溶液$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)$=0.0473mol/L标准溶液；根据上述标定的碘母液的实际浓度c，准确量取一定体积碘母液，用水配成1L，摇匀，贮于棕色瓶中备用。必要时重新标定。

27．0.0394mol/L硫代硫酸钠标准溶液

（1）配制　称取98g硫代硫酸钠，用新经煮沸并冷却的蒸馏水配成1L，其中加入0.3g无水碳酸钠，摇匀。放置48小时以上，经过滤后贮存在棕色瓶中保存，根据要求进行标定。此溶液系0.0394mol/L硫代硫酸钠母液约为0.4mol/L。

（2）标定

a．测定方法　称取0.5g于120℃烘至恒重的基准重铬酸钾（称准至0.0002g），置于250ml碘量瓶中，加水50ml，加硫酸$\left[c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=4mol/L\right]$20ml，加入碘化钾20%溶液20ml，摇匀。于暗处放置10分钟后，加水50ml，用硫代硫酸钠溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色为终点。同时作空白试验。

b．计算　硫代硫酸钠标准溶液的浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c=\frac{m}{(V_1-V_2)\times 0.04903}$$

式中　m——重铬酸钾的质量，g；

V_1——硫代硫酸钠溶液的用量，ml；

V_2——空白试验硫代硫酸钠的用量，ml；

0.04903——每毫摩尔$\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)$重铬酸钾的克数。

（3）比较　准确量取碘标准溶液20.00～40.00ml，置于250ml碘量瓶中，加水100ml，用硫代硫酸钠溶液滴定，近终点时加3ml 0.5%淀粉指示液，继续滴定至溶液蓝色消失。

计算　硫代硫酸钠标准溶液的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c=\frac{c_1\cdot V_1}{V}$$

式中　c_1——碘标准溶液浓度，mol/L；

V_1——碘标准溶液之用量，ml；

V——硫代硫酸钠溶液之用量，ml。

0.0394mol/L硫代硫酸钠标准溶液　根据上述标定的硫代硫酸钠母液的实际浓度c，准确量取一定体积的硫代硫酸钠母液，用水配成1L，摇匀，贮于棕色瓶中备用。必要时重新标定。

28. 1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液

（1）配制

a. 1mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液　称取氢氧化钾60～70g，用精制乙醇溶解后，稀释至1L，静置放置，使碳酸钾下沉，倾出上层清液过滤贮存于棕色瓶中，以待标定。

b. 0.5mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液　称取氢氧化钾30～35g，用精制乙醇溶解后，稀释至1L，静置放置，使碳酸钾下沉，倾出上层清液过滤贮存于棕色瓶中，以待标定。

c. 0.1mol/L氢氧化钾乙醇标准溶液　称取氢氧化钾6～7g，用精制乙醇溶解后，稀释至1L，静置放置，使碳酸钾下沉，倾出上层清液过滤贮存于棕色瓶中，以待标定。

（2）标定　与1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸标准溶液对照进行。一般准确量取20.00～40.00ml氢氧化钾乙醇溶液，加1%酚酞指示剂5滴，用相应的盐酸标准溶液滴定至红色消失为终点。

氢氧化钾乙醇溶液的浓度c(mol/L) 按下式计算：

$$c=\frac{c_1\cdot V_1}{V}$$

式中　c——氢氧化钾乙醇溶液浓度，mol/L；

c_1——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——盐酸标准溶液的用量，ml；

V——氢氧化钾乙醇溶液的用量，ml。

29. 1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸乙醇标准溶液

（1）配制

a. 1mol/L盐酸乙醇标准溶液　量取90ml盐酸用乙醇配成1L，摇匀。

b. 0.5mol/L盐酸乙醇标准溶液　量取45ml盐酸用乙醇配成1L，摇匀。

c. 0.1mol/L盐酸乙醇标准溶液　量取9ml盐酸用乙醇配成1L，摇匀。

（2）标定　与1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸标准溶液相同。

（3）比较　与1mol/L、0.5mol/L及0.1mol/L盐酸标准溶液相同。

30. 亚铁氰化钾（黄血盐）标准溶液

（1）配制　称取22g亚铁氰化钾（黄血盐）及0.3g无水碳酸钠，另加铁氰化钾（赤血盐）0.3g，溶于水中，用水配成1L，摇匀。置棕色瓶中保存，保存1周后进行标定，必要时过滤。

（2）标定

a．测定方法　称取经800℃灼烧至恒重的基准氧化锌0.2g（准确至0.0002g），用水润湿，加1:2硫酸15ml，加热溶解氧化锌后加水稀释至200ml，再加入硫酸铵5g、磷酸氢二钠0.5g，加热至75℃左右，加入二苯胺（1%硫酸溶液）指示剂3滴，用亚铁氰化钾溶液滴定至溶液由浅蓝色-蓝紫色转变为豆绿色，并在20秒钟内不变即为终点。

b．计算　亚铁氰化钾标准溶液对氧化锌的滴定度按下式计算：

$$T=\frac{m}{V}$$

式中　T——亚铁氰化钾标准溶液对氧化锌的滴定度，g/ml；

m——氧化锌的质量，g；

V——滴定用亚铁氰化钾溶液的体积，ml。

31. 0.1mol/L、0.05mol/L及0.01mol/L氯化钠标准溶液

（1）配制

a．0.1mol/L氯化钠标准溶液　称取5.8440g于500～600℃灼烧至恒重的基准氯化钠，用水配成1L，混匀。

b．0.05mol/L氯化钠标准溶液　称取2.9220g于500～600℃灼烧至恒重的基准氯化钠，用水配成1L，混匀。

c．0.01mol/L氯化钠标准溶液　称取0.5844g于500～600℃灼烧至恒重的基准氯化钠，用水配成1L，混匀。

（2）照上述准确配制其浓度分别为：0.1000mol/L、0.05000mol/L及0.01000mol/L氯化钠标准溶液。

32. 0.1mol/L、0.05mol/L及0.01mol/L氯化钾标准溶液

a．0.1000mol/L氯化钾标准溶液　称取7.4550g于500℃灼烧至恒重的基准氯化钾，用水配成1L，混匀。

b．0.05000mol/L氯化钾标准溶液　称取3.7275g于500℃灼烧至恒重的基准氯化钾，用水配成1L，混匀。

c．0.01000mol/L氯化钾标准溶液　称取0.7455g于500℃灼烧至恒重的基准氯化钾，用水配成1L，混匀。

33. 硝酸汞标准溶液 $c\left[\frac{1}{2}Hg(NO_3)_2\cdot H_2O\right]=0.1mol/L$及0.01mol/L

（1）配制

a．0.1mol/L硝酸汞标准溶液　称取17g硝酸汞[$Hg(NO_3)_2\cdot H_2O$]于烧杯中，加10ml浓

硝酸和水溶解，必要时过滤，用水配成1L，混匀。

b．0.01mol/L硝酸汞标准溶液　称取1.7g硝酸汞[$Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$]于烧杯中，加2ml浓硝酸和水溶解，必要时过滤，用水配成1L，混匀。

（2）标定

a．测定方法　准确量取10.00～20.00ml相当浓度的氯化钠（或氯化钾）标准溶液于250ml锥形瓶中，加100ml乙醇，加5滴0.05%溴酚蓝乙醇指示剂，用0.05mol/L硝酸中和至溶液刚刚变黄，再过量1ml，加入5滴二苯卡巴腙❶ 1.5%乙醇溶液，用硝酸汞溶液滴定不变的粉红色为终点。必要时可作空白试验。

b．计算　硝酸汞标准溶液浓度按下式计算：

$$c = \frac{c_1 \cdot V_1}{V}$$

式中　c——硝酸汞标准溶液浓度，mol/L；

c_1——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

V——硝酸汞溶液的用量，ml；

V_1——氯化钠标准溶液的用量，ml。

34．0.02mol/L氯化钡氯化镁混合标准溶液

（1）配制　称取4g氯化钡（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$）和1g氯化镁（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$），用水配成1L，混匀。

（2）标定

a．测定方法　吸取氯化钡氯化镁混合溶液20.00ml于250ml锥形瓶中，加水50ml，加pH＝10缓冲溶液10ml，加0.5%铬黑T指示剂5滴，用0.02mol/LEDTA标准溶液滴定，由紫红色变为浅蓝色。同时做一空白试验。

b．计算　氯化钡氯化镁混合标准溶液浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c = \frac{c_1 \cdot (V_1 - V_0)}{20}$$

式中　c_1——EDTA标准溶液浓度，mol/L；

V_1——滴定钡镁混合溶液所用EDTA标准溶液之量，ml；

V_0——滴定空白溶液所用EDTA标准溶液之量，ml。

35．0.02mol/L氯化钡标准溶液

（1）配制　称取5g氯化钡（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$）用水配成1L，混匀。

（2）标定

方法一　同0.02mol/L氯化钡氯化镁混合标准溶液。

方法二　准确量取5ml0.1mol/L硫酸标准液于250ml锥形瓶中，加乙醇50ml，加3滴钍试剂（0.2%），用氯化钡溶液滴定至溶液由黄色为稳定的红色。同时做一空白试验。

氯化钡标准溶液浓度c(mol/L)按下式计算：

$$c = \frac{c_1 \cdot V_1}{(V - V_0)}$$

❶ 二苯卡巴腙叫法多种：Diphenylcarbazone、二苯偶氮碳酰肼、二苯基偶氮碳酰肼、二苯基卡巴肼等。

式中 c_1——硫酸（H_2SO_4）浓度，mol/L；

V_1——硫酸标准溶液用量，ml；

V——氯化钡标准溶液用量，ml；

V_0——空白滴定消耗氯化钡标准溶液用量，ml。

附录三 比色用标准溶液配制

1. 钙（1ml含1mgCa） 称取于105～110℃干燥至恒重之碳酸钙（$CaCO_3$）0.2497 g，溶于1ml盐酸和10ml水的混合液中，移入1 L容量瓶中，稀释至刻度。

2. 铁（1ml含0.1mgFe） 称取0.8634 g硫酸铁铵〔$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕，溶于水，加2.5ml硫酸，移入1 L容量瓶中，稀释至刻度。

3. 钴（1ml含0.1mgCo） 称取于500～550℃灼烧至恒重之无水硫酸钴（$CoSO_4$）0.2629 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，稀释至刻度。

4. 铅（1ml含0.1mg Pb） 称取硝酸铅〔$Pb(NO_3)_2$〕0.1599 g，溶于少量水及1ml硝酸，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

5. 砷（1ml含0.1mgAs） 称取于硫酸干燥器中干燥至恒重之三氧化二砷（As_2O_3）0.1320 g，溶于2ml10%氢氧化钠溶液中，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

6. 铜（1ml含0.1mgCu） 称取0.3929 g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$），溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀至刻度。

7. 硒（1ml含0.1mg Se） 称取0.1405 g二氧化硒（SeO_2），溶于水，移入1 L容量中，用水稀释至刻度。此标准溶液临用前制备。

8. 铝（1ml含0.1mgAl） 称取1.759 g硫酸铝钾〔$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕，溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀至刻度。

9. 锌（1ml含1mgZn） 称取0.1245 g氧化锌（ZnO），用1ml稀硫酸溶解氧化锌，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

10. 氯化物（1ml含0.1mgCl） 称取已在500～600℃灼烧至恒重之氯化钠（NaCl）0.1649 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

11. 硫酸盐（1ml含0.1mgSO_4） 称取于105～110℃干燥至恒重的无水硫酸钠（Na_2SO_4）0.1479 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

12. 硫酸（1ml含0.001%） 将新近标定过的硫酸标准溶液吸取 $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=0.1mol/L$ Vml$\left(按公式 V=\frac{0.1}{c \times 0.049}\right)$于250ml容量瓶中，稀释至刻度。准确量取此溶液25ml于1000ml容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液1ml含0.001%（以H_2SO_4计）。

13. 锰（1ml含0.1mg Mn）

（1）称取于400～500℃灼烧至恒重之无水硫酸锰（$MnSO_4$）0.2749 g，溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

（2）准确量取9.1ml高锰酸钾标准溶液 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1000mol/L$ 注入1 L容量瓶中，用水稀至刻度（此标准溶液临用前制备）。

（3）称取0.2877 g一级高锰酸钾，加水溶解后，加少许硝酸及过碘酸钾，煮沸后冷却至室温，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

14. 镁（1ml含0.1mg Mg）称取于约800℃灼烧至恒重的氧化镁（MgO）0.1658 g，溶于2.5ml盐酸及少量水中，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

15. 镉（1ml含0.1mg Cd） 称取0.2032 g氯化镉（$CdCl_2 \cdot 2H_2O$），溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

16. 镍（1ml含0.1mgNi） 称取0.6730 g硫酸镍铵〔$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$〕，溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

17. 硼（1ml含0.05mgB） 称取0.2858 g硼酸（H_3BO_3），溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

18. 钒（1ml含0.1mgV） 称取0.1786 g五氧化二钒（V_2O_5），溶于3ml10%的氢氧化钠溶液中（此时溶液为黄色，微热后为无色），加5ml1:4硫酸，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

19. 亚硝酸盐（1mg含0.1mg NO_2） 称取0.150 g亚硝酸钠（$NaNO_2$）溶于水，移入1L容量瓶中，用水稀释至刻度。

20. 钛（1ml含0.1mgTi） 称取0.167 g二氧化钛（TiO_2），加2 g焦硫酸钾，熔融，冷却，以硫酸$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$=1mol/L溶解，移入1 L容量瓶中，并此硫酸溶液稀释至刻度。

21. 钡（1ml含0.1mg Ba） 称取0.178 g氯化钡（$BaCl_2 \cdot 2H_2O$），溶于水，移入1 L容量瓶中，用水稀释至刻度。

22. 金（1ml含1mgAu） 称取0.100 g金属金（Au），加10ml盐酸、5ml硝酸溶解，在水浴上蒸发至近干，溶于水，移入100ml容量瓶中，用水稀释至刻度。

23. 钼（1ml含0.02mgMo） 称取0.300 g三氧化钼（MoO_3），置于100ml容量瓶中，用20ml10%氨水溶解，稀释至刻度。

24. 铂（1ml含1mg Pt） 称取0.249 g氯铂酸钾（K_2PtCl_6），溶于水，移入100ml容量瓶中，稀释至刻度。

25. 酚（1ml含1mgC_6H_5OH） 称取1.00 g苯酚（C_6H_5OH），溶于水，移入1 L容量瓶中，稀释至刻度。

26. 硅（1ml含0.1mg Si） 称取0.214 g二氧化硅（SiO_2），置于铂坩埚中，加入1 g（1:1 Na_2CO_3:K_2CO_3）熔剂，混匀后在900℃下加热至完全熔融，溶于水，移入1 L容量瓶中，稀释至刻度。

27. 防老剂264（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）标准溶液

（1）防老剂264（1ml含1mg防老剂264） 称取1.0000 g 2,6-二叔丁基-4-甲酚，用乙醇溶解，稀入1 L容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。

（2）防老剂264（1ml含0.15mg防老剂264） 准确量取15ml防老剂264（1ml含1mg防老剂264）标准溶液注入100ml容量瓶中，用乙醇稀至刻度。

（3）防老剂264（1ml含0.1mg防老剂264） 准确量取10ml防老剂264（1ml含1mg防老剂264）标准溶液注入100ml容量瓶中，用乙醇稀至刻度。

28. 防老剂丁（防老剂D）标准溶液

（1）防老剂丁（1ml含0.1mg防老剂丁） 称取0.1000 g精制过的防老剂丁，用乙醇溶解，移入1 L容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。

（2）防老剂丁(1ml含0.01mg防老剂丁)　准确量取防老剂丁溶液（1ml含0.1mg防老剂丁)10ml注入100ml容量瓶中，用乙醇稀释至刻度。

（3）防老剂丁的精制方法　称取40g防老剂丁用乙醇溶解，加热过滤，用乙醇重结晶两次，并夹在滤纸中干燥，得到浅灰色晶体，熔点为107～108℃。

附录四　指示剂溶液配制

1. 酸碱指示剂溶液的制备与变色范围

指示剂名称	pH值范围	颜色变化	配制方法	
			应加入0.02mol/L氢氧化钠，ml	溶液浓度
甲基紫	0.1～1.5	黄～蓝		0.25%水溶液
间甲酚紫	0.5～2.5	红～黄	5.5	0.04%水溶液
对二甲苯酚蓝	1.2～2.8	红～黄		0.04%水溶液
百里香酚蓝	1.2～2.8	红～黄	4.3	0.04%水溶液
二苯胺橙	1.3～3.0	红～黄		0.10%水溶液
苯紫4B	1.3～4.0	蓝紫～红		0.10%水溶液
茜素黄R	1.9～3.3	红～黄		0.10%温水溶液
2,6-二硝基酚(β)	2.4～4.0	无色～黄		0.10%数滴乙醇,水溶液
2,4-二硝基酚(α)	2.6～4.0	无色～黄		0.1%数滴乙醇,水溶液
对二甲氨基偶氮苯	2.9～4.0	红～黄		0.05%乙醇溶液
溴酚蓝	3.0～4.6	黄～蓝	3	0.04%水溶液
刚果红	3.0～5.2	蓝～红		0.10%水溶液
甲基橙	3.0～4.4	红～黄		0.10%水溶液
溴氯酚蓝	3.2～4.8	黄～蓝	3.5	0.04%水溶液
茜素磺酸钠	3.7～5.2	黄～紫		0.10%水溶液
2,5-二硝基酚(γ)	4.0～5.8	无色～黄色		0.10%、20%乙醇溶液
溴甲酚绿	3.8～5.4	黄～蓝	3	0.04%水溶液
甲基红	4.2～6.2	红～黄	7.4	0.04%水溶液
氯酚红	5.0～6.6	黄～红	4.5	0.04%水溶液
对硝基酚	5.0～7.6	无色～黄		0.025%水溶液
溴甲酚紫	5.2～6.8	黄～紫	3.7	0.04%水溶液
溴酚红	5.2～7.0	黄～红	3.9	0.04%水溶液
溴百里香酚蓝	6.0～7.6	黄～蓝	3.2	0.04%水溶液
姜黄	6.0～8.0	黄～棕红		饱和水溶液
酚红	6.8～8.4	黄～红	6.0	0.04%水溶液
中性红	6.8～8.0	红～黄		0.04%、70%乙醇溶液
树脂质酸	6.8～8.2	黄～红		1.0%,50%乙醇溶液
喹啉蓝	7.0～8.0	无色～紫蓝		1.0%乙醇溶液
甲酚红	7.2～8.8	黄～红	5.2	0.04%水溶液
1-萘酚酞	7.3～8.7	玫瑰色～绿		0.10%、50%乙醇溶液
间甲酚紫	7.4～9.0	黄～紫	5.2	0.04%水溶液
酚酞	7.4～10.0	无色～红		1.0%,60%乙醇溶液
邻甲酚酞	8.2～10.4	无色～红		0.04%乙醇溶液
1-萘酚苯	8.5～9.8	黄～绿		1.0%乙醇溶液
百里香酚酞	9.3～10.5	无色～蓝		0.10%乙醇溶液
茜素黄GG	10.0～12.0	黄～紫		0.10%，50%乙醇溶液
桔黄I	11.0～13.0	黄～橙		0.10%水溶液
靛蓝二磺酸钠	11.6～14.0	蓝～黄		0.25%，50%乙醇溶液

2. 常用酸碱混合指示剂的配制

变色点 pH	混合指示剂组分	体积比	混合指示剂颜色	
			在酸性介质	在碱性介质
3.25	甲基黄，0.1%乙醇溶液 亚甲基蓝0.1%醇溶液	1:1	紫红	绿
4.0	六甲氧基三苯甲醇，0.1%乙醇溶液 甲基绿，0.1%乙醇溶液	1:1	紫	绿
4.1	甲基橙，0.1%水溶液 靛蓝(二磺酸)，0.25%水溶液	1:1	紫	绿
4.3	甲基橙，0.1%水溶液 苯胺蓝，0.1%水溶液	1:1	紫	绿
4.3	溴百里酚绿钠盐，0.1%水溶液 甲基橙，0.2%水溶液	1:1	黄	蓝绿
5.1	溴百里酚绿，0.1%乙醇溶液 甲基红，0.2%乙醇溶液	3:1	酒红	绿
5.4	甲基红，0.2%乙醇溶液 亚甲基蓝，0.1%乙醇溶液	1:1	红紫	绿
5.8	氯酚红钠盐，0.1%水溶液 苯胺蓝，0.1%水溶液	1:1	绿	紫
6.1	溴甲酚绿钠盐，0.1%水溶液 氯酚红钠盐，0.1%水溶液	1:1	黄绿	蓝紫
6.7	溴甲酚紫钠盐，0.1%水溶液 溴百里酚蓝钠盐，0.1%水溶液	1:1	黄	蓝紫
6.9	溴百里酚蓝钠盐，0.1%水溶液 石蕊精，0.1%水溶液	2:1	橙	蓝
7.0	中性红，0.1%乙醇溶液 亚甲基蓝，0.1%乙醇溶液	1:1	紫蓝	绿
7.2	中性红，0.1%乙醇溶液 溴百里酚蓝，0.1%乙醇溶液	1:1	玫瑰	绿
7.8	酚红，0.1%的50%乙醇溶液 氯萘蓝，0.1%的50%乙醇溶液	1:2	黄	紫
7.5	溴百里酚蓝钠盐，0.1%水溶液 酚红钠盐，0.1%水溶液	1:1	黄	紫
8.3	甲酚红钠盐，0.1%水溶液 百里酚蓝钠盐，0.1%水溶液	1:3	黄	紫
8.3	α-萘酚酞，0.1%乙醇溶液 甲酚红，0.1%乙醇溶液	2:1	浅红	紫

续表

变色点 pH	混合指示剂组分	体积比	混合指示剂颜色	
			在酸性介质	在碱性介质
8.9	α-萘酚酞，0.1%乙醇溶液 酚酞，0.1%乙醇溶液	1:3	浅红	紫
9.0	百里酚蓝，0.1%，50%乙醇溶液 酚酞，0.1%，50%乙醇溶液	1:3	黄	紫
9.9	酚酞，0.1%乙醇溶液 百里酚酞，0.1%乙醇溶液	1:1	无色	紫
10.0	酚酞，0.1%乙醇溶液 尼尔蓝，0.2%乙醇溶液	1:2	蓝	红
10.2	百里酚酞，0.1%乙醇溶液 茜素黄，0.1%乙醇溶液	2:1	黄	紫
10.8	尼尔蓝，0.2%乙醇溶液 茜素黄，0.1%乙醇溶液	2:1	绿	红棕

注：混合指示剂应贮存于棕色玻璃瓶或聚乙烯瓶中，最好用黑纸包起来。

3. 氧化-还原、沉淀及络合滴定用指示剂溶液的配制

（1）氧化-还原及沉淀法滴定用指示剂溶液的配制

指示剂名称	配制方法	备　注
二苯胺	1%用浓硫酸或浓磷酸配制	应用于重铬酸钾、高锰酸钾、黄血盐法
二苯基联苯胺	1%用浓硫酸或浓磷酸配制	应用于重铬酸钾、高锰酸钾、黄血盐法
二苯胺磺酸钠	0.5%水溶液	常用于重铬酸钾、高锰酸钾
邻苯氨基苯甲酸	0.2%用0.2%碳酸钠溶液配制	用重铬酸钾测定铁、钒、铬等
淀粉溶液0.5%或1%	0.5g淀粉或1g淀粉用冷水调合后，再煮沸2～3分钟至透明。冷后加0.1g碘化汞作保护介质	碘量法
铬酸钾	通常使用的是2～5%的水溶液	硝酸银滴定用
铁氰化钾	1%水溶液	临用时制备
铁铵钒	硫酸铁铵饱和溶液，必要时加HNO_3	硫氰酸盐滴定用
二苯胺基脲	2%乙醇溶液	汞定量法，重铬酸钾
亚硝酰铁氰化钠	10%水溶液，用棕色瓶保存	汞定量法用
钼酸	取钼酸1g溶于300ml水中，用$HgCl_2$饱和溶液数滴，若呈黄色，可加入少许蓝色物质	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$滴定铅用
乙酸铀酰	3.5%水溶液	$K_4Fe(CN)_6$滴定锌用

续表

指示剂名称	配制方法	备注
茜素锆色素	将0.1g硝酸锆溶于25ml水中；0.1克茜素-S溶于10ml乙醇中，将不溶残渣滤除，向滤液中再加15ml乙醇。将15ml硝酸锆同10ml茜素-S混合。混合液呈紫红色	$Th(NO_3)_4$滴定F用指示剂临用时配制
二苯卡贝松	0.5%丙酮或甲醇配制	硝酸汞滴定氯用
钍试剂	0.2%，0.2g钍试剂溶于100ml水中	测硫用

（2）络合滴定指示剂的配制

指示剂名称	配制方法	备注
铬黑T（别名：埃罗黑T，依来铬黑T，埃黑T）	①0.5%铬黑T：0.50g铬黑T和2.0克盐酸羟胺，用乙醇配制。 ②0.5g铬黑T与50g氯化钠于研钵中充分混匀后使用	用于测定钙、镁、锌、锰、镉、铜、钴、镍、铅、铁、钛、钡等
钙指示剂	①钙试剂羧酸钠（$C_{21}H_{13}O_7N_2SNa$ 分子量：460.41）1g与100g氯化钠混合使用 ②钙羧酸指示剂（$C_{21}H_{14}O_7N_2S$分子量：438.43）1g与100g氯化钠混合使用	应用于钙等测定
紫脲酸铵（别名：红紫酸铵、氨基紫色酸、骨螺紫素	①0.05%：0.05g紫脲酸铵（$C_8H_8O_6N_5NH_4 \cdot H_2O$）用水配成100ml。 ②1g紫脲酸铵与100g氯化钠或氯化钾配制。 ③紫脲酸铵与紫酚绿B按1:7的用量相混合，向混合物中加入25倍量干燥硫酸钾混合均匀。	应用于测定钙、钴、镍、铜、锰、钒、锌等
二甲酚橙（别名：二甲酚桔黄）	0.5%水溶液	应用于测定铋、铅、钴、钍、铜、镉、钒、铁、铀、钒、锆、锌、铟、汞、铝、镍、锡、钴等
亚硝基-R盐（别名：亚硝基红盐、1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸钠）	0.1%水溶液	应用于测定铜、铝、钴等
磺基水杨酸（别名：硫柳酸、磺柳酸）	10～20%水溶液	应用于测定铁等。
邻苯二酚紫（别名：邻苯二酚磺酞、儿茶酚紫、儿茶酚磺酞）	0.1%水溶液	应用于测定钍、铋、铜、铁、铝、钛、铅、镍、铟、锌、镁、镉等
邻苯三酚红（别名：邻苯三酚磺酞）	0.1%水溶液	应用于测定镁、镉、钴、镍、铜、铋等
氨基甲氧基二苯胺	氨基甲氧基二苯胺与适量氯化钠混合。	测定铁等用
铬黑A	与铬黑T相同	与铬黑T相同
锌试剂	0.13g锌试剂及2ml 2mol/L NaOH溶于100ml水中	测定钙、钴、铜、铁、锰、铅、锌等

续表

指示剂名称	配 制 方 法	备 注
PAN(1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)	0.1%乙醇或甲醇溶液	测定铜、钴、镉、锌、铅、镍等
甲基百里酚蓝	1g试剂与100g硝酸钾混合	测定钡、钙、镁、锶、铋、镉、汞、铅、锌等
百里酚酞络合宗	0.5%水溶液 1g试剂与100g硝酸钾混合	测定钡、钙、锶等

附录五 标准缓冲溶液的配制和保存

1. 标准缓冲溶液的配制

标准缓冲溶液有七种，它们的组成和配制1 L溶液所需的溶质质量的克数（g/L）列表如下。

序号	标准缓冲物质名称	分子式	标准缓冲溶液浓度 mol/L	标准缓冲物质质量 g/L
1	四草酸氢钾	$KH_3(C_2O_4)_2\cdot 2H_2O$	0.05	12.61
2	酒石酸氢钾	$KHC_4H_4O_6$	25℃饱和液（约0.034）	—
3	邻苯二甲酸氢钾	$KHC_8H_4O_4$	0.05	10.12
4	磷酸二氢钾 磷酸氢二钠	KH_2PO_4 $+Na_2HPO_4$	0.025 0.025	3.39 3.53
5	硼砂	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	0.01	3.80
6	氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	25℃饱和（约0.0203）	—
7	磷酸二氢钾 磷酸氢二钠	KH_2PO_4 $+Na_2HPO_4$	0.008695 0.03043	1.179 4.30

标准缓冲溶液的配制方法。

（1）0.05mol/L草酸三氢钾溶液　称取在54±3℃下烘干4～5小时的草酸三氢钾[$KH_3(C_2O_4)_2\cdot 2H_2O$]12.71 g，溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至1 L。

（2）25℃饱和酒石酸氢钾溶液　在磨口玻璃瓶中装入蒸馏水和过量的酒石酸氢钾（$KHC_4H_4O_6$）粉末（约20g/L），温度控制在25±5℃，剧烈摇动20～30分钟，溶液澄清后，用倾泻法取其清液备用。

（3）0.05mol/L邻苯二甲酸氢钾溶液　称取在115℃±5℃下烘干2～3小时的邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）10.21 g，溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至1 L。

（4）0.025mol/L磷酸二氢钾和0.025mol/L磷酸氢二钠混合溶液　分别称取在115±5℃下烘干2～3小时的磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）3.55 g和磷酸二氢钾（KH_2PO_4）3.40 g，溶于蒸馏水，在容量中稀释至1 L。

（5）0.008695mol//L磷酸二氢钾和0.03043mol/L磷酸氢二钠混合溶液　分别称取在

115±5℃下烘干2～3小时的磷酸二氢钾（KH_2PO_4）1.179 g 和磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）4.30 g，溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至1 L。

（6）0.01mol/L硼砂溶液　称取硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）3.81 g〔注意：不能烘！〕，溶于蒸馏水，在容量瓶中稀释至1 L。

（7）25℃饱和氢氧化钙溶液　在玻璃磨口瓶或聚乙烯塑料瓶中装入蒸馏水和过量的氢氧化钙〔$Ca(OH)_2$〕粉末（约5～10g/L），温度控制在25℃±5℃下，剧烈摇动20～30分钟，迅速用抽滤法滤取清液备用。

2. 标准缓冲溶液的保存

（1）碱性溶液（硼砂和氢氧化钙）应装在聚乙烯塑料瓶中密封保存。

（2）为了防止酒石酸氢钾溶液发霉，可加入百里酚（0.9g/L）。

（3）标准缓冲溶液一般可保存使用2～3个月。但如发现有浑浊，发霉、沉淀等现象时，不能继续使用。

3. 标准缓冲溶液于0～95℃的pH值

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
温度 ℃	0.05mol/L 草酸三氢钾	25℃饱和酒石酸氢钾	0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾	0.025mol/L KH_2PO_4+ 0.025mol/L Na_2HPO_4	0.008695mol/L H_2PO_4+ 0.03043mol/L Na_2HPP_4	0.01mol/L 硼砂	25℃饱和氢氧化钙
0	1.666	…	4.003	6.984	7.534	9.464	13.423
5	1.668	…	3.999	6.951	7.500	9.395	13.207
10	1.670	…	3.998	6.923	7.472	9.332	13.003
15	1.672	…	3.999	6.900	7.448	9.276	12.810
20	1.675	…	4.002	6.881	7.429	9.225	12.627
25	1.679	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180	12.454
30	1.683	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139	12.289
35	1.688	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102	12.133
38	1.691	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081	12.043
40	1.694	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068	11.984
45	1.700	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038	11.841
50	1.707	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011	11.705
55	1.715	3.554	4.075	6.834	…	8.985	11.574
60	1.723	3.560	4.091	6.836	…	8.962	11.449
70	1.743	3.580	4.126	6.845	…	8.921	…
80	1.766	3.609	4.164	6.859	…	8.885	…
90	1.792	3.650	4.205	6.877	…	8.850	…
95	1.806	3.674	4.227	6.886	…	8.833	…

附录六　常用酸碱浓度表

试剂名称	分子式	分子量	相对密度	含量，%	物质的量浓度 mol/L
盐　酸	HCl	36.46	1.18	37	12
硝　酸	HNO_3	63.01	1.40	70	16
硫　酸	H_2SO_4	98.08	1.84	98	18
磷　酸	H_3PO_4	98.00	1.7	85	15
冰醋酸	CH_3COOH	60.05	1.05	99	17

续表

试剂名称	分子式	分子量	相对密度	含量，%	物质的量浓度，mol/L
乙酸	CH_3COOH	60.05	1.05	35	6
氨水	NH_4OH	35.05	0.90	27(NH_3)	15
高氯酸	$HClO_4$	100.47	1.67	70	11.6
氢氟酸	HF	20.01	1.13	40	23
氢溴酸	HBr	80.92	1.486	46.85	8.6

附录七 水的密度和体积与温度的关系

温度，℃	密度(Mg/m³)	体积	温度，℃	密度(Mg/m³)	体积
−6	0.99912	1.00088	14	0.99927	1.00073
−5	0.99930	1.00070	15	0.99913	1.00087
−4	0.99945	1.00055	16	0.99897	1.00103
−3	0.99958	1.00042	17	0.99880	1.00120
−2	0.99970	1.00031	18	0.99862	1.00138
−1	0.99979	1.00021	19	0.99843	1.00157
0	0.99987	1.00013	20	0.99823	1.00177
1	0.99993	1.00007	21	0.99802	1.00198
2	0.99997	1.00003	22	0.99780	1.00221
3	0.99999	1.00001	23	0.99756	1.00244
4	1.00000	1.00000	24	0.99732	1.00268
5	0.99999	1.00001	25	0.99707	1.00294
6	0.99997	1.00003	26	0.99681	1.00320
7	0.99993	1.00007	27	0.99654	1.00347
8	0.99988	1.00012	28	0.99626	1.00375
9	0.99981	1.00019	29	0.99597	1.00405
10	0.99973	1.00027	30	0.99567	1.00435
11	0.99963	1.00037	35	0.99406	1.00598
12	0.99952	1.00048	40	0.99224	1.00782
13	0.99940	1.00060	45	0.99025	1.00985

附录八 常用冷却剂

1. 盐和水(冷至15℃)混合后的温度

盐	在100份水中溶解盐的份数	最低温度 ℃	盐	在100份水中溶解盐的份数	最低温度 ℃
$(NH_4)_2SO_4$	75	9	NH_4Cl	30	−3
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	20	8	$Na_2S_2O_3$	110	−4
$MgSO_4$	86	7	$CaCl_2$	250	−8
Na_2CO_3	40	6	NH_4NO_3	100	−12
KNO_3	16	5	$NH_4Cl+KNO_3$	38+33	−12
$(NH_4)_2CO_3$	30	3	NH_4CNS	133	−16
KCl	30	2	KCNS	100	−24
$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	86	−0.5	$NH_4Cl+KNO_3$	100+100	−25

2. 盐和水混合后的温度

盐	无水盐的质量百分数	最低温度 ℃	盐	无水盐的质量百分数	最低温度 ℃
$Pb(NO_3)_2$	35.2	−2.7	NaCl	28.9	−21.2
$MgSO_4$	21.5	−3.9	NaOH	19.0	−28.0
$ZnSO_4$	27.2	−6.6	$MgCl_2$	20.6	−33.6
$BaCl_2$	29.0	−7.8	K_2CO_3	39.5	−36.5
$MnSO_4$	47.5	−10.5	$CaCl_2$	29.9	−55
$Na_2S_2O_3$	30.0	−11.0	$ZnCl_2$	52.0	−62
NH_4Cl	22.9	−15.8	KOH	32.0	−68
$NaNO_3$	37.0	−18.5	HCl	24.8	−86

3. 盐或酸与雪或碎冰混合后的温度

加入雪中的物质	100份雪中加入物质的份数	最低温度 ℃	加入雪中的物质	100份雪中加入物质的份数	最低温度 ℃
Na_2CO_3	20	−2	KNO_3+NH_4CNS	9+67	−28
$CaCl_2\cdot6H_2O$	41	−9	$CaCl_2\cdot6H_2O$	100	−29
KCl	30	−11	KCl(工业用)	100	−30
NH_4Cl	25	−15	$NH_4Cl+KNO_3$	13+38	−31
NH_4NO_3	50	−17	$KCNS+KNO_3$	112+2	−34
$NaNO_3$	50	−18	$NH_4CNS+NaNO_3$	40+55	−37
38%HCl	50	−18	66%H_2SO_4	100	−37
$(NH_4)_2SO_4$	62	−19	稀HNO_3	100	−40
浓H_2SO_4	25	−20	CaCl		
NaCl	33到100	−20到−22	$CaCl_2\cdot6H_2O$	100	−29
$Na_2SO_4\cdot10H_2O+(NH_4)_2SO_4$	9.6+69	−20	KCl	100	−30
			$NH_4Cl+KNO_3$	13+38	−31
$CaCl_2\cdot6H_2O$	82	−21.5	$KCNS+KNO_3$	112+2	−34
$NH_4Cl+NH_4NO_3$	18.8+44	−22.1	$NH_4CNS+NaNO_3$	40+55	−37
$NH_4Cl+(NH_4)_2SO_4$	412+50.5	−22.5	66%H_2SO_4	100	−37
$KNO_3+NH_4NO_3$	9+74	−25	稀HNO_3	100	−40
$NaNO_3+NH_4NO_3$	55+52	−26	$CaCl_2\cdot6H_2O$	125	−40.8

4. 一般用以致冷的液态气体

物质	沸点 ℃	气、液、固三相平衡点温度，℃	气、液、固三相平衡 kPa (cmHg)	物质	沸点 ℃	气、液、固三相平衡点温度，℃	气液固三相平衡 Pa (cmHg)
二氧化碳	−78.5(升华)	—	—	氮	−195.8	−209.9	12.8(9.6)
氧化亚氮	−89.8	−102.4	—	氢	−252.80	−259.1	6.8(5.1)
甲烷	−161.4	−183.1	9.3(7.0)	氦	—	—	—
氧	−183.0	−218.4	0.26(0.2)				

附录九　常用加热溶液的加热温度

种类	最高温度 ℃	种类	最高温度 ℃
酒精低温浴	−100～−1	硫酸	250
水浴	98	石蜡	300
液体石蜡	200	6份浓硫酸＋4份K_2SO_4的混合物	325
油浴	300	邻苯二甲酸二乙酯	294
空气浴	300	苯二甲酸二甲酯	280
砂浴	400	癸二酸二辛酯	246(沸点)
石蜡油	220	邻苯二甲酸二丁酯	340
甘油	220	硅油	−40～250
55份KNO_3＋45份$NaNO_3$的混合物（熔点226℃）	600	铅青铜(90%Cu, 10%Pb合金)	700
		焊锡(50%Pb, 50%Sn)	800

附录十　运动粘度与恩氏粘度（条件度）换算表

$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度
1.00	1.00	4.50	1.34	8.00	1.67	12.0	2.05	19.0	2.83	26.0	3.68
1.10	1.01	4.60	1.35	8.10	1.68	12.2	2.07	19.2	2.86	26.2	3.70
1.20	1.02	4.70	1.36	8.20	1.69	12.4	2.09	19.4	2.88	26.4	3.73
1.30	1.03	4.80	1.37	8.30	1.70	12.6	2.11	19.6	2.90	26.6	3.76
1.40	1.04	4.90	1.38	8.40	1.71	12.8	2.13	19.8	2.92	26.8	3.78
1.50	1.05	5.00	1.39	8.50	1.72	13.0	2.15	20.0	2.95	27.0	3.81
1.60	1.06	5.10	1.40	8.60	1.73	13.2	2.17	20.2	2.97	27.2	3.83
1.70	1.07	5.20	1.41	8.70	1.73	13.4	2.19	20.4	2.99	27.4	3.86
1.80	1.08	5.30	1.42	8.80	1.74	13.6	2.21	20.6	3.02	27.6	3.89
1.90	1.09	5.40	1.42	8.90	1.75	13.8	2.24	20.8	3.04	27.8	3.92
2.00	1.10	5.50	1.43	9.00	1.76	14.0	2.26	21.0	3.07	28.0	3.95
2.10	1.11	5.60	1.44	9.10	1.77	14.2	2.28	21.2	3.09	28.2	3.97
2.20	1.12	5.70	1.45	9.20	1.78	14.4	2.30	21.4	3.12	28.4	4.00
2.30	1.13	5.80	1.46	9.30	1.79	14.6	2.33	21.6	3.14	28.6	4.02
2.40	1.14	5.90	1.47	9.40	1.80	14.8	2.35	21.8	3.17	28.8	4.05
2.50	1.15	6.00	1.48	9.50	1.81	15.0	2.37	22.0	3.19	29.0	4.07
2.60	1.16	6.10	1.49	9.60	1.82	15.2	2.39	22.2	3.22	29.2	4.10
2.70	1.17	6.20	1.50	9.70	1.83	15.4	2.42	22.4	3.24	29.4	4.12
2.80	1.18	6.30	1.51	9.80	1.84	15.6	2.44	22.6	3.27	29.6	4.15
2.90	1.19	6.40	1.52	9.90	1.85	15.8	2.46	22.8	3.29	29.8	4.17
3.00	1.20	6.50	1.53	10.0	1.86	16.0	2.48	23.0	3.31	30.0	4.20
3.10	1.21	6.60	1.54	10.1	1.87	16.2	2.51	23.2	3.34	30.2	4.22
3.20	1.22	6.70	1.55	10.2	1.88	16.4	2.53	23.4	3.36	30.4	4.25
3.30	1.22	6.80	1.56	10.3	1.89	16.6	2.55	23.6	3.39	30.6	4.27
3.40	1.23	6.90	1.56	10.4	1.90	16.8	2.58	23.8	3.41	30.8	4.30
3.50	1.24	7.00	1.57	10.5	1.91	17.0	2.60	24.0	3.43	31.0	4.33
3.60	1.25	7.10	1.58	10.6	1.92	17.2	2.62	24.2	3.46	31.2	4.35
3.70	1.26	7.20	1.59	10.7	1.93	17.4	2.65	24.4	3.48	31.4	4.38
3.80	1.27	7.30	1.60	10.8	1.94	17.6	2.67	24.6	3.51	31.6	4.41
3.90	1.28	7.40	1.61	10.9	1.95	17.8	2.69	24.8	3.53	31.8	4.43
4.00	1.29	7.50	1.62	11.0	1.96	18.0	2.72	25.0	3.56	32.0	4.46
4.10	1.30	7.60	1.63	11.2	1.98	18.2	2.74	25.2	3.58	32.2	4.48
4.20	1.31	7.70	1.64	11.4	2.00	18.4	2.76	25.4	3.61	32.4	4.51
4.30	1.32	7.80	1.65	11.6	2.01	18.6	2.79	25.6	3.63	32.6	4.54
4.40	1.33	7.90	1.66	11.8	2.03	18.8	2.81	25.8	3.65	32.8	4.56

续表

$10^{-2}cm/s^2$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	条件度	$10^{-2}cm^2/s$	度条件	$10^{-2}cm^2/s$	条件度
33.0	4.59	42.0	5.76	51.0	6.94	60.0	8.13	69.0	9.34	90	12.2
33.2	4.61	42.2	5.78	51.2	6.96	60.2	8.15	69.2	9.36	91	12.3
33.4	4.64	42.4	5.81	51.4	6.99	60.4	8.18	69.4	9.39	92	12.4
33.6	4.66	42.6	5.84	51.6	7.02	60.6	8.21	69.6	9.42	93	12.6
33.8	4.69	42.8	5.86	51.8	7.04	60.8	8.23	69.8	9.45	94	12.7
34.0	4.72	43.0	5.89	52.0	7.07	61.0	8.26	70.0	9.48	95	12.8
34.2	4.74	43.2	5.92	52.2	7.09	61.2	8.28	70.2	9.50	96	13.0
34.4	4.77	43.4	5.95	52.4	7.12	61.4	8.31	70.4	9.53	97	13.1
34.6	4.79	43.6	5.97	52.6	7.15	61.6	8.34	70.6	9.55	98	13.2
34.8	4.82	43.8	6.00	52.8	7.17	61.8	8.37	70.8	9.58	99	13.4
35.0	4.85	44.0	6.02	53.0	7.20	62.0	8.40	71.0	9.61	100	13.5
35.2	4.87	44.2	6.05	53.2	7.22	62.2	8.42	71.2	9.63	101	13.6
35.4	4.90	44.4	6.08	53.4	7.25	62.4	8.45	71.4	9.66	102	13.8
35.6	4.92	44.6	6.10	53.6	7.28	62.6	8.48	71.6	9.69	103	13.9
35.8	4.95	44.8	6.13	53.8	7.30	62.8	8.50	71.8	9.72	104	14.1
36.0	4.98	45.0	6.16	54.0	7.33	63.0	8.53	72.0	9.75	105	14.2
36.2	5.00	45.2	6.18	54.2	7.35	63.2	8.55	72.2	9.77	106	14.3
36.4	5.03	45.4	6.21	54.4	7.38	63.4	8.58	72.4	9.80	107	14.5
36.6	5.05	45.6	6.23	54.6	7.41	63.6	8.60	72.6	9.82	108	14.6
36.8	5.08	45.8	6.26	54.8	7.44	63.8	8.63	72.8	9.85	109	14.7
37.0	5.11	46.0	6.28	55.0	7.47	64.0	8.66	73.0	9.88	110	14.9
37.2	5.13	46.2	6.31	55.2	7.49	64.2	8.68	73.2	9.90	111	15.0
37.4	5.16	46.4	6.34	55.4	7.52	64.4	8.71	73.4	9.93	112	15.1
37.6	5.18	46.6	6.36	55.6	7.55	64.6	8.74	73.6	9.95	113	15.3
37.8	5.21	46.8	6.39	55.8	7.57	64.8	8.77	73.8	9.98	114	15.4
38.0	5.24	47.0	6.42	56.0	7.60	65.0	8.80	74.0	10.01	115	15.6
38.2	5.26	47.2	6.44	56.2	7.62	65.2	8.82	74.2	10.03	116	15.7
38.4	5.29	47.4	6.47	56.4	7.65	65.4	8.85	74.4	10.06	117	15.8
38.6	5.31	47.6	6.49	56.6	7.68	65.6	8.87	74.6	10.09	118	16.0
38.8	5.34	47.8	6.52	56.8	7.70	65.8	8.90	74.8	10.12	119	16.1
39.0	5.37	48.0	6.55	57.0	7.73	66.0	8.93	75.0	10.15	120	16.2
39.2	5.39	48.2	6.57	57.2	7.75	66.2	8.95	76.0	10.3		
39.4	5.42	48.4	6.60	57.4	7.78	66.4	8.98	77	10.4		
39.6	5.44	48.6	6.62	57.6	7.81	66.6	9.00	78	10.5		
39.8	5.47	48.8	6.65	57.8	7.83	66.8	9.03	79	10.7		
40.0	5.50	49.0	6.68	58.0	7.86	67.0	9.06	80	10.8		
40.2	5.52	49.2	6.70	58.2	7.88	67.2	9.08	81	10.9		
40.4	5.54	49.4	6.73	58.4	7.91	67.4	9.11	82	11.1		
40.6	5.57	49.6	6.76	58.6	7.94	67.6	9.14	83	11.2		
40.8	5.60	49.8	6.78	58.8	7.97	67.8	9.17	84	11.4		
41.0	5.63	50.0	6.81	59.0	8.00	68.0	9.20	85	11.5		
41.2	5.65	50.2	6.83	59.2	8.02	68.2	9.22	86	11.6		
41.4	5.68	50.4	6.86	59.4	8.05	63.4	9.25	87	11.8		
41.6	5.70	50.6	6.89	59.6	8.08	63.6	9.28	88	11.9		
41.8	5.73	50.8	6.91	59.8	8.10	68.8	9.31	89	12.0		

对于更高的运动粘度数，需用下式换算：

$$E_t = 0.135 \times 10^{-2} (cm^2/s) = 0.135 \upsilon_t$$

$$\upsilon_t = 7.41 \times 10^{-2} (cm^2/s) \times E_t$$

式中 E_t——石油产品在温度 t 时的恩氏粘度，条件粘度；

υ_t——石油产品在温度 t 时的运动粘度，$10^{-2}cm^2/s$。

附录十一 平行试验误差参考表

试验结果数值范围	平行误差	试验结果数值范围	平行误差
100以上	±1	1～5	±0.10

续表

试验结果数值范围	平行误差	试验结果数值范围	平行误差
各种纯度	±0.15	0.5～1	±0.05
50～100	±0.30	0.1～0.5	±0.025
10～50	±0.20	0.05～0.1	±0.005
5～10	±0.15	0.01～0.05	±0.0025

注：凡在试验方法内未注明误差范围者，可参照以上规定。

一般工业分析的允许相对误差

含量，%	允许相对误差，%	含量，%	允许相对误差，%
80～99	0.4～0.1	1～5	5.0～1.6
40～80	0.6～0.4	0.1～1	20～5.0
20～40	1.0～0.6	0.01～0.1	52～20
10～20	1.2～1.0	0.001～0.01	100～50
5～10	1.6～1.2		

附录十二　溶液浓度的表示法及其换算

根据国际单位制和新颁布的国家标准的要求，在化学中溶液的浓度均应表示为物质的量浓度，其单位为摩尔每立方米（mol/m^3），有时根据习惯亦可以使用某些倍数或分数单位，如摩尔每立方分米或摩尔每升（mol/dm^3或mol/L）。在某些情况下，溶液的浓度也可以表示为质量浓度，这时溶液的浓度单位为克每毫升（g/ml）。另外为简便起见，有时溶液的浓度是以质量比、摩尔比或体积比给出的，这时通常可以用百分数表示，写作%、m/m或V/V。

除上述三种浓度表示法之外，过去常用的当量浓度N和摩尔浓度（克分子浓度）M都应逐步过渡改用物质的量浓度来表示。在进行转换之前首先必须注意区分过去摩尔浓度（克分子浓度）中的摩尔（克分子）和现在物质的量浓度单位中的摩尔并不是一个概念。过去摩尔浓度中的摩尔指的是某物质的质量以克计，其大小等于分子量时为1摩尔，即1克分子；而物质的量浓度中的摩尔是用来计量“物质的量”的单位，其定义是当某物质所包含的基本单元数与0.012千克碳-12的原子数目相等时，该物质的量为1摩尔，因此在使用物质的量单位——摩尔时，其基本单元应明确指明，它可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子或这些粒子的特定组合，因此物质的摩尔质量是和指定的基本单元一一对应，它可以等于，也可以

不等于该元素的相对原子质量或该物质的相对分子质量。如对硫酸溶液而言，当以整个硫酸分子作为基本单元时，它的浓度表示为$c(H_2SO_4)$，若$c(H_2SO_4)=1mol/L$，则表示每升含有98克H_2SO_4。若以1/2硫酸分子作为基本单元，这时硫酸的浓度表示为$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$，如果$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)=1mol/L$，则表明每升仅含有49克的$H_2SO_4$。从物质的量浓度的值来看都是1mol/L，但由于选定基本单元不同，最终表达溶液的实际浓度是不同的。

根据以往规定，当量浓度中的当量（N）与摩尔浓度中的摩尔（M）的关系是：$N=M/n$。n视具体反应情况而定，当$n=1$时，$N=M$。因此要使物质的量浓度在数值上与当量浓度相等，则基本单元应选择$1/n$分子，这样1个基本单元的摩尔质量在化学反应中恰好需要1个摩尔的氢离子、氢氧根离子或电子，原来的当量浓度才能与物质的量浓度相当。若选定的基本单元的摩尔质量在化学反应中需要n摩尔的氢离子、氢氧根离子或电子时，则原来的当量浓度仅相当于n份之一的物质的量浓度。

例如，在氢氧化钠与盐酸的中和反应中，氢氧化钠浓度可以表示为$c(NaOH)=1mol/L$，它的基本单元是氢氧化钠分子，在中和反应中每个分子恰好也仅能提供一个氢氧根离子，则$n=1$，因此就相当于从前当量浓度为1N或摩尔浓度为1M的氢氧化钠溶液，每升含有氢氧化钠40 g。

对于氧化还原反应而言，各反应物的当量浓度计算是以得失电子数学依据的。如在酸性介质中用$KMnO_4$滴定草酸盐时，它们的离子反应方程式为：

$$5C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+\longrightarrow 10CO_2\uparrow+2Mn^{2+}+8H_2O$$

若按过去当量浓度表示法考虑$KMnO_4$当量时，由于锰的价态变化为5价，有5个电子的得失，所以在该反应中$KMnO_4$的克当量可定为（$KMnO_4$摩尔质量/5）。所以对每升含有158 g的$KMnO_4$溶液，当选用当量浓度表示时为5N选用摩尔浓度表示时为1M，但以物质的量浓度表示时，为使该浓度值与当量浓度相等，应选定$\frac{1}{5}KMnO_4$为基本单元，则该溶液的浓度值可表示为$c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=5mol/L$；若基本单元选定为$KMnO_4$分子本身，则该溶液的浓度应表示为：$c(KMnO_4)=1mol/L$。

在用重铬酸钾法测定铁含量时，通常是在酸性介质中用$K_2Cr_2O_7$标准溶液滴定溶液中的Fe^{2+}，其离子反应方程式可以表示如下：

$$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+=6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O$$

反应中相当于每个重铬酸根得到6个电子，因此以物质的量浓度表示时，若基本单元选定为$\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$，则$c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=1mol/L$就相当于原来1N或$\frac{1}{6}$M的$K_2Cr_2O_7$溶液；但把基本单元选定为$K_2Cr_2O_7$时，则$c(K_2Cr_2O_7)=1mol/L$就相当于原来6N或1M的$K_2Cr_2O_7$溶液。

在碘量法中以$Na_2S_2O_3$标准溶液定量测定析出碘量时，发生如下反应：

$$I_2+2Na_2S_2O_3=2NaI+Na_2S_4O_6$$

每个$Na_2S_2O_3$仅有一个电子得失，因此$Na_2S_2O_3$即应选为基本单元，这时$Na_2S_2O_3$的物质的量浓度$c(Na_2S_2O_3)$和以前的当量浓度摩尔浓度一致。但反应中每个I_2得到二个电子，因此碘在

该反应中的基本单元可选定为$\frac{1}{2}I_2$。这样$c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=1mol/L$就和以前0.5M或1N的当量浓度相对应；若把基本单元定为I_2，则碘的物质的量浓度$c(I_2)=1mol/L$，就相当于从前当量浓度为2N或摩尔浓度为1M的I_2溶液。

再如$c(Hg_2^{2+})=1mol/L$是相当于从前1M或2N的浓度，即每升含有一价汞阳离子401.18g。基本单元是1价汞阳离子。

主要参考文献

〔1〕 GB 2449～2458—81。
〔2〕 化学工业部橡胶司、科技局合编，《化学工业标准汇编》第三册（上）橡胶原材料，中国标准出版社，1986年。
〔3〕 ASTM D 3087(84).
〔4〕 ISO 1304—1985(E).
〔5〕 ISO 6810—1985.
〔6〕 ISO 6894—1984(E).
〔7〕 ASTM D 8849—80.
〔8〕 ISO 5435—1981.
〔9〕 ISO 1126—1985(E).
〔10〕 ISO 1437—1985(E).
〔11〕 北京橡胶工业研究所，橡胶参考资料专辑，1978年。
〔12〕 张蕴华，白炭黑表面羟基含量的测定，上海橡胶制品研究所，1980年。
〔13〕 北京橡胶工业研究所，橡胶参考资料专辑，1978年。
〔14〕 徐东鹏，反应气体色谱法测定羟基有机硅分析中应用，中国科学院化学所，1980年。
〔15〕 辽Q/077—81.
〔16〕 GB 260—1977.
〔17〕 GB 1669—1981.
〔18〕 GB 267—1977.
〔19〕 GB 270—1980.
〔20〕 GB 523—66.
〔21〕 GB 262—77.
〔22〕 《涂料工业用原材料技术标准汇编》，技术标准出版社，1983年。
〔23〕 GB 602—77.
〔24〕 化学工业部橡胶司、化学工业部科技局合编，《化学工业标准汇编》第三册（下），中国标准出版社，1988年。
〔25〕 沪Q/HG，甲基羟基硅油，上海树脂厂，1980年。
〔26〕 GB 265—83.
〔27〕 蒋健，瓷土化学分析方法〔JC90—82〕。
〔28〕 GB 4794—84.
〔29〕 王茂一等，滑石次要成分化学分析方法〔JC310—82〕。
〔30〕 山东省工业陶瓷研究所，辽宁海城滑石矿，滑石化学分析方法〔JC167—81〕。
〔31〕 GB 3100—86.
〔32〕 GB 3101—86.
〔33〕 GB 3102—86.
〔34〕 GB 1.4—88.
〔35〕 刘天和，化学通报，9，56～61(1983)。
〔36〕 刘天和，化学通报，10，54～66(1983)。
〔37〕 刘天和，化学通报，11，45～50(1983)。

第三章　硫化橡胶分析方法

硫化橡胶组分的分析，对于鉴定产品质量，估计未知橡胶样品的配方，仿制新产品，都可提供有指导意义的信息。

一个复杂样品的鉴定，要靠多种手段综合分析才能得出准确结论。在硫化橡胶中除以橡胶为主外，为了满足某些性能要求，还需要添加有机配合剂（防老剂、促进剂、软化剂和阻燃剂）和无机填充剂等构成一种复合型高分子材料。对它的组分剖析可采用化学分析和物理化学方法进行。近几十年来，应用光谱（红外吸收光谱、紫外吸收光谱、拉曼光谱和核磁共振谱）和色谱（裂解色谱和薄层色谱）等方法对硫化胶中组分剖析进行了大量的研究均得到了较好的试验效果。

对橡胶制品的分析，首先要清除表面沾污的杂质，当发现表面有喷霜现象时要小心地收集喷出物以作鉴定。所取试样应具有代表性。对于多层橡胶制品，如果颜色相同不易分辨时，可剖视制品的断面在紫外灯下观察其层次。用锋利的小刀切取待分析的胶样，并根据需要剪碎，或用试验室炼胶机压碎。硬橡胶用钢锉取试样，再用磁铁吸出其中铁屑。胶浆试样需在30℃下真空烘干，然后选用适当溶剂抽提试样，抽提液进行有机配合剂的鉴定。取另一部分未经抽提过的试样，经低温灰化、高温灼烧后，其灰分作无机填料分析。硫化橡胶分析程序表见表1-3-1。

第一节　硫化橡胶的鉴定与测定[2,3]

橡胶是橡胶制品的主要组成部分，决定橡胶制品的基本特性。因此，胶种的鉴定是了解胶样配方的主要项目。

关于胶种的鉴定方法大致有以下几种：

（1）燃烧特征法；

（2）热分解溶液呈色法；

（3）纸上斑点呈色法；

（4）红外光谱法；

（5）裂解色谱和薄层色谱法；

（6）热分析方法。

红外光谱法和热分析法都是现代比较先进的胶种鉴定方法。但因仪器昂贵，推广普及受到了限制。一般只含一种橡胶的试样，可通过燃烧试验、溶液呈色试验和纸上斑点呈色试验就可以鉴定胶种。对于并用胶的胶种鉴定，则要多做证实试验才能确定。

试验所用的试样，应预先用丙酮和三氯甲烷混合液（1:1）或其它适当溶剂抽提4～8小时，以除去有机配合剂。如果试样发生溶解现象，可改用乙醇或乙醚抽提。经抽提的试样置于70℃烘箱中干燥备用。试验过程中，在初步判断的基础上可用已知胶样进行对比试验，即可得出试验结果。

一、胶种鉴定的预测

一般来说，对于一个未知样品，在未进行正式试验之前，要首先做以下工作。

（一）了解样品的来源和用途

当拿到一个未知样品时，首先要调查了解有关样品的来源、使用环境和主要的技术性能。这将大大缩小剖析工作的范围。例如在油介质中使用，首先应考虑到丁腈橡胶或其它耐油橡胶；气密性好的橡胶制品可能是丁基橡胶或天然橡胶；高温下使用的应是硅橡胶或氟橡胶；耐磨性好的是丁苯橡胶或聚氨酯橡胶。这样将给样品的鉴定提供了很重要的信息。

另外，了解样品的制造年代对于胶种的判断也有所帮助。60年代、70年代的产品不可能是80年代新出现的橡胶制造的。

从产品来讲，轮胎通常用丁苯橡胶、天然橡胶和顺丁橡胶或它们的并用胶；橡胶机带常用聚氨酯橡胶或顺丁橡胶；作为密封条常用聚异丁烯橡胶或天然橡胶；用作军工产品并有特殊要求的有可能用特种橡胶。

（二）样品的外观检查

对于样品外观（弹性、硬度、强力）的观察也可提供一些帮助。如高弹性的往往是天然橡胶或丁基橡胶；易撕裂的是硅橡胶。

经以上初步的调查了解观查之后，将大大简化工作程序，减少很多不必要的试验，即节约了人力物力，又加快了工作进程。

二、橡胶的通性试验

（一）燃烧特征试验

不同结构的橡胶具有不同的燃烧特征。考察橡胶的燃烧性、自燃性、火焰特征、形态、颜色和嗅味等可以初步判断一些胶种。如含有非碳链结构的硅橡胶燃烧时，冒白烟，呈亮白色火焰，残渣上留有白色的二氧化硅。聚硫橡胶易燃烧，有明显的紫色火焰，火焰最外层为砖红色，同时产生特殊的 H_2S臭味。燃烧特征很明显的胶种一般不作证实试验即可确定。

试验方法如下：

取一条试样，在酒精灯上点燃，观察试样在火焰上或离开火焰后燃烧特征，然后吹熄闻其气味。

各种橡胶的燃烧特征如表1-3-2所示。

从表1-3-2可以看出以下一些特征。

（1）丁二烯类橡胶、含有苯环的橡胶以及其它不饱和的橡胶，在燃烧时产生大量黑烟，同时喷射火花与火星。

（2）含氯、溴的橡胶在燃烧过程中火焰根部呈绿色，当橡胶与铜丝共同在火焰上加热时，其根部的绿色更为明显。除卤化丁基橡胶外，当燃烧后离开火焰时均有自熄性。

（3）饱和结构的橡胶，如聚异丁烯橡胶、聚氨酯橡胶、聚丙烯酸酯橡胶和含有少量不饱和双键成分的丁基橡胶易燃烧，火焰根部呈蓝色，黑烟也较少。

（4）含有非碳链结构的橡胶，如硅橡胶、聚硫橡胶均有明显的特征。

（二）热分解物试验

热分解试验的原理是根据热分解产物的pH值、相对密度和对二甲氨基苯甲醛的颜色反应对橡胶进行鉴定。

1．根据橡胶热分解产物的pH值

各种橡胶因单体不同，其热分解产物具有一定的pH值范围。所以了解橡胶产物的pH值，

表 1-3-2 各种橡胶的燃烧特征

组别	橡胶名称	燃烧特征			
		燃烧性	自熄性	火焰特征	残渣与气味
1	氯丁橡胶	难（中等）	有（慢）	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	膨胀
	氯化氯丁橡胶	极难	离开火焰就灭	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	膨胀
	氯化丁基橡胶	易	无	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	起泡，残渣无粘性
	氯化天然橡胶	难	有	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	稍膨胀
	氯磺化聚乙烯橡胶	难（中等）	无	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	
	氟橡胶-23	极难	离开火焰就灭	火焰根部呈绿色，与铜丝一起加热时绿色更明显	
	氟橡胶-26	极难	离开火焰就灭	火焰根部呈绿色	
	溴化丁基橡胶	易	无	火焰根部呈蓝色，与铜丝一起加热时则呈绿色	软化滴滴、起泡、残渣无粘性
	均聚氯醚橡胶	易	无	火焰根部呈蓝色，与铜丝一起加热时则呈绿色	刺激性气味
	共聚氯醚橡胶	易	无	火焰根部呈蓝色，与铜丝一起加热时则呈绿色	刺激性气味
2	天然橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	软化滴滴，起泡、残渣无粘性
	环化橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	软化滴滴，起泡、残渣无粘性
	异戊橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	软化滴滴，起泡、残渣无粘性
	顺丁橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	残渣无粘性
	丁钠橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	残渣无粘性
	丁锂橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	残渣无粘性
	丁吡橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	残渣无粘性
	丁苯橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	略膨胀，残渣代节，无粘性
	丁腈橡胶	易	无	橙黄色火焰，喷射火花或火星，冒浓黑烟	略膨胀，残渣代节，无粘性
3	丁基橡胶	易	无		熔化滴滴，起泡
	聚异丁烯橡胶	易	无		
	乙丙橡胶	易	无		烟雾具有石蜡味
	三元乙丙橡胶	易	无	火焰根部呈蓝色，冒泡	无烟，滴滴，烟雾具有石蜡味

续表

组别	橡胶名称	燃烧特征			
		燃烧性	自熄性	火焰特征	残渣与气味
3	酯型聚氨酯橡胶	易	无	火焰根部呈蓝色，冒泡	无烟，滴滴，有酯的香味
	醚型聚氨酯橡胶	易	无	火焰根部呈蓝色，冒泡	无烟，滴滴
	聚丙烯酸酯橡胶	易	无		
	丁腈酯橡胶-11	易	无	黄红色火焰，喷射火花，冒黑烟	热滴滴，残渣冷却后无粘性
	丁腈酯橡胶-33	易	无	黄红色火焰，喷射火花，黑烟	热滴滴，残渣冷却后无粘性
	氯化聚氨酯橡胶	易	有	灰白色火焰	热滴滴，烟雾为酸性
4	硅橡胶	中等	有	白烟，亮白色火焰	白色残渣
	低苯基硅橡胶	难	有	白烟，亮黄白色火焰	灰烬外白内褐
	氟苯撑硅橡胶	易	无	灰白火焰，燃烧时有响声	膨胀，残渣无粘性
	腈硅橡胶	中等	有	白烟，亮白色火焰	白色残渣
	聚硫橡胶	易	无	蓝紫色火焰，外层砖红色	H_2S味
	丁丙橡胶	易	无	黑烟，有火花，冒泡	烟雾弱酸性，清香味

将为鉴定胶种提供依据。天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁吡橡胶、丁锂橡胶等热分解后生成的气体产物呈中性。丁腈橡胶热分解逸出的气体中含有碱性的氨气或胺类化合物。氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、溴化丁基橡胶，氟橡胶-23、氯化天然橡胶和氯化氯丁橡胶在热分解气体中含有酸性很强的卤化氢。聚氨酯橡胶、聚丙烯酸酯橡胶的热分解产物均呈酸性。

2. 根据热分解产物的密度

各种橡胶热分解的气体产物经过凝结而成的油状物具有不同的密度，这对于鉴定胶种很重要。例如，丁基橡胶、聚异丁烯橡胶、溴化丁基橡胶、乙丙橡胶的油珠相对密度小于0.85；天然橡胶、丁吡橡胶的油珠相对密度在0.85～0.89之间；氯磺化聚乙烯橡胶和丁腈橡胶的相对密度在1.00以上。

3. 根据热分解产物的颜色反应

热分解产物对二甲氨基苯甲醛的颜色反应，许多橡胶在热解时生成的化合物含有易脱氢的原子，很容易和对二甲氨基苯甲醛缩合成具有特殊颜色的缩合物。虽然某些橡胶的上述缩合物具有相同的颜色，但配合前面谈到的pH值试验和密度试验，便可鉴定。各种橡胶的热分解溶液呈色试验见表1-3-3。

（1）溶液配制

溶液Ⅰ 取对二甲氨基苯甲醛1g、对苯二酚0.01g溶解于100ml甲醇中，加入浓盐酸（密度为1.18g/cm³）5ml、乙二醇10ml，用无水乙醇或乙二醇调节其密度为0.8510±0.0005 g/cm³（25℃/4℃）。此溶液pH值为4.7（25℃）。

溶液Ⅱ 取柠檬酸钠0.5g、柠檬酸1g、麝香草酚蓝0.04g、溴麝香草酚蓝0.1g溶于100ml甲醇和210ml水之混合液中，用甲醇或水调节密度至0.8500±0.0005g/cm³（25℃/4℃）。此溶液pH值为4.7（25℃）。

表 1-3-3 各种橡胶的热分解溶液呈色反应

编号	胶型	热分解溶液呈色试验						
		溶液Ⅰ	溶液Ⅱ		溶液Ⅲ		溶液Ⅳ	
		颜色	颜色	油珠	颜色	油珠	颜色	油珠
1	氯丁橡胶	黄绿	红	沉	浅黄	沉	红	
	氯化氯丁橡胶	不变	红		浅黄		红	
	氯化天然橡胶	不变	红		浅黄		红	
	氯磺化聚乙烯胶	黄色	红	沉	浅黄	沉	红	沉
	氟橡胶-23	不变	红	沉	浅黄	沉	红	浮
	氟橡胶-26	不变	红	沉	浅黄	沉	红	浮
	溴化丁基橡胶	紫色	不变	浮	不变	浮	不变	浮
	氯化丁基橡胶	浅蓝绿	红	浮	黄	浮	红	浮
	均聚氯醚橡胶	茶色	洋红	沉	棕黄	沉	血红	沉
	共聚氯醚橡胶	茶色	红		棕黄		红	浊
2	天然橡胶	紫色	不变	沉	不变	浮	不变	浮
	环化橡胶	紫色	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	顺丁橡胶	绿色	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	丁钠橡胶	绿色	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	丁锂橡胶	绿色	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	丁苯橡胶	绿色	黄色	沉	蓝色	沉	不变	浮
	丁腈橡胶	红色	绿色	沉	不变	沉	不变	沉
	聚异戊二烯橡胶	蓝绿	不变	沉	不变	浮	不变	浮
	丁吡橡胶	绿色	不变	沉	不变(浊)	有浮有沉	不变	沉
3	丁基橡胶		不变	浮	不变	浮	不变	浮
	聚异丁烯橡胶		不变	浮	不变	浮	不变	浮
	乙丙橡胶	不变	不变	浮	不变	浮	不变	浮
	三元乙丙橡胶	淡蓝（沉）	不变	浮	不变	浮	不变	浮
	酯型聚氨酯橡胶	黄	桔黄	沉	不变	沉	不变	沉
	醚型聚氨酯橡胶	红	黄		天蓝		不变	
	聚丙烯酸酯橡胶	不变	桔红	沉	不变	沉	不变	浮
	丁腈酯橡胶-11	红棕	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	丁腈酯橡胶-33	红棕	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	氯化聚氨酯橡胶	淡黄	不变	沉	不变	沉	不变	沉
4	硅橡胶	不变	不变	沉	不变	沉	不变	浮
	腈硅橡胶	不变						
	低苯基硅橡胶	微黄（沉）	不变	沉	不变	沉	不变	
	氟苯撑硅橡胶	不变（沉）	不变	沉	淡蓝	沉	草绿	
	聚硫橡胶	黄（浊）	不变		黄绿		黄（浊）	
	丁丙橡胶	淡蓝	不变	浮	不变	浮	不变	浮

溶液Ⅱ 取柠檬酸钠2g、溴酚蓝0.01g溶于780ml甲醇与320ml水之混合液中，调节密度至0.8900±0.0005g/cm³（25℃/4℃），此溶液pH值为8.4（25℃）。

溶液Ⅳ 取柠檬酸钠2g、柠檬酸0.2g、溴甲苯酚绿0.3g、间胺黄（又名皂黄$NaSO_2$-$C_6H_4N_2C_6H_4NHC_6H_5$）0.03g溶于500ml水中，用乙醇调节其密度至1.0000±0.0005g/cm³（25℃/4℃）。此溶液pH值为7.8（25℃）。

（2）试验方法 将剪细的试样1～2g装入试管内（如图1-3-1所示），在酒精灯上加热使其试样热解，将热解出的气体及油珠分别导入盛有1.5ml的四种溶液（按Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ

顺序）试管中。观察其颜色变化及油珠沉浮情况。根据颜色及油珠的密度可以初步判断其胶型。

图 1-3-1 热分解物溶液呈色装置
1—试管；2—溶液；3—玻璃管；4—软木塞；5—试管；6—橡胶制品；7—酒精灯

（三）纸上斑点试验

1．原理

（1）乙酸铜可以与CN^-、盐酸联苯胺生成蓝色络合物，它在皂黄试纸上呈现深绿色。硫酸根存在妨碍此反应。凡热解产物中含有强酸性成分可使皂黄呈现红色，在乙酸铜存在下呈现紫红色，这也是区分热解产物中含有酸性或碱性物质的特征。

（2）热分解产物中的异丁烯可与硫酸汞生成黄色络合物[$C_4H_8(HgSO_4 \cdot HgO_3)$]，这对丁基橡胶、聚异丁烯橡胶是特效反应，即使是并用也可以敏锐地检出。

（3）对二甲氨基苯甲醛与热分解产物中易脱氢离子缩合后产生特殊颜色。

（4）锆盐之盐酸溶液遇茜素红生成红色络合物，而后遇到氟离子，锆离子被夺走，生成无色而异常安定的氟化锆络离子，因而使红色络合物还原为茜素之黄本色。

2．试纸与浸润剂

（1）乙酸铜-皂黄试剂（Ⅰ） 溶解2g乙酸铜、0.25g皂黄于500ml甲醇中，将剪好的滤纸条浸润后，自然干燥，放入棕色瓶中备用。

取0.5g盐酸联苯胺溶解于甲醇与水各500ml的混合液中，加入10ml0.1%对苯二酚水溶液，装入棕色瓶中，试验时将上述试纸条浸润此溶液。溶液可保存1个月。

（2）硫酸汞试纸（Ⅱ） 以15ml硫酸、80ml水溶解5g黄色氧化汞，加热煮沸，冷却后稀释至100ml。试验时以滤纸条浸润之。

（3）对苯二酚试纸（Ⅲ） 0.05g对苯二酚溶解于100ml乙醚中。以滤纸条浸此溶液，自然干燥后装入棕色瓶中保存备用。

将30g三氯乙酸溶于异丙醇中，并用异丙醇稀释至100ml(不要使药液接触皮肤)。使用时用上述试纸浸此溶液。

（4）试纸（Ⅳ） 将0.1%的茜素红水溶液、浓盐酸和0.1%硝酸锆按1:1:1(体积比)混合。试验时用滤纸条浸润此溶液。

3．试验方法

用红热的电炉丝压在试样上，使分解的烟雾与浸有试液的滤纸条接触，根据斑点的颜色而鉴定橡胶的胶型。纸上斑点呈色法鉴定各种胶型见表1-3-4。

（四）薄层色谱试验

薄层色谱法以其设备简单、操作方便（基本操作可参考第二篇第二章第三节）、检测灵敏高等特点得到了普遍应用。在橡胶工业分析中，它不仅在配合剂的分析中得到了广泛地应用，而且在胶型的鉴定中也有其独到之处。

1．样品处理

硫化橡胶制品中含有相当数量的有机与无机添加剂。特别是加入的有机配合剂如增塑剂、防老剂、硫化剂和促进剂等，以及它们在硫化过程中经过复杂的化学反应产生的新化合

表 1-3-4 纸上斑点显色法鉴定胶型的显色反应

胶 型	纸上斑点显色反应			
	试 纸Ⅰ	试纸Ⅱ	试纸Ⅲ	试纸Ⅳ
氯丁橡胶	紫 色	不 变	蓝 色	不 变
氯化氯丁橡胶	紫 色	不 变	蓝 色	
氯化天然橡胶	紫 色	不 变	蓝 色	
氯磺化聚乙烯橡胶	紫 色	不 变	蓝 色	
氟橡胶-26	紫 色	不 变	蓝 色	黄 色
氟橡胶-23	紫 色	不 变	蓝 色	黄 色
溴化丁基橡胶	紫 色	不 变	蓝 色	不 变
天然橡胶	无特殊反应	黄 褐 色	蓝 色	不 变
环化橡胶	无特殊反应	黄 色	蓝 紫 色	不 变
顺丁橡胶	无特殊反应	黑 色	蓝 色	不 变
丁钠橡胶	无特殊反应	黑中带黄	蓝 色	不 变
丁锂橡胶	无特殊反应	黑中带黄	蓝中带紫	不 变
丁吡橡胶	无特殊反应	黑 色	蓝中带紫	不 变
丁苯橡胶	无特殊反应	黑中带黄	墨 绿	不 变
丁腈橡胶	黑 绿	黑中带黄	绿 色	不 变
丁基橡胶	不 变	鲜 黄 色	紫 蓝 色	不 变
聚异丁烯橡胶	不 变	鲜 黄 色	紫 蓝 色	不 变
乙丙橡胶	绿 色	不 变	红 紫 色	不 变
聚氨基甲酸酯橡胶	不 变	不 变	深 黄	不 变
丙烯酸酯橡胶	不 变	不 变	浅 黄	不 变
硅橡胶	不 变	不 变	不 变	不 变
腈硅橡胶	不 变	不 变	不 变	不 变
聚硫橡胶	不 变	黄 褐 色	绿 蓝	不 变

物，这些物质都对胶型鉴定有干扰。因此在胶型鉴定之前，必须除掉这些有机物以防干扰。通常可以用丙酮、三氯甲烷、乙醇以及其它适当有机溶剂，在索氏抽提器或快速抽提器中进行抽提至少4小时。经溶剂抽提过的胶样干燥后备用。

2. 加热分解

取经抽提干燥后的胶样0.1～0.2 g 置于小试管中，在酒精灯上加热，对热解产物中易挥发物，通常用4%的乙酸汞甲醇溶液吸收，然后作薄层试验；对热解产生气体所凝结的油珠，可直接或以少许三氯甲烷溶解，然后作薄层试验。

3. 薄层色谱条件

采用硅胶G薄层板，以苯、尿素饱和的甲醇溶液作展开剂，上行法展开，并使用几种显色剂，不同橡胶的热解产物呈现不同的颜色和R_f值，见表1-3-5和表1-3-6。试验时最好用已知标准胶样同时进行对比，有利于试验结果的准确性。

4. 显色剂的配制

（1）氧化汞硫酸水溶液-对二甲氨基苯甲醛

a. 5 g 黄色氧化汞溶于15ml浓硫酸和80ml水中。

b. 1 g 对二甲氨基苯甲醛溶于100ml乙醇中。

当试验显色时先喷a，后喷b。

（2）对硝基重氮苯-氟硼酸溶液

取1 g 对硝基苯胺溶于100ml甲醇中，2 g 亚硝酸钠溶于100ml水中，和40%的氟硼酸按

表 1-3-5 薄层色谱法鉴定生胶胶型

显色剂 / 展开剂 / R_f值与颜色 / 胶型	氧化汞-对二甲氨基苯甲醛				一氯硼酸				氯化亚锡-对二甲氨基苯甲醛			
	苯		饱和尿素甲醇液		苯		饱和尿素甲醇液		苯		饱和尿素甲醇液	
	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色
氯丁橡胶	0.96 0.84	棕黄 鲜黄	—	—	0.97 0.82	烟褐 紫红	0.44	玫瑰红	0.95 0.90	浅烟绿～灰绿 桔黄	0.33	淡黄
氯磺化聚乙烯橡胶	0.96	土黄	—	—	0.97	烟黄	—	—	0.96	浅蓝绿～蓝	0.36	淡黄
氯苯橡胶	0.96 0.87	黄褐绿 鲜黄	—	—	0.97 0.88 0.53	烟褐 紫红 浅褐	0.36	玫瑰红	0.96 0.90	浅烟绿～灰绿 桔黄	—	—
均聚氯醚橡胶	0.23	土黄	0.36	棕色	—	—	0.40	黄棕	—	—	0.42 0.31	棕绿 绿
共聚氯醚橡胶	0.23	黄	0.36	棕色	—	—	0.40	黄棕	—	—	0.42 0.33	棕绿 绿
氟橡胶-26	0.90	微黄	—	—	0.93	浅土黄	0.40	黄（原点黄绿）	0.88	淡粉红	0.37	粉橙
氟橡胶-26	0.90	微黄	—	—	0.7～0.90	土黄	0.40	淡黄（外白）	—	—	—	—
溴化丁基橡胶	0.90 0.21	淡粉 黄	0.34	淡黄	0.96	土黄绿	0.33	黄白	0.94	蓝	—	—
氯化丁基橡胶	0.92 0.21	淡粉 淡黄	—	—	0.6～0.90	土黄	0.30	淡黄	0.90	蓝	—	—
天然橡胶（烟片）	0.96	淡蓝紫（外粉）	0.40	淡黄	0.96	棕	0.47	黄	0.96 0.65	蓝 淡粉红	0.38	浅棕红
天然橡胶（白绉片）	0.96	淡蓝紫	0.40 0.06	淡黄 暗点	0.96	棕	0.45	黄	0.96 0.65	蓝 淡粉红	0.38 0.06	浅棕红 蓝绿～紫褐
异戊橡胶	0.96	淡蓝紫	0.40 0.09	淡黄 暗点	0.96	棕	0.42	黄	0.94	蓝	0.07	淡草绿～蓝绿
顺丁橡胶	0.98	蓝灰（外土黄）	—	—	0.96	棕	0.33	黄	0.94	蓝	0.36	淡黄绿（原点绿）
丁腈橡胶	0.98 0.86 0.25	蓝灰（外土黄） 鲜黄 黄	0.42	淡棕	0.96 0.84 0.35 0.17	棕 淡粉 橙黄 粉红	0.38	紫红	0.94 0.82 0.20	蓝 淡黄 黄	0.40 0.33	黄 绿
丁吡橡胶	0.95 0.80	蓝灰（土黄环） 微黄	—	—	0.86 0.82 0.39	棕 淡紫 桔黄	0.34	桔黄	0.95 0.82 0.20 0.10	蓝 浅黄 浅黄 绿	0.40	淡绿～粉红
丁苯橡胶	0.97 0.87 0.25	蓝灰 黄 黄	—	—	0.96 0.87	棕 紫	0.35	紫红	0.93 0.69	蓝灰 桔黄	0.30	淡黄

续表

显色剂 / 展开剂 / R_f值与颜色 / 胶型	氧化汞-对二甲氨基苯甲醛				一氯硼酸				氯化亚锡-对二甲氨基苯甲醛			
	苯		饱和尿素甲醇液		苯		饱和尿素甲醇液		苯		饱和尿素甲醇液	
	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色
丁腈橡胶-26	0.97 0.92 0.45	土黄 黄 黄	0.02	黄白	0.95 0.82	棕 淡紫	0.47 0.39	桔黄 紫红	0.92 0.82 0.18	蓝灰 桔黄 黄	0.30	粉棕
丁基橡胶	0.96	粉红(下黄环)	—	—	0.95 0.81	黄 淡红	0.42	粉白	0.87 0.75 0.02	淡粉红 黄 粉红	—	—
聚异丁烯橡胶	0.96	黄带紫	—	—	0.77	淡黄	—	—	0.81～98	黄	—	—
三元乙丙橡胶	0.96	鲜黄	—	—	0.32～0.84	棕黄	—	—	0.34～0.98	淡蓝绿		原点草绿
酯型聚氨酯橡胶	0.07	原点黄	0.39	浅黄	0.10	棕黄	0.37	黄棕(原点棕)	0.15	烟黄绿	0.42	黄(原点棕)
醚型聚氨酯橡胶	0.24 0.06	黄 紫红(原点紫红)	0.38	浅黄	0.16	鲜黄	0.46	鲜黄	0.22 0.17	桔黄 烟黄绿	0.44	内紫褐(外黄白)
丙烯酸酯橡胶	—	—	0.45	浅土黄	—	—	0.46 0.35	黄 白	—	—	0.45	黄白
丁腈酯橡胶-11	0.97 0.86 0.10	黄褐 暗 褐	0.24	紫褐	0.83 0.70 0.10	深黄 鲜紫红 绿	0.45 0.36	桔红 鲜红	0.96 0.87 0.80	黄 黄 粉红	0.45	棕黄红
丁腈酯橡胶-33	0.97 0.86	黄褐 暗	0.33 0.04	紫 褐	0.97 0.79	深黄 紫红	0.45	桔红	0.96 0.90 0.76	粉红条 蓝 淡紫红	0.46	棕黄红
苯基硅橡胶	0.95	暗白	—	—	0.89	微黄	—	—	—	—	0.39	暗白
氟硅橡胶	0.70～0.80	黑灰	—	—	0.96	淡黄	—	—	—	—	0.37	暗白
腈硅橡胶	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.47	暗白

体积比以2:2:1配制。用时现配。

（3）对二甲氨基苯甲醛-氯化亚锡溶液

a．1g对二甲氨基苯甲醛溶于100ml乙醇中。

b．10g氯化亚锡溶于100ml乙醇中。

当试验显色时，先喷a，后喷b。

5．试验方法

薄层色谱的操作程序及要求详见第二篇第二章第三节。用苯溶液作展开剂时，可使用硅胶G薄层板进行分离；用尿素饱和甲醇溶液作展开剂时，所使用的硅胶G薄层板要经过处理。处理方法是将活化好的薄层板，先用尿素饱和甲醇液浸泡，然后再点样，并置于尿素饱和甲醇液中展开。

表 1-3-6 薄层色谱法鉴定硫化橡胶胶型

显色剂 / 展开剂 / R_f值与颜色 / 胶型	氧化汞-对二甲氨基苯甲醛				一氯硫酸				氯化亚锡-对二甲氨基苯甲醛			
	苯		饱和尿素甲醇液		苯		饱和尿素甲醇液		苯		饱和尿素甲醇液	
	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色	R_f值	颜色
氯丁橡胶	0.97 0.85	淡黄褐 黄	—	—	0.95 0.84	深烟黄 紫	0.39	玫瑰红	0.92 0.78	淡绿 桔黄	0.46	黄
氯磺化聚乙烯橡胶	0.93	黄	—	—	0.94	烟黄	—	—	0.98	蓝	—	—
均聚氯醚橡胶	0.23	黄褐	0.37	棕	—	—	0.38	黄棕	—	—	0.44 0.34	棕绿 绿
共聚氯醚橡胶	0.20	黄褐	0.37	棕	—	—	0.38	黄棕	—	—	0.44 0.34	橄绿 绿
天然橡胶(白绉片)	≈1	淡蓝色	0.35	淡黄	0.97	烟黄	0.43	桔黄	0.91 0.84	天蓝 粉红	0.41	粉红
异戊橡胶	≈1	淡蓝色	0.28	黄	0.94	烟黄	0.31	浅黄	0.91	天蓝	0.02	草绿~蓝绿
顺丁橡胶	0.97	蓝灰	—	—	0.95 0.73 0.20	深褐黄 淡紫 粉红	0.33	淡黄	0.91	天蓝	0.41 0.32	黄 原点绿 绿
丁苯橡胶	0.95 0.85 0.09	蓝灰 黄 粉	—	—	0.95 0.78	烟黄 紫	0.36	玫瑰红	0.89 0.82	蓝 黄	0.38	淡黄
丁苯橡胶-26	0.97 0.88 0.30	深土黄 鲜黄 黄	0.28	淡黄白(内紫)	0.96 0.85	烟黄 紫红	0.42	褐紫	0.89 0.82 0.39	蓝 粉红 黄	0.43	棕桔
丁基橡胶-301	—	—	—	—	0.90 0.75	烟黄 淡紫红	0.34	淡粉黄	0.90 0.82 0.75	中心红 蓝 黄	—	—
酯型聚氨酯橡胶	0.18	黄	0.40	黄棕	0.12	棕红	0.41	粉棕	0.17	黄	0.42	黄
醚型聚氨酯橡胶	0.32	黄	0.41	黄棕	0.16	鲜黄	0.38	棕黄	0.30	深黄	0.40	紫褐
丁腈酯橡胶-11	0.95	浅土黄(内蓝灰)	0.32	褐紫	0.91 0.83	烟黄 紫	0.35	棕褐	0.94 0.43 0.19	蓝 黄 粉红	0.36	棕黄红
丁腈酯橡胶-33	0.95	浅土黄	0.35	褐紫	0.91 0.83	烟黄 紫	0.34	淡粉黄	0.94 0.68	蓝 褐紫	0.38	棕黄红

采用此法可以区分氯丁橡胶与氯磺化聚乙烯橡胶、氟橡胶-23与氟橡胶-26、天然橡胶与聚异戊二烯橡胶等。苯撑硅橡胶、聚硫橡胶和顺丁橡胶的斑点都非常明显。

三、橡胶的特性试验

有些橡胶，特别是并用橡胶，进行了燃烧试验、热分解物试验、纸上斑点试验以及薄层色谱试验后，仍不能作出结论，还要根据初步判断，做各种橡胶的特性试验，经进一步证实

才能给出准确结果。

（一）天然橡胶与聚异戊二烯橡胶的鉴别

1．天然橡胶与聚异戊二烯橡胶的鉴定（韦氏法）

将预先经丙酮~三氯甲烷混合液（1:1）抽提过的试样0.1 g剪成细粒，放在白色瓷坩埚盖上，加入少量四氯化碳使之溶解（或溶胀），加入溴水数滴，再加2 g苯酚盖在试样上。然后将坩埚盖放在100℃水浴上加热5分钟，以加速其反应，蒸发掉四氯化碳。若出现蓝色或蓝紫色，则证明有天然橡胶或聚异戊二烯橡胶存在。此法灵敏度很高。如果橡胶试样中有大量铁盐时，它与苯酚作用产生深褐色，而把紫色掩盖住，遇到这种情况时，可加入少量水于坩埚盖中以消除干扰。如试样中含有天然橡胶，则紫色产物不溶于水，而被分离出来。

2．天然橡胶与聚异戊二烯橡胶的区分

天然橡胶中含有一种可以被丙酮抽出的β-谷甾醇，它与磷钼酸产生特征蓝色，而聚异戊二烯橡胶不含此成分，因此可以区分二者。

试验方法如下。

取1 g剪碎的试样，在抽提器中用丙酮抽提4小时。抽提液经浓缩后，使用硅胶G薄层板进行薄层色谱分析，以石油醚~乙醚（体积比1:1）混合液展开，用5%磷钼酸的乙醇溶液显色，如为天然橡胶，其中β-谷甾醇立即呈现蓝色斑点，其R_f值为0.5。如果用苯作展开剂，则R_f值为0.11。鉴定时用已知的β-谷甾醇做对比试验。

（二）丁苯橡胶的鉴定

丁苯橡胶中含有苯乙烯，通过鉴定苯乙烯以确定是否是丁苯橡胶。其鉴定原理反应式如下：

试验方法如下。

取1～2 g剪碎的试样，置于带有回流冷凝器的磨口三角烧瓶中，加入20ml浓硝酸，煮沸1小时，加入100ml水，然后将溶液全部移入分液漏斗中，用90ml乙醚分三次提取，合并提取液，用15ml水洗涤两次，洗液弃去。乙醚提取液再用5%的氢氧化钠溶液提取三次，每次用15ml，然后用20ml水洗涤一次，弃去乙醚溶液。将碱液和水洗液合并，以浓盐酸中和后并多加20ml。将溶液放在水浴上加热，加入5 g锌粒，以还原对硝基苯甲酸。待锌粒完全溶解之后，以20%的氢氧化钠中和，并加过量的氢氧化钠至生成氢氧化锌沉淀溶解为止。将溶液移入分液漏斗中，以乙醚抽提两次，乙醚层弃去。碱性溶液以浓盐酸酸化，冷却至室温，加入2ml 0.5mol/L的亚硝酸钠溶液。将重氮化了的溶液倾倒于β-萘酚的饱和碱溶液（5%的氢氧化钠溶液）中，如溶液呈现红色，并且加入20%的氢氧化钠溶液后颜色加深，则证明含有苯乙烯。

（三）丁腈橡胶的鉴定

根据丁腈橡胶中含有氰基，在酸性溶液中可与硫酸亚铁生成绿色的亚铁氰化物沉淀为特

征进行鉴定。

试验方法如下。

将经热分解呈色试验后的溶液Ⅰ和溶液Ⅱ（见本节热分解物试验），混合于同一试管中，加入1滴5%氢氧化钠溶液，使溶液呈碱性，再加1ml 5%的硫酸亚铁溶液，将试管置于水浴上加热片刻，用10%盐酸酸化，如果有绿色沉淀生成则证明有氰基。

（四）含氯橡胶的鉴定

1．含氯橡胶的鉴定

含氯橡胶由于氯的存在，具有自熄性，进行一般燃烧时试样离开火焰就熄灭，同时，氯与铜丝在火焰上共同加热时能生成氯化铜，呈现绿色火焰。这是鉴定含氯橡胶的特征试验。

2．含氯橡胶的区分

（1）氯丁橡胶与氯磺化聚乙烯橡胶的区分　以前曾利用氯丁橡胶与氯磺化聚乙烯橡胶具有不同的不饱和度加以区分（观察四氯化碳碘溶液退色与否），方法不十分可靠；现在一般用薄层色谱试验，用薄层法时要注意生胶和硫化胶色谱特征还不一样，对比试验所用已知胶样一定要与试样一致。

试验方法如下。

a．生胶　将生胶热解，用玻璃毛细管取热解所冷凝的油珠点于硅胶G薄层板上，在苯溶液中展开，取出薄层板，凉干，然后在紫外灯下观察，氯丁橡胶的R_f值接近1，呈显绿色斑点；氯磺化聚乙烯橡胶的R_f值亦接近1，而呈显紫色斑点。另外，在用苯展开过程中，氯丁橡胶一直以明显的黄点上升，而氯磺化聚乙烯则无色。

b．硫化胶　硫化胶除了本节薄层色谱法试验外，还可以采用第二种方法：将试样热解气体以甲醇-丙酮（体积比3:1）吸收，在干冰浴中吸收液与4%乙酸汞-甲醇溶液作用，氯丁橡胶吸收液呈现草绿色，并有大量灰绿色沉淀；氯磺化聚乙烯橡胶近似无色，有少量的白色沉淀。试样热解吸收液也可以用薄层色谱法鉴定，用甲醇-甲乙酮-1.5mol/L氨水-0.7mol/L碳酸铵（体积比6:6:1:1）混合液展开，以2%的二苯卡巴棕乙醇液显色，氯丁橡胶出现两个斑点，R_f值为0.88（紫色），0.66（粉红色）；而氯磺化聚乙烯仅有一个斑点，R_f值为0.88（紫色）。

（2）氯丁橡胶与氯化天然橡胶的区分　橡胶氯化时，氯不仅加到双键上，同时也发生碳链断裂降解，而形成以CH_2Cl和$CHCl_2$为端基的化合物。含CH_2Cl或$CHCl_2$基的化合物与硫代硫酸钠作用，于180℃下加热时产生二氧化硫，其反应式如下：

$$RCH_2Cl + Na_2S_2O_3 \longrightarrow NaRCH_2SSCH_2R + SO_2\uparrow$$

$$RCHCl_2 + Na_2S_2O_3 \longrightarrow RCHO + 2NaCl + S + SO_2\uparrow$$

而氯丁橡胶是由2-氯丁二烯聚合而成的，仅含一$\overset{H}{\underset{Cl}{C}}$基，与硫代硫酸钠作用不能生成二氧化硫。

试验方法如下。

取少量试样与2g硫代硫酸钠混合，加入微量试管中，然后将试管置于预先加热至80～100℃的甘油浴中，用一小片经3%过氧化氢湿润过的刚果红试纸盖上试管口，油浴温度继续升至170～180℃，如果是氯化天然橡胶，则试纸变蓝。

（3）均聚氯醚橡胶与共聚氯醚橡胶的区分　以环氧氯丙烷为单体开环聚合的称为均聚，

氯醚橡胶；以环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚的称为共聚氯醚橡胶。其主链上都没有双键。

用薄层色谱法可区分生胶（硫化胶不能区分）。将生胶试样热分解得到的油珠，用玻璃毛细管点于硅胶G薄层板上，以苯作展开剂，用5%磷钼酸乙醇液作显色剂，均聚氯醚橡胶在R_f值近于1处显蓝色斑点；而共聚氯醚橡胶不呈斑点。如果用含0.5%的2,6-二溴苯醌氯酰亚胺的乙醇显色，均聚氯醚橡胶R_f值为0.93处呈现红色斑点，R_f值为0.24处呈淡粉红色斑点。而共聚氯醚橡胶，只在R_f值为0.24处呈淡红色斑点。

（五）顺丁橡胶的鉴定

采用薄层色谱试验。试验方法参考本节薄层色谱试验。

（六）丁基橡胶的鉴定

丁基橡胶的特征试验采用硫酸汞试纸试验。试验方法参考本节纸上斑点试验。

（七）乙丙橡胶的鉴定

乙丙橡胶无论是二元共聚物还是三元共聚物均含有碳—甲基键。凡含有碳—甲基键的有机化合物经铬酸氧化后分解成乙酸、二氧化碳和水。在碘的存在下，乙酸与硝酸铜在碱性溶液中能产生蓝色。

1．铬酸氧化液的配制

称取50 g无水铬酸溶于100ml水中，加入15ml浓硫酸，混合均匀。溶液如有渣滓应过滤。

2．试验方法

称取经丙酮抽提过的试样0.5～1 g，放入100ml带支管的蒸馏瓶中，加入20～30ml铬酸氧化液，在电炉上加热。试样分解时，拿一个小试管接受馏出液4～5ml。取馏出液点于白色点滴板上，加5%硝酸铜2滴及0.005mol/L碘溶液1滴。1分钟后，再加入1mol/L氢氧化铵1滴，静置3分钟，如有乙酸存在时显蓝色。天然橡胶、丁基橡胶、聚异丁烯橡胶在上述条件下也有上述显色反应，但乙丙橡胶对韦氏试验、硫酸汞试纸斑点试验没有特效反应，所以鉴定乙丙橡胶时要作这两项试验后才能最后下定论。

（八）丁吡橡胶的鉴定

丁吡橡胶是丁二烯与1-甲基-5-乙烯基吡啶的共聚物。其热分解产物中含有叔胺类性质的生成物，能与酸生成盐，当其与柠檬酸——乙酸酐溶液共热时，呈现紫色。

试验方法如下。

将1滴热分解物与5～10滴柠檬酸-乙酸酐溶液（取2 g柠檬酸溶于100ml乙酸酐中配制而成。现用现配）置于试管中，将试管在水浴上加热3分钟，如有紫色显出，则说明为丁吡橡胶。同时作已知丁吡橡胶对照试验。

天然橡胶和丁腈橡胶呈现红棕色；聚氨基甲酸酯橡胶呈现橙红色。这三种橡胶的溶液呈色有时同丁吡橡胶的紫红色不易鉴别，可用柠檬酸-乙酸酐溶液稀释反应溶液，再观察颜色变化。如仍不易辨别，可进一步作如下试验：取1滴热分解物溶于三氯甲烷中，加入5%氢氧化钠溶液2滴，如溶液变成乳白色则证明为丁吡橡胶。而天然橡胶、丁腈橡胶和聚氨基甲酸酯均无此反应。

（九）酯类橡胶的鉴定

1．酯类橡胶的特征试验

酯类橡胶的热分解产物具有酯类化合物的特征，它与羟胺作用生成羟肟酸，在其弱酸性溶液中加入三氯化铁。即生成紫红色的可溶性羟肟酸铁，反应式如下：

$$RCOOR' + NH_4OH \longrightarrow RCO(NHOH) + R'OH$$

$$2RCO(NHOH) + FeCl_3 \longrightarrow (RCONHOH)_3Fe + 3HCl$$

试验方法如下。

取2滴橡胶热分解气体凝结而成的油珠，溶于2～3ml乙醚中，加入2滴饱和的盐酸羟胺乙醇溶液，再加入数滴饱和氢氧化钾溶液，使混合物对石蕊试纸呈碱性反应。微火加热，使之沸腾，然后冷却。以10%盐酸将所得反应物酸化，再逐渐滴入10%三氯化铁溶液，若溶液呈现红色，则证明为酯类橡胶（如丙烯酸酯橡胶、聚氨基甲酸酯橡胶和丁腈酯橡胶）。

2．聚氨基甲酸酯橡胶的特征试验

聚氨基甲酸酯橡胶的热分解产物与溴甲苯酚绿反应，生成绿色或蓝绿色沉淀。

（1）试验方法　取2滴热分解气体凝结而成的油珠，置于试管中，加入1ml异丙醇使油珠溶解，再加入1ml溴甲苯酚绿溶液，摇均后放置5分钟。若有绿色或蓝绿色沉淀产生，则证明是聚氨基甲酸酯橡胶。天然橡胶、丁苯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶也都呈现蓝绿色，但无沉淀产生；氯丁橡胶和聚硫橡胶呈现黄色，无沉淀；丙烯酸酯橡胶和氟橡胶呈现黄色，无沉淀；聚异丁烯橡胶、丁锂橡胶和丁钠橡胶不显色，无沉淀。

（2）溴甲苯酚绿溶液配制　精确称取0.03g溴甲苯酚绿，与10ml异丙醇混合，加入0.4ml 0.1mol/L氢氧化钠溶液，然后再加入190ml异丙醇，保存在棕色瓶中待用，有效期为5天。

3．酯型聚氨酯橡胶与醚型聚氨酯橡胶的区分

酯型聚氨酯橡胶与醚型聚氨酯橡胶一般可以用气相色谱法和红外光谱法进行区分，也可以在100℃下的三氯化铝溶液中用核磁共振法区分。

（1）气相色谱法

a．色谱条件　GDX-201固定相，柱温为120℃；热导池检测器；气化室温度为200℃；检测室温度110℃；载气为氮，流速为33ml/min；衰减为1/2。

b．试验方法　将试样装在小试管中，在酒精灯上加热裂解，用注射器吸取2ml裂解气体，打进色谱气化室（也可直接用裂解气相色谱），然后记录色谱图。酯型聚氨酯橡胶有一特殊峰（反），而醚型聚氨酯橡胶没有此峰。

（2）红外光谱法　采用裂解试样的冷凝液涂膜，然后记录红外光谱图。酯型聚氨酯橡胶与醚型聚氨酯橡胶的谱图也有明显区别，完全可以达到区分的目的。

（十）硅橡胶的鉴定

目前常见应用的硅橡胶主要有甲基硅橡胶、甲基乙烯基硅橡胶、甲基苯基硅橡胶、氟硅橡胶和腈硅橡胶等。利用其热分解气体的酸碱性，可以初步鉴别氟硅橡胶和腈硅橡胶，通过苯基的鉴定可鉴别苯基硅橡胶。

1．硅元素的鉴定试验（钼蓝法）

橡胶燃烧后，收集烟雾中的二氧化硅，溶解于氢氧化钠溶液中，成可溶性硅酸钠溶液。在硝酸溶液中再与钼酸铵作用生成硅钼酸之复合物。复合物的胺盐易溶于水或酸，能使联苯胺氧化成蓝色之醌式产物，而本身则被还原为钼蓝。

（1）试验方法　取一条橡胶试样进行燃烧，用玻璃表面皿接触烟雾，收集白色粉末，将其溶于40%氢氧化钠的热溶液中。取此溶液1滴置于试管中，加入2滴钼酸铵，微微加热，待冷后加入1滴联苯胺溶液和3～8滴饱和乙酸钠溶液，观察溶液呈色反应。如出现蓝色，说

明有硅元素存在，证实试样为硅橡胶。同时作已知硅橡胶对照试验。

（2）溶液配制

a．钼酸铵溶液　取6 g 钼酸铵溶解于15ml蒸馏水中，加入5ml 15mol/L氢氧化铵。将此溶液微微加热，再加入20ml浓硝酸、57ml蒸馏水搅拌均匀，静止过夜后使用。

b．联苯胺溶液　取联苯胺0.1g溶解于10ml冰醋酸中，加水稀释至100ml，然后过滤备用。

2．氢氟酸法

将橡胶燃烧过程中的白色烟雾收集起来，置于白金坩埚中，然后加入氟氟酸在电炉上加热。如果没有残留物，说明是硅元素，即证明试样为硅橡胶。

3．酸碱性试验

取一小块橡胶试样置于小瓷坩埚中，在酒精灯上加热。将一小条以蒸馏水浸润过的pH试纸（pH≈1～14）悬于瓷坩埚上方，检查硅橡胶热分解气体的pH值。几种硅橡胶的热分解气体pH试验见表1-3-7。

4．甲基苯基硅橡胶试验

芳烃可以与甲醛-硫酸发生碳离子的聚合反应，也能与不溶于浓硫酸的其它芳香族化合物显色，这个试验可以区别芳烃与非芳烃。

试验方法：取1～2ml甲醛-硫酸（体积比为1:50）溶液置于试管中，然后放入几小粒试样，进行观察。如胶粒表面开始变红，逐渐变黑，并且胶粒下沉，溶液呈红色并有沉淀，则证明试样为甲基苯基硅橡胶，而其它硅橡胶均无此反应。

表 1-3-7　硅橡胶热分解气体pH试验

胶　种	pH值范围
二甲基硅橡胶	4～5
甲基乙烯基硅橡胶	4～6
甲基苯基硅橡胶	4～5
氟硅橡胶	1～2
腈硅橡胶	8～9

（十一）氟橡胶的鉴定

1．燃烧试验

含氟橡胶在燃烧时冒的烟具有强酸性，能使pH试纸显红色。

2．锆盐-茜素红试验

参考本章纸上斑点试验。此试验是含氟橡胶的特性反应。

3．氟元素鉴定法

参考本章燃烧试验。氟橡胶-23是偏氟乙烯共聚物，其中含有大量的氟与氟元素；氟橡胶-26是偏氟乙烯与六氟丙烯的乳液共聚物，其中只有氟元素，而无氯元素存在。根据氟元素的存在与否可以区分两者。

（十二）含溴橡胶的鉴定

含溴橡胶中的溴可以氧化成元素溴，它能使无色的品红溶液呈红色。

试验方法：用无灰滤纸将30～40mg试样包好，置于三角燃烧瓶中的铂丝上（详见第一篇第一章），瓶内盛有10ml 0.1mol/L氢氧化钠，充氧后进行燃烧，燃烧完毕后，放置30分钟，使燃烧时产生的气体充分吸收，吸取1ml试液于试管中，加入浓盐酸0.5ml和0.5 g 氯酸钾，然后在水浴上加热。将浸润过品红溶液滤纸插入试管中，加有溴元素，则试纸上呈现紫红色斑点，同时作已知标准胶样对照试验。

四、胶含量的测定

测定橡胶含量有直接法和减差法两种。天然橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶等可用减差法求

得其橡胶含量。减差法是将试样减去下列组分求得。①溶剂抽出物总质量（有机配合剂、树脂和游离硫等）；②乙醇钾抽出物（油膏和蛋白质）；③灰分（500～550℃，包括全部无机配合剂）；④结合硫（全硫量减去游离硫）；⑤炭黑含量；⑥纤维。此操作繁琐。现在一般采用管式炉燃烧法（或热重分析）快速测定橡胶含量。其方法是将0.1g试样以丙酮-三氯甲烷（1:1）混合液抽提4小时，烘干后将试样放入白金舟中，白金舟置于石英玻璃管中通氮气，于400℃热解10分钟，然后称重，失去的质量即为橡胶含量。

（一）天然橡胶含量的测定（铬酸氧化法）

参考本篇第一章第二节橡胶烃含量测定，但试样抽提方法改用丙酮-三氯甲烷混合液。硫化橡胶中的结合硫会影响试验结果，但一般软质橡胶可以忽略不计，而半硬质橡胶或硬质橡胶则需按下式校正。

$$橡胶烃含量(\%)=原测定值+1.42\times结合硫含量$$

（二）丁苯橡胶中结合苯乙烯含量的测定

丁苯橡胶含量通常是通过测定橡胶中结合苯乙烯的含量换算得到。试验方法参考本篇第一章第三节结合苯乙烯含量测定。

（三）氯丁橡胶含量的测定

氯丁橡胶含量测定是通过测定橡胶中氯含量计算得到。理论上氯丁橡胶含量为40.1%，工业品约含38～39%。测定氯含量较快速的方法为氧瓶燃烧法，参考本篇第一章第三节总氯含量测定。

（四）丁基橡胶含量的测定

称取1g试样（准确至±0.0002g）置于150ml带有磨口冷凝管的三角瓶中，加入20ml浓硝酸煮沸30分钟，将上面澄清液趁热倾去，以冷浓硝酸洗涤数次，再用水洗涤数次。然后加入20ml氨水（体积比为1:2），在水浴上加热30分钟，依次用氨水（体积比为1:2）及水洗涤数次，不溶物烘干称重，即为丁基橡胶的质量。

丁基橡胶含量按式（1-3-1）计算：

$$丁基胶含量(\%)=\frac{不溶物质量(g)}{试样质量(g)}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}1)$$

（五）丁腈橡胶中丙烯腈含量的测定

称取试样1g（准确至±0.0002g），用丙酮-三氯甲烷（体积比为1:1）混合液抽提4小时，试样在烘箱中烘干后置于凯氏定氮瓶中，加入25～30ml浓硫酸，10g硫酸钾和1g硫酸铜，瓶口盖以小玻璃漏斗。将瓶在电炉上加热至溶液微沸，直至溶液澄清并呈微绿色为止，蒸馏过程、测定步骤及计算参考本篇第一章第三节结合丙烯腈含量测定。根据丙烯腈含量亦可以推断丁腈橡胶的牌号。

（六）聚异丁烯橡胶含量的测定

称取0.5g试样，置于150ml带有磨口冷凝管的三角烧瓶中，加入20ml硝酸，煮沸30分钟，将酸倾去，以冷的硝酸洗涤数次，再以倾泻法用水洗涤数次。加入氨水26ml（体积比为1:2），在水浴上加热30分钟，倾去氨水，以热水洗涤数次，将残余的试样于100℃烘干，用定量滤纸包好，置索氏抽提器中，先以丁酮抽提4小时，再以石油醚抽提24小时，最后将石油醚抽提液蒸干，于100℃烘干至恒重。聚异丁烯含量按式（1-3-2）计算：

$$聚异丁烯含量(\%)=\frac{G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}2)$$

式中 G_1——石油醚抽出物质量，g；

G——试样质量，g。

第二节 硫化橡胶中硫化剂分析方法[1,4]

生橡胶加入硫化剂经过硫化，使其分子之间产生交联，形成具有网状结构并有使用价值的硫化橡胶。随着橡胶工业的发展，多种合成橡胶的出现，新型的硫化剂也不断开发出来。由于硫化作用机理比较复杂：①在橡胶的硫化过程中硫化剂能与橡胶分子结合；②橡胶硫化的同时本身发生分解，分解后的产物在加热的过程中还可能挥发，有的分解产物到目前为止还不清楚；③完全失去了它原来的化学性质，因而给准确分析硫化橡胶中硫化剂带来了很大困难。一般对未知胶样的分析，首先要进行胶种鉴定，胶种知道之后再了解硫化剂在通用橡胶及特种橡胶中的使用情况，可以缩小硫化剂的鉴定范围，见表1-3-8。采用薄层层析和点滴呈色反应鉴定硫化剂取得一定效果。硫化剂鉴定程序见表1-3-9。

表 1-3-8 硫化剂的种类及应用

类别		应用举例
含硫硫化剂	硫黄	天然橡胶及二烯烃通用合成橡胶常用硫化剂
	硒	作为硫黄的辅助硫化剂
	多硫化物	二硫化吗啡啉，V_{A-7}脂肪基的多硫化物，促进剂TMTD、TETD、DPTT等秋兰姆多种硫化物，用于天然橡胶和丁苯橡胶、丁腈橡胶等合成橡胶
非硫黄硫化剂	有机过氧化物	过氧化苯甲酰，双2,4-二氯过氧化苯甲酰，过氧化二异丙苯，二叔丁基过氧化物，2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧）己烷，过氧化苯甲酸叔丁酯等用于硅橡胶、乙丙橡胶、氟胶及丁腈橡胶等
	金属过氧化物	过氧化铬是液体聚硫橡胶硫化剂
	金属氧化物	氧化锌、氧化镁、氧化铅是氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化氯丁橡胶、羧基橡胶的硫化剂
	苯醌及其衍生物	对苯醌二肟主要用于丁基橡胶，亦用于天然橡胶或丁苯橡胶 四氯苯醌为丁基橡胶的活化剂，亦可作天然橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶的硫化剂
	合成树脂	酚醛树脂：2123*苯酚甲醛树脂、2402*叔丁酚醛树脂等主要用于丁基橡胶 环氧树脂适用于聚硫橡胶、氯磺化聚乙烯和丙烯酸酯橡胶
	胺类化合物	乙二胺及其盐类、己二胺及其盐类、三乙撑四胺、N,N'-双肉桂叉-1,6-己二胺等，是氯橡胶、丙烯酸酯橡胶的硫化剂

表 1-3-9 硫化剂鉴定程序

- 胶样剪碎（6～10 g）
  - 胶样以三角瓶燃烧法，$\xrightarrow{\text{溶液}+BaCl_2}$→定硫。如含硫则产生硫酸钡沉淀胶样→(1:1)苯和乙醇混合溶剂抽提→薄层试验定游离硫
  - 丙酮抽出
    - 溶液经浓缩
      - →苯甲酸点滴和薄层试验
      - →苯乙酮点滴和薄层试验
      - →其它过氧化物分解产物定性
      - →对苯醌二肟试验
      - →树脂类：①环氧树脂点滴试验
        - ②酚醛树脂点滴试验与薄层试验
      - 如果还有溶液可保留→促进剂、防老剂、增塑剂鉴定
    - 胶料
      - 胶种定性
      - 灼烧后→总填料中的硫和无机定性
  - 以1:1乙醇、水混合溶剂抽出→溶液浓缩→胺类硫化剂薄层、呈色等试验

一、含硫硫化剂的分析

硫黄与橡胶分子反应形成交联键，大部分硫黄结合在橡胶分子上，但仍有很少部分硫未与橡胶结合，成为游离状态的硫。不同类型的硫采用多种方法进行鉴定和测定。

（一）硫的鉴定

1．氧燃烧瓶法鉴定硫

称取剪碎的试样20～30mg，包在无灰滤纸中，用三角瓶盖上的铂丝缠绕紧，以10ml1%过氧化氢作为吸收液，通入氧气进行燃烧，待吸收完全后加热煮沸，取此溶液2ml加入数滴10%氯化钡溶液，如有白色沉淀（成浑浊）表示有硫存在，并用下法进行元素硫（游离硫）的鉴定，参见本篇第一章。

2．薄层层析法鉴定游离硫

（1）原理　叠氮钠在碘液中释放出N_2反应如下式

$$2NaN_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + 3N_2$$

此反应通常进行得极慢。硫或硫的有机化合物在碘-叠氮钠反应中起一种典型的催化作用。叠氮钠和硫形成叠氮硫的钠盐，通过氧化还原反应，视碘-叠氮钠混合物颜色的消失或氮释放出来鉴定硫的存在。当薄层层析板上有硫黄及硫黄化合物时，喷在薄层板上的碘-叠氮钠有色溶液很快退色，而使黄色的底板上出现白色斑点。

（2）试验步骤　取3～5g剪碎的试样，用无灰滤纸包好，置于抽提器（或快速抽提器）中，加30～40ml苯和乙醇混合溶液（容积比为1:1），加热回流2～4小时。抽提液浓缩至约5ml，用毛细管将试液点滴于距薄层板底边缘（硅胶G板）1～1.5cm处，同时点已知硫作对比，待点上的液体挥发干后，将薄层板放入层析缸中（展开剂为正庚烷），先经展开剂蒸气饱和层析板约5～10分钟，再浸入展开剂中，溶剂上升距离为10～12cm即可。取出薄层板记下溶剂前沿（做一记号），待板上的溶剂挥发后，喷显色剂叠氮钠-碘溶液（4g叠氮钠溶解在100ml 0.05mol/L的碘溶液中）。若得到白色斑点并计算出R_f值约0.6～0.8。即有硫存在。同时点一已知样品进行对照。

（二）硫的测定

1．游离硫的测定

（1）亚硫酸钠法测定游离硫　用亚硫酸钠溶液抽出硫化橡胶游离硫，使之生成硫代硫酸钠，再用碘标准溶液滴定所生成的硫代硫酸钠。

称取2g1mm³以下颗粒状试样（称准至0.001g）置于锥形瓶中。加入100ml5%亚硫酸钠溶液和4～5粒素烧瓷，以小漏斗覆盖，置于热浴上，在微沸状态下加热4小时。取出锥形瓶，加入100ml0.5%氯化锶溶液和10ml3%乙酸镉溶液，摇匀后冷至室温，用布氏漏斗抽滤（布氏漏斗上先铺一张滤纸，然后铺一层石棉，再覆一张滤纸。使用时只需经常更换上层滤纸，而石棉层可多次使用，不需更换）。以100ml1.2%乙酸镉洗涤液分3次洗涤，洗液与滤液合并于500ml锥形瓶中，加入10ml甲醛溶液、10ml冰醋酸和5ml 1%淀粉溶液。在冰浴或冰箱中将溶液冷至15℃以下，以0.025mol/L碘标准溶液滴定至溶液呈蓝色并在30秒内不退色即为终点。同时做一空白试验，空白试验消耗之碘溶液不得超过0.3ml。

游离硫百分含量按式（1-3-3）计算：

$$游离硫(\%) = \frac{(V - V_0) \cdot c \times 0.032}{G} \times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}3)$$

式中 V——试样消耗的碘标准溶液量，ml；

V_0——空白消耗的碘标准溶液量，ml；

c——碘标准溶液浓度，mol/L；

G——试样质量，g。

（2）溴素法测定游离硫 用溴水氧化丙酮抽出物，加入氯化钡溶液后形成硫酸钡沉淀，再称重。该法能测所有的元素硫和含硫促进剂中的部分硫。

称取待测3～5g剪碎试样，用经丙酮抽提过的滤纸包好，放在索氏抽提器或快速抽提器虹吸杯内，加入相当虹吸杯2倍体积的丙酮，抽提4小时，蒸出丙酮后的残余物在70～80℃干燥。然后加50ml水和1～3ml溴水，盖上表面皿将容器放于70℃水浴中加热至少30分钟，然后移去表面皿，并继续加热(不沸腾)至溶液无色。加1ml浓盐酸，过滤溶液并用水稀释至250ml，加热溶液至沸，在加热同时缓慢加入过量的10%氯化钡溶液，继续沸腾溶液5～10分钟，至少在90～100℃下停放1小时或室温放置4小时以上。

用布氏漏斗或烧结石英漏斗过滤，坩埚应预先洗涤并在110℃下干燥至恒重，过滤后洗涤坩埚并用热水冲洗至洗涤物无氯离子存在为止，在110℃下干燥1小时，在干燥器中冷却并称至恒重

同时作一空白试验，并以此结果修正上述方法的最终质量。

可抽出硫用式（1-3-4）计算：

$$可抽出的硫(\%)=\frac{B\times0.1373}{G}\times100 \qquad (1\text{-}3\text{-}4)$$

式中 B——硫酸钡的校正后质量，g；

G——试样质量，g。

2．全硫量的测定

在硫化橡胶中，全硫量包括：①游离硫；②结合硫；③促进剂中的硫（不包括填料中无机硫化物和硫酸盐）。

（1）氧瓶燃烧法测定全硫量 试样以铂丝为催化剂在氧气中燃烧，硫的氧化物被氧化氢溶液吸收转化成硫酸。以钍试剂为指示剂，用氯化钡溶液滴定。

称取剪碎的30～50mg试样（准确至0.01mg），用滤纸包好，夹在螺旋状铂丝中。以2%过氧化氢10ml为吸收液，通氧气至少半分钟，当瓶中充满氧气后，点燃滤纸末端，迅速断开通氧系统，将瓶塞塞上，并用手压紧，瓶口用少量水密封。燃烧完成后停放2小时。瓶内应无黑灰残渣。

若吸收液中有干扰的阳离子❶，则将此液液通过阳离子交换柱。溶液的流出速度以每秒2～3滴为宜。用20ml水分三次洗涤瓶子，洗涤液均应通过交换柱，并与溶液收集于同一容器中。

加入一定量的乙醇，使溶液中醇含量为80～90%。加3滴0.2%钍试剂，用0.02mol/L氯化钡标准溶液滴定至溶液由黄色变为稳定的粉红色，即为终点。

用相同条件做一空白试验。

全硫百分含量按式（1-3-5）计算：

---

❶ 干扰阳离子是指钙、镁、锌、锑、钡等。而配方中少量氧化锌对测定并无干扰。在有大量碳酸钙存在下此法不能使用。

$$全硫量(\%)=\frac{(V_1-V_0)\times c\times 0.03206}{G}\times 100 \quad (1\text{-}3\text{-}5)$$

式中 c——氯化钡溶液的浓度，mol/L；

V_1——试样消耗氯化钡溶液的体积，ml；

V_0——空白消耗氯化钡溶液的体积，ml；

G——试样的质量，g。

阳离子交换柱：取一下端具有活塞的玻璃管，内径约为10mm，长约为250mm，底部填充约为10mm厚的玻璃纤维，管中装入约为170mm高的处理好的阳离子交换树脂。

强酸型阳离子交换树脂：树脂经处理合格后使用约10次后需再生。

再生方法：将10ml2mol/L的盐酸溶液以每秒2～3滴的速度通过树脂层，然后用水以较快的速度洗涤树脂层至无氯离子为止。

（2）硝酸氧化法测定全硫量 称取试样0.5g（硬质酸0.2g）置于300ml烧杯中，加以溴饱和浓硝酸20～30ml并盖上表面皿，加热至沸，每隔20分钟加入少许氯化钾晶体，至溶液由黑色转变为无色为止。撤去表面皿，将硝酸蒸发至溶液呈糊状，冷后加入盐酸继续加热逐净硝酸，最后以稀盐酸（容积比为1:6）溶解之。过滤，用50～60℃温水洗涤，洗涤至无氯离子。滤液与洗液合并，稀释溶液至300ml，加热煮沸，缓缓加入10ml10%氯化钡溶液，搅拌后静置6小时以上，或继续煮沸5～10分钟，并在90～100℃下停放至少1小时。

用慢速定量滤纸过滤，以50～60℃温水洗涤沉淀，洗涤至无氯离子（以硝酸银试液试之）。沉淀和滤纸于预先经900℃恒重的坩埚中，在低温电炉上灰化，之后置于高温炉中，800～900℃灼烧至恒重。并同时做一空白试验，以式（1-3-6）修正结果。

$$全硫量(\%)=\frac{B\times 0.1373}{G}\times 100 \quad (1\text{-}3\text{-}6)$$

式中 B——硫酸钡校正后的质量，g；

G——试样质量，g。

3．结合硫的测定

试样先以丙酮和氢氧化钾乙醇溶液抽提，以除去其中游离硫、含硫促进剂及硫化油膏等，干燥后以氧瓶燃烧法或硝酸氧化法测定硫含量，详见本节全硫量的测定。

4．填料中无机物硫的测定（熔融法）

无机物硫主要指硫酸钡、锌钡白及硫化锑等。

称取剪碎的试样0.5g，经丙酮-三氯甲烷（1:1）混合液抽提后，放入30～50ml镍坩埚中，置于500～550℃高温炉中缓缓灰化2小时，取出冷却，加以溴饱和硝酸15ml，静置1小时，置于水浴上加热1小时，然后蒸干，加少许乙醇，以玻璃棒搅成糊状，加5g熔融剂（碳酸钠：硝酸钾=5:3），调匀，置水浴上蒸干，以小火焰除热至混合物熔化，不断搅拌至混合物变成白色为止。将熔融物以热水溶解、过滤、洗涤，冷却后以盐酸酸化之，按硝酸氧化法进行测定硫酸钡含量，然后换算为无机硫量。

二、非硫黄硫化剂的鉴定

（一）过氧化物的鉴定

有机过氧化物在交联过程中，产生自由基，可以从橡胶分子中，α-亚甲基上脱出活泼氢，使橡胶分子之间进行交联，与此同时有机过氧化物有的被分解出苯甲酸、叔丁醇和苯乙

阻等。

用过氧化苯甲酰硫化时，反应如下：

过氧化苯自由基

$$COO^* + \sim CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2\sim \longrightarrow$$

$$COOH + \sim CH_2-CH_2-CH=CH-CH^*-CH_2-CH=CH-CH_2\sim$$

当用二叔丁基过氧化物或过氧化二异丙苯时，就形成丙酮、苯乙酮以及相应的叔丁氧基或异丙苯氧基游离基。因此鉴定硫化胶中过氧化物，首先要了解硫化后的分解产物，以推断硫化胶中是何种过氧化物。但硅橡胶或氟橡胶都需进行二段硫化，不但过氧化物分解，而且其分解产物都已挥发了。苯乙酮的沸点为202℃，苯甲酸的沸点为249℃，叔丁醇的沸点为84℃，如果二段硫化温度在250℃以上，再测定上述分解产物是无意义的。下述几个方法仅适用于非硅橡胶或在250℃下进行硫化的橡胶。

1．苯甲酸的鉴定（过氧化苯甲酰或叔丁基过氧苯甲酸酯热解产物）

（1）钒酸铵法　取1ml试样的丙酮抽出浓缩液置于试管中，加入少许固体钒酸铵，置于水浴上加热，不断摇动。冷却后用水稀释至2～4ml，若上层溶液为黄色，表示有苯甲酸存在，但苯甲酸量少或有其它干扰时则试验结果不明显，应同时以空白对照。

（2）薄层层析法　以试样的丙酮抽出浓缩液，使用硅胶G板，用甲苯-甲醇（容积比为2:0.5）混合液为展开剂进行薄层分离。首先喷淋5%高锰酸钾溶液，10分钟后再喷淋0.2%溴酚蓝溶液，若薄层板上出现黄色斑点（R_f值约为0.56），说明有苯甲酸存在，认为是过氧化苯甲酰或叔丁基过氧苯甲酸酯的产物。应同时点一已知样品进行对比。

2．苯乙酮的鉴定（异丙苯基过氧化物的热解产物）

（1）苯肼法　苯乙酮能与苯肼进行缩合反应，生成有色缩合物。

取2ml试样的丙酮抽提浓缩液于试管中（或白色点滴板上），加1ml2,4-二硝基苯肼（50mg溶于30%高氯酸中溶解1.2g 2,4-二硝基苯肼）。若溶液有黄色沉淀，证明有苯乙酮存在，可能为异丙苯基过氧化物的热解产物。

（2）亚硝普钠法（亚硝酸亚铁氰化钠）　取2ml试样的丙酮抽提浓缩液，蒸干后用乙醇溶解，滴加3～5滴5%亚硝普钠，再加1滴30%的氢氧化钠，若溶液出现紫红色，用冰醋酸数滴酸化后，颜色由紫红色转变为蓝色，表示有苯乙酮存在。

胶中配合剂有时有干扰，在酸性溶液中不变蓝色，因此要配合薄层试验。

（3）薄层层析法　吸取试样的丙酮抽提浓缩液，点于硅胶G板上，用四氯化碳-石油醚-甲苯-乙醚（容积比为12:9:7:2）混合液作展开剂，2,4-二硝基苯肼为显色剂，薄板上出现金黄色或橙黄色的斑点（R_f值为0.5左右）表示有苯乙酮存在，同时要与已知苯乙酮作对

比试验。苯乙酮的存在可认为硫化剂是异丙苯过氧化物。

（二）对苯醌二肟的鉴定

用对苯醌二肟进行硫化，能得到耐高温性能非常好的硫化胶。醌肟实际上不能与橡胶直接起反应，当混入橡胶并加热时，醌肟氧化为对二亚硝基苯，与橡胶烃发生交联，生成的对亚硝基苯烃胺转变为互变异构体对苯醌二肟。醌肟在橡胶中起引发橡胶交联作用，因此醌肟在橡胶中大量存在，可用丙酮抽提出来进行鉴定。

试样以丙酮抽提，抽提液浓缩后，用毛细管点于硅胶G板上，以石油醚-乙酸乙酯（容积比为8:2）混合液展开。然后取出并使薄层板上的溶液挥发干，转入氨蒸气缸中10～20分钟，若在薄板上R_f值等于0.6处出现黄色斑点，显色时间长斑点呈金黄色，表示有对苯醌二肟。应与已知样品对照。

显色也可经氨熏后再喷以5%氢氧化钠的乙醇溶液，颜色更明显。

（三）树脂类硫化剂的鉴定

1. 环氧树脂的鉴定

环氧树脂与具有不稳定氢原子的橡胶分子发生交联反应。残留环氧树脂经溶剂抽出进行鉴定。

（1）喜夫试剂法　取1～2ml试样的丙酮抽出浓缩液置于试管中，加入2ml冰醋酸，2滴5%的过碘酸和2ml 0.5mol/L硫酸，用力振荡之后静止10分钟。然后加1.5ml亚硫酸和2滴喜夫试剂，如 [illegible]

表 1-3-10 酚醛树脂点滴呈色反应

显色剂 / 树脂名称	三氯化铁	2,6-二氯苯醌-4-氯酰亚铵
2402*树脂	深紫绿→深绿	绿→棕绿
2123*树脂	草绿环	纯蓝
210*树脂	草绿环	蓝→蓝紫

表 1-3-11 酚醛树脂的薄层试验

名　称	R_f 值	颜　色
2402*树脂	0.95	灰褐色
2123*树脂	0.67	红　色
210*树脂	0.46	黄　色

解，其鉴定数据只做参考。样品以乙醇-水（容积比为1:1）抽提，使用硅胶G板，用乙醇-冰醋酸-水（容积比为4:1:5）混合液展开，喷淋0.1%苯并茚三酮丁醇溶液并在80℃烘箱中加热10分钟，未经过硫化的试样有葡萄紫色出现，经硫化的试样尤其经过二段硫化的胶样，其R_f值在0.6左右出现黄红色斑点。各种胺类硫化剂的薄层分析显色见表1-3-12。

表 1-3-12 胺类硫化剂的薄层试验

名　称	未硫化胶		硫化胶	
	R_f值	颜　色	R_f值	颜　色
乙二胺基甲酸盐	0.41	葡萄紫色		
	0.65	黄红色	0.64	黄红色
己二胺甲酸盐	0.50	葡萄紫色		
	0.63	黄红色	0.63	黄红色
己二胺	0.53	葡萄紫色		
	0.58	黄红色	0.58	黄红色
三乙基四胺	0.39	葡萄紫色		
	0.58	黄红色	0.58	黄红色
N,*N*-双肉桂叉己撑二胺	0.35	葡萄紫色		
	0.63	黄红色	0.64	黄红色

第三节　薄层色谱法鉴定硫化胶中促进剂[1,4]

橡胶中加入促进剂，能缩短硫化时间和降低硫化温度，对提高劳动生产率，降低成本有直接关系。橡胶中使用的促进剂量少，在硫化及老化过程中又发生了复杂的化学变化，所以在橡胶制品中保留下来的部分很少，采用一般的化学方法鉴定是比较困难。目前普遍采用薄层色谱法鉴定促进剂取得了较好的效果。

一、样品处理

橡胶制品中的促进剂可以用丙酮-三氯甲烷（容积比为1:1）混合液或其它适当的溶剂抽出，经浓缩后，用层析三氧化二铝为层析柱（如图1-3-2所示）等速层析或压装置（或用简易的高为20cm、直径为1cm玻璃管也可），使用一组淋洗剂，即己烷、己烷/苯（容积比为1:1）、苯、苯/无水乙醇、无水乙醇的顺序加入贮液瓶中进行样品层析。分离时打开活塞8、10、13，关闭活塞9、11、12，调节活塞7控制适当流速，用活塞14调节压力，使淋洗液等速地以层析柱流入减压收集器3，当淋出液达到所需体积时，关闭活塞7、8、10，打开活塞

9、11、12，使淋出液流入馏分收集瓶4，然后关闭活塞9、11、12，打开活塞7、8、10，这样连续分离到所需组分为止。将淋出液即馏分浓缩后作薄层分析，使用不同的展开剂和显色剂，不同类型的促进剂将在薄层板上出现不同的R_f值和颜色，从而使多种促进剂达到分离和鉴定的目的。

图 1-3-2 等速层析减压装置

1—贮液瓶；2—层析柱；3—减压收集器；4—馏分收集器；5—压力计；6—橡胶管；7～13—二通阀；14～15—三通阀

二、薄层色谱条件

1. 薄层板

请参阅第二篇第二章第三节。

2. 显色剂的配制

（1）0.2%的2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液（使用时配制或保存于冰箱中）。

（2）缓冲喷雾剂 与（1）配合使用。称取23.4g十水合硼酸钠和3.3g氢氧化钠溶于1000ml蒸馏水。

（3）5%漂白粉水溶液（使用时配制），取其清液。

（4）0.2%苯异戊三酮水溶液。

（5）1%五水合硫酸铜水溶液。

（6）10%碘化钾/1%淀粉水溶液。

（7）10%碘化钾/1%淀粉/硫酸水溶液（用低浓度硫酸酸化）。

三、秋兰姆类促进剂的鉴定

在硫化胶中难于检定出游离的秋兰姆类促进剂。因为随着橡胶的硫化，促进剂很易转化并与胶料中的氧化锌发生化学反应，生成相应的二硫代氨基甲酸的锌盐，所以在鉴定硫化橡胶中往往得到此类促进剂相应转化物的斑点。取上述制备好的馏分浓缩液，选用甲苯:无水乙醇:浓氨水=100:0.5:0.05（容积比）；甲苯:丙酮:浓氨水=100:10:0.2（容积比）；或正已烷:甲苯:无水乙醇=30:58:12（容积比）为展开剂，用0.2%的2,6-二氯醌氯亚胺乙醇溶液及缓冲喷雾剂，或用1%五水合硫酸铜水溶液为显色剂。所有秋兰姆二硫化物及其盐类当以硫酸铜为显色剂时均在浅蓝色的底板上由亮黄色变成淡绿色。

四、胍类促进剂的鉴定

对胍类促进剂可选用甲苯:无水乙醇:冰醋酸=60:30:10（容积比）为展开剂，5%漂白粉水溶液为显色剂，对于二苯胍促进剂在白色的底板上显示出蓝紫色或绿紫色的斑点；三苯胍、二-邻甲苯胍和邻甲苯双胍的促进剂在白色底板上由浅红褐色变成深红褐色斑点。

五、次磺酰胺类和噻唑类促进剂的鉴定

此类促进剂在硫化橡胶中仅可鉴定出以分解产物形式存在的噻唑类化合物及相应的胺类化合物。例如，加入促进剂CZ或促进剂DZ的硫化橡胶，可得到噻唑类促进剂及环己胺或二

环己胺。环己胺、二环己胺的鉴定可按下述方法。

称取剪碎的硫化橡胶3～4g，用二氯甲烷或丙酮在常温下浸泡1小时。选用甲苯:无水乙醇:冰醋酸=60:30:10（容积比）或正己烷:甲苯:无水乙醇=30:58:12（容积比）为展开剂，0.2%苯异戊三酮乙醇溶液为显色剂，然后在110±5℃烘箱内烘约5分钟，根据R_f值和斑点颜色即可区分。

对原始次磺酰胺类促进剂与噻唑类促进剂鉴定时，展开后可用10%碘化钾/1%淀粉水溶液为显色剂，前者显蓝色，后者显白色。

对原始硫化二苯并噻唑类促进剂与2-硫醇基苯并噻唑及锌盐鉴别时，展开后可选用10%碘化钾/1%淀粉/硫酸水溶液为显色剂，前者显蓝色，后者显白色。

六、结果判断

一般要求参照各自实验室的标准谱图，与待测样品进行比较，按斑点的颜色、形状及R值，初步确定促进剂的类别，然后在同一块薄层板上将待测样品与预计的促进剂或转化物按上述方法展开、显色进行对比方可最后确定结果。

第四节　硫化橡胶中防老剂分析方法[5～7]

为了制造经久耐用的橡胶制品，在胶料中要配入防老剂。当一种防老剂难以满足要求时，还需要几种并用。随着橡胶工业的发展，防老剂应用的种类也日益增多。准确鉴定未知试样中的防老剂，对了解原配方的防老剂有着现实的意义。有人曾用纸上层析法系统研究了防老剂的鉴定方法，但此法分离物易拖尾，不易掌握和控制。自60年代以来，薄层色谱法在橡胶工业分析上得到了迅速的发展。并取得了很好效果。

一、防老剂的鉴定

（一）点滴显色试验法

1. 显色剂的配制

（1）硝酸铈　取20g硝酸铈胺溶解于50ml 2mol/L硝酸水溶液中，室温下保存1年有效。

（2）利伯曼试剂　将1g亚硝酸钠溶解于100ml浓硫酸中。

（3）一氯化碘　量取1ml一氯化碘溶解于100ml四氯化碳中。

（4）米隆试剂　将1质量份汞与1质量份发烟硝酸反应，在反应生成物中以2质量份的水稀释。本试剂保存3个月内有效。

（5）氯化重氮对硝基苯　详见本篇第一章第一节防老剂测定。

（6）三氯化铁与铁氰化钾混合液　1%的三氯化铁和1%的铁氰化钾水溶液等体积混合。

2. 试验方法

将2g试样剪细，用无水乙醇或其它适当溶剂进行抽提，防老剂均能溶于无水乙醇中，然后浓缩，过滤除去杂质，可采用小滴管尖端塞进脱脂棉，吸取试液即起过滤作用。取1～2滴浓缩液，置于白色点滴板上，加1滴显色剂，例如硝酸铈、利伯曼试剂、米隆试剂、硝酸-硫酸（容积比为2:50）、硝酸-硫酸（容积比为50:2）、氯化重氮对硝基苯、三氯化铁-铁氰化钾混合液和一氯化碘等。不同的防老剂呈现不同的颜色，见表1-3-13。

表 1-3-13 防老剂的显色试验

防老剂代号 \ 显色剂	硝酸铈	利伯曼	米隆	硝酸-硫酸 (2:50)	硝酸-硫酸 (50:2)	氯化重氮对硝基苯	一氯化碘	三氯化铁-铁氰化钾
4010	蓝	蓝	蓝	蓝中心黄	蓝中心黄	蓝	玫瑰红	蓝
4010NA	蓝	蓝	蓝	蓝中心黄	蓝中心黄	蓝	玫瑰红	蓝
A	绿快转棕	蓝→绿	黄中心绿	蓝	暗绿	紫	黄	蓝
AH	紫	橙	蓝绿	橙	橙	玫瑰红	中心绿	蓝
DPP(H)	蓝→棕	蓝绿	深绿	玫瑰红	玫瑰红→紫	蓝绿	中心深绿	绿
DNP	边缘绿	草绿	绿	中心橙	中心橙	绿	中心褐	蓝
RD	—	—	—	—	—	黄→土红	黄	蓝
AW	褐绿	—	—	—	—	绿	中心绿	蓝
D	褐	蓝绿	黄	中心黄	中心黄	玫瑰红	黄	绿→蓝
2246	—	—	—	—	—	黄	黄	绿
DOD	—	—	—	中心黄	中心黄	黄	黄	绿
MBH	—	—	—	—	—	黄	黄	蓝
2246-S	—	—	—	—	—	黄	黄	绿
264	—	—	—	—	—	黄	黄	蓝绿
H	蓝	蓝	绿	紫	紫	绿	绿	绿
MB	—	—	—	—	—	黄	黄	蓝
CEA	—	—	—	—	—	—	黄	蓝
MBE	—	—	—	—	—	橙黄	黄	暗绿
DBH	—	—	—	中心黄	—	黄	黄	绿
丁醛α萘胺	紫	蓝	黄→中间紫外黄	黄→紫	黄→紫	玫瑰红	蓝	绿→蓝
2246-2S	—	紫	黄	土黄	黄	—	黄	深绿
防老剂C	橙→黄→蓝	橙→土黄→蓝	桔黄→土黄	橙→黄绿	橙→紫	玫瑰红	蓝	绿→蓝绿
WSP	—	褐→橙	浅黄	土→粉红	黄	—	桔黄	绿
RDP	蓝中心红	绿黑	桃红	橙红	黄→橙	红	棕	绿中心蓝
4020	绿	红带蓝	蓝	深棕	橙	蓝→橙	蓝黑→紫蓝	绿→蓝
OD	黄	蓝绿	浅黄	绿	绿	—	翠绿	绿
NBC	黄→樱红	黄	—	—	浅紫→绿	—	翠绿	土黄
BOUR	—	黄	—	—	—	—	翠绿	橙黄
NKD	—	褐	—	黄	—	—	翠绿	黄

（二）薄层色谱法

1. 试液的制备

将2 g试样剪细，用滤纸包好置于抽提器中，用无水乙醇或其它适当溶剂抽提2～4小时，滤去杂质，滤液浓缩备用。

2. 色谱条件

（1）氧化铝干板　将浓缩液用毛细管滴在三氧化二铝薄层板上，用苯-乙酸乙酯（容积比为5:1）和苯两种展开剂，展开待展开剂挥发后，将薄层板置于碘蒸气中显色，不同的防老剂呈现不同的R_f值和斑点。其R_f值与斑点颜色见表1-3-14所示。应同时作已知标样对照试验。

（2）硅胶G薄层板　将浓缩液用毛细管点于硅胶G薄层板上，分别用苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、三氯甲烷和甲苯:乙醇:浓氨水（容积比为100:0.5:0.05）为展开剂，先用2%的2,6-二氯苯醌氯酰亚胺显色剂喷淋。各种防老剂所呈现的R_f值及斑点颜色见表1-3-15。

以上所述无论三氧化二铝的干板或硅胶G板均需要参照各自试验的标样谱图。按斑点颜

表 1-3-14 薄层色谱法鉴定防老剂（氧化铝干板）

类别	防老剂化学名称	简称	苯展开剂 R_f值	苯:乙酸乙酯(5:1)展开剂 R_f值	碘蒸气显色剂
胺类防老剂	N-苯基-α-萘胺	A	0.35	0.90	紫色
	N-苯基-β-萘胺	D	0.77	0.88	灰绿色
	3-羟基丁醛-α-萘胺	AH	—	0.[illegible]3	黄色
	6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉	AW	0.26	0.47	黄色
	2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体	RD	0.31	0.86	淡红色
	N,N'-二(β-萘基)对苯二胺	DNP	0.34	0.72	淡红色
	N,N'-二苯基对苯二胺	DPPD(H)	0.32	0.82	黄色
	N-苯基-N'-环己基对苯二胺	4010	0.20	0.63	黄色
	N-异丙基-N'-甲基苯基对苯二胺	4010NA	0.18	0.66	黄色
	丁醛-α-萘胺		0.94	1	
	N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	4020	0.12 0.26	0.94 0.47	黄 烟
	辛基化二苯胺	OD	1 0.55	1	粉红 黑绿
酚类防老剂	2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	2246	—	—	—
	4,4'-二羟基联苯	DOD	—	0.44	黄色
	对苯二酚-苄醚	MBH	—	—	黄色
	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	264	0.90	0.03	黄色
	对,对-二酚二苄醚	DBH	—	0.95	黄色
	2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	2246-S	—	0.07	—
	2,2-'亚甲基双〔4-甲基-6-(2-甲基环己基)苯酚〕	WSP	0.88	0.96	
其它	2-硫醇基苯并噻唑	MB	0.37	0.71	黄色
	N-环己基-对乙氧基苯胺	CEA	0.16	—	黄色
	2-硫醇基苯并噻唑锌盐	MBZ	—	0.79	黄色
	N,N'-二苯基对苯二胺	H	0.36	—	黄色
	2,2'-双(3-甲基-4-羟基苯基丙烷	双酚C	0.90	1	

色、形状和R_f值，即可初步确定防老剂的类别。为了确保试验的准确性，还必须以同样的方法与已知标样防老剂间隔点样同时进行对比试验。有利于判断得到的斑点为何种防老剂。

二、防老剂的测定（光度法）

防老剂在橡胶或塑料制品中能起阻滞老化作用。它们大都是还原性物质，可以寻找某些氧化剂作为防老剂的显色剂，采用可见光吸收光谱进行定量测定。另外还有采用气相色谱和薄层色谱等测定防老剂的方法。由于防老剂在橡胶制品使用或贮存过程中要消耗一些，所以测定值要比实际加入量结果偏低。下面主要介绍一种光度法测定防老剂。

（一）显色剂的配制

1. 氯化对硝基重氮苯

见本篇第一章第一节防老剂的测定。

2. 过氧化苯甲酰试剂

称取0.5 g过氧化苯甲酰置于100ml容量瓶中，加入苯使之溶解，然后加入2.5ml冰醋酸，最后用苯稀释至刻度。临用时配制。

表 1-3-15 薄层色谱法鉴定防老剂（硅胶G板）

防老剂化学名称	简称	展开剂：甲苯:乙醇:浓氨水 100:0.5:0.05		展开剂：苯		展开剂：甲苯		展开剂：1,2-二氯乙烷		展开剂：三氯甲烷	
		R_f	颜色	R_f	颜色	R_f	颜色	R_f	颜色	R_f	颜色
N-异丙基-N'-甲基苯基对苯二胺	4010NA	0.23	灰绿	0.08	灰	0.07	灰	0.29	黑灰	①	
				0.00	绿	0.00	绿	0.00	绿		
N,N-二(β-萘胺)对苯二胺	DNP	0.51	红	0.51	红	①		0.79	红	①	
N-苯基-N'-环已基对苯二胺	4010	0.29	灰	0.12	灰	0.10	灰	0.37	黑灰	0.63	褐
		0.61	黑	0.51	黑						
N,N'-二苯基对苯二胺	DPPD	0.73	灰	0.65	绿	0.42	黄	0.79	黄	0.85	黄
		0.36	紫	0.79	紫						
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺	4020	0.38	黄	0.22	黄	0.19	黄	0.48	黄	0.61	灰
N,N'-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺	4030	0.09	红	0.00	红	0.00	红	0.07	红	0.22	红
6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉	AW	0.27	绿	0.13	绿	0.09	绿	0.82	蓝	0.91	蓝
								0.00	灰	①	
3-羟基丁醛-α-萘胺(低分子量)	AP	①		0.00	灰	0.02	灰	0.25			
丙酮和二苯胺高温反应物	BLF	0.80	蓝	0.73	蓝	0.73	蓝	0.82	蓝	0.91	蓝
		0.19, 0.45	紫	0.21	紫	0.51	绿	0.45	蓝		
3-羟基丁醛-α-萘胺(高分子量)	AH	0.26	棕	0.07	紫	0.06	紫	0.33	紫	0.53	紫
		0.63	绿	0.6	绿	0.17	蓝				
						0.81	黄				
N-苯基-α-萘胺	A	0.87	黄	0.96	黄	0.87	红	0.81	黄	0.91	黄
N-苯基-β-萘胺	D	0.85	紫	0.93	紫	0.80	紫	0.89	紫	0.89	紫
4,4'-二羟基联苯	DOD	0.00	灰	0.00	灰	0.00	灰	0.05	灰	0.00	灰
		0.97	红			0.91	红	0.93	红	0.96	红
辛基化苯胺	OD	0.88	绿	0.97	灰	0.81	灰	0.91	蓝	0.93	灰
2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	2246	0.75	黄	0.86	黄	0.65	黄	0.89	黄	0.87	黄
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	264	0.95	黄	0.88	黄	0.93	黄	0.94	黄	0.93	黄
对苯二酚-苄醚	MBH	不稳定		—	—	—	—	—	—	—	—
2,2'-二硫化双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	2246-S	0.96	黄	0.91	黄	0.96	黄	0.94	黄	0.95	黄
		0.98		0.90		0.93		0.97		0.97	
三叔丁基对苯基苯酚	ZALKA	0.60	紫	0.60	紫	0.65	紫	0.87	紫	0.72	紫
		0.39		0.41		0.34	紫	0.70	紫	0.63	紫
苯乙烯化苯酚	SP	0.84	紫	0.79	紫	0.83	紫红	0.92	紫红	0.94	紫红
二丁基二硫代氨基甲酸镍	NBC	0.82	褐	0.91	褐	0.79	褐	0.92	褐	0.93	褐
2-硫醇基苯并咪唑	MB	0.00	红	0.00	红	0.00	红	0.03	红	0.02	红
N-环已基-对甲氧基苯胺	CEA	0.17	绿	0.11	绿	0.04	蓝	0.23	蓝	0.34	蓝
								0.03		0.04	
N-烷基-N'-氧二乙撑基硫脲	BOUR	0.00	红	0.00	褐	0.00	黄	0.04	黄	0.17	黄
								0.03	黄	0.04	黄
硫脲衍生物	SOUR	0.00	红	0.00	褐	0.00	黄	0.04		0.17	
		0.96		0.35	红					0.51	黄
三壬基苯基亚磷酸酯	TNP	0.30	紫	0.87	紫红	0.23	黄	0.53	黄	0.85	紫

① 拖尾现象严重。

（二）标准曲线绘制

1. 苯胺类防老剂

称取0.05 g（准确至0.0002 g）标准萘胺类防老剂溶于50ml无水乙醇中，用无水乙醇稀释至刻度（浓度为0.01mg/ml）。分别取上述溶液1、2、3、4、5和6ml置于25ml容量瓶中，加入15ml无水乙醇、0.5ml氯化重氮对硝基苯溶液，摇均后置于暗处10分钟，用无水乙醇稀释至刻度。同时以无水乙醇作空白试验。然后以分光光度计分别测定波长为530nm的光密度。以横坐标表示浓度（毫升数），纵坐标表示光密度，各点连成一直线，如图1-3-3所示。

图 1-3-3 萘胺类防老剂的标准曲线

1—防老剂A；2—防老剂D；3—防老剂AH

图 1-3-4 酚类防老剂的标准曲线

1—防老剂264；2—防老剂2246

2. 酚类防老剂

称取0.1 g（准确至0.0002 g）标准酚类防老剂于100ml容量瓶中，用无水乙醇溶解并稀释至刻度。取其10ml注入另一个100ml容量瓶中，用无水乙醇稀释至刻度，其浓度为0.1 mg/ml。分别取出0.5、1.0、2.0、3.0、4.0和5.0ml溶液置于25ml容量瓶中，相应加入无水乙醇4.5、4.0、3.0、2.0、1.0、0.0ml，使每个容量瓶中都有5ml溶液，同时作空白试验。然后加入4ml 4%的磷钼酸溶液和10ml氨水（容积比为1:4），摇匀，放置10分钟后用水稀释至刻度，立即在分光光度计上测量波长为680nm的光密度。以横坐标表示浓度（毫升数），纵坐标表示光密度，各点连成直线，如图1-3-4所示。

3. 对苯二胺类防老剂

称取0.6 g（准确至0.0002 g）标准对苯二胺类防老剂于100ml容量瓶中，加入5ml乙醇和10ml苯。试样溶解后稀释至刻度（此标准溶液浓度为0.06mg/ml）。分别取0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0和6.0ml溶液置于25ml容量瓶中，加入5ml乙醇、10ml苯和5ml过氧化苯甲酰溶液，然后用苯稀释至刻度。10分钟后，在分光光度计上测量特定波长的光密度。以光密度值作纵坐标，浓度（毫升数）为横坐标。将各测量点连成一直线，如图1-3-5所示。

图 1-3-5 对苯二胺类防老剂的标准曲线

1—防老剂H；2—防老剂4010；3—防老剂4010NA

不同的防老剂要选择其特定的吸收波长，防老剂H为448nm，防老剂4010NA为425nm，防老剂4010为425nm。

（三）萘胺类、酚类、对苯二胺类防老剂的测定

将硫化胶试样剪成细条，在炼胶机上冷轧5～10分钟，压成薄片或剪成1mm³的胶粒。然后称取0.2～1g（准确至0.0002g）置于250ml具有冷凝管的锥形烧瓶中，加30ml乙醇，于水浴或电热板上煮沸抽提30分钟，连续抽提三次，将抽出液合并于100ml容量瓶中，并用乙醇洗锥形瓶和试样，洗涤液亦并入同一容量瓶中，冷却至室温，用乙醇稀释至刻度，摇匀。准确吸取1ml上述溶液，置于25ml容量瓶中，按绘制标准曲线的步骤，以分光光度计测量不同防老剂的光密度，由测得的光密度值从相应的防老剂标准曲线中查得溶液的浓度，然后计算防老剂含量。

防老剂含量按式（1-3-7）计算：

$$防老剂含量(\%)=\frac{250\times C}{V\times G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}7)$$

式中 C——从标准曲线上查得的防老剂的浓度，mg/ml；

V——从100ml容量瓶中吸取抽出液之体积，ml；

G——试样质量，g。

（四）并用防老剂的测定

为了满足耐老化性能的要求，在橡胶中往往加入并用防老剂。一般防老剂都是还原性的物质，测定时常常出现相互干扰现象。如防老A和D并用时，它们都能与氯化对硝基重氮苯反应而呈现紫红色，则难以测出各自的光密度。又如防老剂4010与D并用时，前者也会干扰后者的测定。所以必须把相互干扰的防老剂进行分离。目前最常用的方法是薄层色谱法分离，然后用分光光度法测定。下面介绍防老剂D与4010并用时的分离与测定。

1．试样溶液的制备

将硫化橡胶试样剪成细条，在炼胶机上冷轧5～10分钟，压成薄片或剪成1mm³的胶粒。准确称取5g（准确至0.0002g）置于250ml具冷凝管的锥形瓶中，加30ml乙醇，于水浴或电热板上加热煮沸30分钟，抽出液倒入250ml烧杯中，再以同样条件抽提三次。抽提液在水浴上浓缩。然后移入10ml容量瓶中，以乙醇稀释至刻度。

2．薄层色谱分离

图 1-3-6 收集过滤器

1—直角玻璃管；2—砂芯漏斗；3—胶塞

用微量注射器吸收1ml上述溶液，置于薄层板（厚度0.5mm的硅胶G）试样线上，滴加约0.5ml，待溶剂挥发后，放入展开缸中展开。展开液前沿行程10cm，取出薄层板，待展开剂挥发掉后，先在紫外灯下观察，薄层板上端出现一条蓝紫色斑带为防老剂D，用大头针划下它的区域。然后在日光灯下观察，薄层板下端有一条淡蓝色的斑带为防老剂4010，也用大头针划下它的区域。另一种方法是显色法。取两块经展开分离后的薄层板，取已知标样的薄层板喷淋2,6-二氯苯醌氯酰亚胺以显示斑带的位置；另取一块点以试样的薄层板划下与已知

标样斑带的相对应的位置，为了避免样品损失，区域可稍划宽些。然后用收集过滤器（见图1-3-6所示）把不同斑带连同硅胶G吸到各自的收集过滤器（漏斗下端接上真空泵，利用直角一端对准斑带区域，将区域内的斑带全部吸到收集过滤器）中，然后用热乙醇把防老剂D和4010分别洗入100ml和50ml的容量瓶中，冷却至室温后用乙醇稀释至刻度。

3．分光光度法测定防老剂

吸收2ml上述含防老剂D的试液和5ml含防老剂4010的试液，分别注入25ml的容量瓶中，按上述萘胺类防老剂的测定手续分别进行测定，最后换算防老剂D和4010的含量。

4．注意事项

（1）试验结果要比理论值低，主要是由于防老剂在炼胶、硫化及放置过程中都有消耗，在试验过程中也有损失。

（2）薄层板的厚度要在0.5mm以上才能分离足够量的防老剂，否则防老剂量太少，可能会造成很大误差。

第五节　硫化橡胶中炭黑分析方法[1,4]

炭黑在硫化橡胶中是起补强作用的重要组成部分，它对于橡胶制品物理机械性能的影响很显著。因此，对未知硫化橡胶中炭黑的分析是很有意义的。

一、炭黑类型的鉴定

炭黑的比表面积、结构程度和表面化学性质及粒径等是炭黑主要特性，详见本篇第二章第二节炭黑分析方法，并据此可判断炭黑类型。

根据炭黑悬浮溶液的比色指数进行炭黑类型鉴定是一种比较简单的方法。炭黑悬浮液的比色指数规定为$I_c=\frac{D_{430}}{D_{750}}$。由于炭黑的类型很多，仅仅依靠比色指数进行类型鉴定还有些困难。A·Fiorenza又建立了以比色指数I_c和平均吸光度$\left(A_m=\frac{D_{430}+D_{750}}{2}\right)$这两个参数进行炭黑类型鉴定，大大地提高了试验的准确性。

（一）样品制备

1．操作步骤

称取0.05～0.1g硫化胶样品放入100ml三角烧瓶中，加入10ml浓硝酸。在三角烧瓶口上放一个短颈漏斗，于水浴上加热1小时，然后冷却至室温加入10ml蒸馏水。将溶液倒入离心试管中离心分离，弃去清液。向离心试管加入0.1mol/L硝酸铵溶液，搅拌后再离心分离并弃去清液，如此反复洗至溶液pH值为5时，改用丙酮清洗二次。将离心试管在220℃干燥1小时。干燥后再用丙酮或丙酮:三氯甲烷混合液浸泡至溶液无色，再于220℃干燥1小时。此炭黑试样备用。

（二）炭黑的鉴定

1．仪器和试剂

（1）仪器　721型分光光度计。

（2）试剂　20%（m/v）平平加水溶液。

2．测定步骤

准确称取上述制备好的炭黑样品5mg（±0.02mg）于玛瑙研钵中，加入0.75ml平平加水

溶液，研磨至糊状物。再反复用少量蒸馏水冲洗研钵并逐步将炭黑水溶液移入50ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。吸取5ml溶液置于另一个50ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。该溶液用721型分光光度计测定430nm和750nm处光密度，以蒸馏水作空白。按式（1-3-8）和式（1-3-9）分别计算比色指数和平均吸光度。

$$I_c=\frac{D_{430}}{D_{750}} \tag{1-3-8}$$

$$A_m=(D_{430}+D_{750})/2 \tag{1-3-9}$$

式中 I_c——比色指数；

D_{430}——430nm处的光密度；

D_{750}——750nm处的光密度；

A_m——平均吸光度。

测定比色指数和平均吸光度应与事先已测定的标准炭黑的比色指数和平均吸光度进行比较，即可鉴定出炭黑类型。

下面将一些常用炭黑的比色指数和平均吸光度的数值列于表1-3-16。

表 1-3-16 标样炭黑测定结果

序号	炭黑商品名称	比色指数 (I_c)	平均吸光度 (A_m)	序号	炭黑商品名称	比色指数 (I_c)	平均吸光度 (A_m)
1	滚筒炭黑	1.00	0.51	10	日本高结构炉黑	1.30	0.54
2	瓦斯炭黑	1.48	0.48	11	朝鲜乙炔炭黑	1.20	0.35
3	日本中超耐磨炉黑	1.42	0.54	12	加拿大快压出炭黑	1.13	0.44
4	菲利蒲"I"炭黑	1.40	0.53	13	通用炉黑（安达）	1.10	0.34
5	通用炉黑（沪）	1.40	0.54	14	半补强炭黑	1.00	0.26
6	菲利蒲"O"炭黑	1.39	0.53	15	喷雾炭黑	0.98	0.21
7	混气炭黑	1.39	0.53	16	细热裂炭黑	0.97	0.17
8	罗马尼亚高耐磨炉黑	1.32	0.54	17	中热裂炭黑	0.96	0.14
9	国产高耐磨炉黑	1.30	0.50				

当胶料中含有大量的不易被硝酸分解的惰性填料时，必须进行分离。分离方法如下。

称取0.05～0.1g硫化胶按前述方法用硝酸氧化后再用蒸馏水离心洗至中性，使炭黑悬浮于溶液中，将水溶液收集于烧杯中，如此反复洗至溶液清晰，弃去沉淀（主要是无机盐）。然后往含有炭黑的水溶液中加入适量硝酸铵，逐步离心分离弃去清液，收集炭黑待测。

二、炭黑含量的测定

（一）硝酸氧化法

本方法只适用于含不饱和碳链的丁二烯类橡胶中的炭黑含量测定。其原理是：用热的浓硝酸氧化抽提过的胶样，滤去炭黑和难溶的填加物，然后冲洗，干燥并称重。燃烧后质量的损失即为炭黑含量。

1. 试验方法

称取0.2～0.5g（准确至0.0002g）试样（经丙酮-三氯甲烷抽提过的试样）置于300ml烧杯中，加50ml浓硝酸，于水浴上加热1.5小时，趁热以倾泻法过滤，用灼烧过的铺有石棉的布氏漏斗缓慢吸滤，以热硝酸洗至滤液无色为止。再用热丙酮20～30ml冲洗一遍，吸滤渣在烧杯中用热的丙酮-三氯甲烷混合液（容积比为32:68）洗三次，每次用量30ml。第三

次洗涤时，将杯中炭黑残渣尽量洗入漏斗中。将30ml 10%丙酮水溶液倾入烧杯，则杯中残留之炭黑分散为胶体，注意将杯壁附着之炭黑洗下，加入数滴盐酸（此时胶体形成沉淀），继续过滤。如杯中仍有残余之炭黑，可按上述方法再洗一次。擦净坩埚外部，置于105℃恒温烘箱中干燥1小时，再置于300～200℃高温炉中加热30分钟。取出冷却至室温，称其质量为a_1；再将坩埚置于550～600℃高温炉中灼烧炭黑，称其质量为a_2。炭黑含量按式(1-3-10)计算：

$$炭黑含量(\%)=\frac{(a_1-a_2)}{G\times 1.05}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}10)$$

式中 a_1——加热300～320℃后坩埚和炭黑的质量，g；

a_2——灼烧550～600℃后坩埚的质量，g；

G——试样质量，g；

1.05——换算系数。

2. 注意事项

丁基橡胶不能被硝酸分解，因此测定丁基橡胶中炭黑含量时，应将试样加10ml四氯乙烷，并在水浴上加热30分钟，使试样溶胀软化后，再用硝酸分解测定。硝酸氧化法也不能使氯丁橡胶和三元乙丙橡胶完全分解，需要用硫酸和硫酸铵80℃下加热20分钟，然后冷却。再用浓硝酸在80℃下加热方可分解。经过上述处理之后，炭黑不发生明显的破坏，不影响测定。

（二）管式炉高温热解法

本方法是以高温热解法测定硫化橡胶或未硫化橡胶中的炭黑。适用于所有丁二烯类和饱和橡胶制品（除含卤素或氮的橡胶外）。其原理是：经抽提已称重的橡胶试样，放入燃烧舟中，在氮气流中加热到400～500℃高温分解，冷却后取出燃烧舟称重，然后在空气中烧去炭黑，再称重，质量的损失即为炭黑含量。

1. 试验方法

在燃烧舟内称取0.1g（准确至0.0002g）橡胶试样（经丙酮-三氯甲烷抽提过的胶样），放入元素分析炉石英管中，通以氮气（事先用次硫酸钠和焦性没食子酸除氧）于400℃裂解气化20分钟。取出燃烧舟，称其质量为a_1，求得有机物含量；然后将燃烧舟再放入元素分析炉石英管中，继续升温至800℃通以氧气（或空气），使炭黑气化燃烧。取出燃烧舟，冷却至室温，称其质量为a_2。

2. 计算

炭黑含量按式（1-3-11）计算：

$$炭黑含量(\%)=\frac{a_1-a_2}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}11)$$

式中 a_1——燃烧舟和在氮气中高温热解后的残渣的质量，g；

a_2——燃烧舟和在空气中燃烧后的残渣质量，g；

G——试样质量，g。

综上所述，硫化橡胶中炭黑的鉴定和测定，由于聚合物的类型对测定结果有影响，惰性无机填料也妨碍测定，所以首先必须进行聚合物鉴定和无机定性之后，再进行炭黑的鉴定与测定，否则影响测定结果。

第六节　硫化橡胶中无机填料分析方法[1,4]

橡胶中使用无机填料，目的在于改善橡胶性能和降低橡胶制品成本。如能可靠地分析出橡胶中的无机填料，对橡胶制品仿制工作有很大的实用意义。

对橡胶制品中无机填料的分析，首先将橡胶灰化并灼烧成灰分。根据灰分的颜色、质量，以及从高温炉中取出时呈现颜色特征，可初步推断为何种无机填料，如灰分量过大，可能是硅酸盐（陶土）或白炭黑。刚从高温炉中取出的灰分，若呈黄颜色，可能是氧化锌。然而，要确定橡胶中无机填料，将灰分在各种酸中的溶解性能差异进行分离，然后采用点滴呈色反应分别进行无机元素定性。其含量采用络合滴定法测定。

一、试液的制备

称取2～3 g剪碎的胶样，置于瓷坩埚中，在电炉上低温灰化（勿使着火），然后移入800℃高温炉中灼烧2小时，取出冷却。将灰分按表1-3-17所述的五个程序分离，可缩小试验范围，以加快试验进度。

表 1-3-17　常用无机填料灰分分离程序

二、无机元素的鉴定

（一）钙的鉴定

1．草酸铵法

取1ml试液于试管中，用氨水调至弱碱性，然后加入 0.5ml 10%草酸铵溶液，微微加热，如有钙离子存在将出现白色草酸钙沉淀。

2．亚铁氰化钾法

取2～4滴试液，置于黑色的点滴板上，加1滴10%氯化铵和过量的氢氧化铵使溶液呈碱性，再加入 5%亚铁氰化钾溶液，用玻璃棒搅拌，如有钙离子存在，溶液中将出现白色沉淀。

（二）镁的鉴定

1．镁试剂法

取2～3滴试液，置于白色点滴板上，用2mol/L 氢氧化铵调节至碱性。然后加入1～2滴

0.001%镁试剂，用玻璃棒搅拌，如有蓝色沉淀生成，表明有镁离子存在。

2．磷酸氢二铵法

取1ml试液置于试管中，用2mol/L氢氧化钠调节溶液至碱性，再加入2mol/L 氯化铵至沉淀刚好溶解，加入 2%磷酸氢二钠，如有白色结晶沉淀（$MgNH_4PO_4\downarrow$），表明有镁离子存在。

（三）锌的鉴定

1．打萨宗法

取1ml碱性的试液置于试管中，加入5～6滴0.05%打萨宗（二苯缩氨硫脲）四氯化碳溶液，搅拌，并在水浴上小心加热，水溶液呈粉红色表明有锌离子存在。

2．硫氰酸汞铵法

取2～3滴试液，置于黑色点滴板上，加入1～2滴2%硫氰酸汞铵，用玻璃棒搅拌，如有白色沉淀（$Zn[Hg(SCN)_4]$）生成，表明有锌离子存在。

（四）铁的鉴定

1．亚铁氰化钾法

取2～3滴试液，置于白色点滴板上，加入1～2滴10%的亚铁氰化钾溶液，如有深蓝色（普鲁士蓝）沉淀$[Fe_4[Fe(CN)_6]_3]$产生，表明有铁离子存在。

2．硫氰酸铵法

取2～3滴试液，置于白色点滴板上，加入1～2滴10%硫氰酸铵，如有血红色出现，表明有铁离子存在。

（五）铝的鉴定

1．铝试剂法

取2ml试液于试管中，用 6mol/L 氢氧化钠调节至呈碱性，再加过量的氢氧化钠使沉淀溶解。然后用6mol/L乙酸酸化，加1ml 0.1%铝试剂。摇动后静止5分钟，再用 6mol/L 氨氧化铵调节至碱性，然后在水浴上加热，如有红色絮状物沉淀生成，表示有铝离子存在。

铁离子对此反应有干扰，可加过量氢氧化钠使 Al^{3+}离子变成 $NaAlO_2$ 存在于溶液中，而Fe^{3+}离子形成氢氧化铁$[Fe(OH)_3]$沉淀，用离心机沉降分离之。

2．茜试剂法

在干燥的亚铁氰化钾试纸上置 1 滴试液，用氨气熏，再加 1 滴茜试剂，重新用氨气熏，则在紫色背景上产生红玫瑰色环，在灯焰附近烘干时试剂颜色退去，如有铝离子存在则玫瑰色的环仍留在纸上。当用茜试剂和氨气熏作第二次处理时，烘干后颜色加深。

（六）钛的鉴定

1．过氧化氢法

取2ml试液置于试管中，逐滴加入约 1ml 30%过氧化氢，同时振荡，如溶液呈现金黄色，再加10%氟化钾溶液，如黄色消失表示有钛离子存在。

2．草酸铵法

取数滴试液置于试管中，加1ml 1:1（容积比）盐酸、1ml饱和草酸铵和 0.5ml 乙醇，再加入3滴0.5%茜素磺酸铵溶液和 1 小粒锌，溶液如很快地呈现绿色表示有钛离子存在。

（七）硅的鉴定

详见本章第一节硅橡胶的鉴定部分。

（八）钡的鉴定

1．钡离子试液的制备

按表1-3-17中取部分常用无机填料灰分分离程序（二）溶液，用水稀释后，重新出现$BaSO_4\downarrow$，过滤，将沉淀移置于瓷坩埚中，烘干。然后按灰分：炭黑＝1：0.25的比例加入炭黑、并混合均匀，上面覆盖少量无水碳酸钠，用喷灯灼烧使之熔融，冷却，盐酸（容积比为1：5）浸取熔块，待不再产生气泡，加入少量水，制成含有钡离子的水溶液。

$$BaSO_4 + 2C \xlongequal{\triangle} BaS + 2CO_2\uparrow$$

$$BaS + Na_2CO_3 \xlongequal{\triangle} BaCO_3 + Na_2S$$

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S\uparrow$$

2．重铬酸钾法

取2ml上述试液置于试管中，加氢氧化铵至弱碱性，再用乙酸使之呈酸性，加入数滴$c(1/6K_2CrO_7)=0.25mol/L$重铬酸钾溶液，有黄色出现表明有钡离子存在。

Al^{3+}、Bi^{3+}、Ag^+以及其它重金属对此反应有干扰，可先加入硫化铵使之生成硫化物沉淀，Al^{3+}生成氢氧化铝沉淀，然后与钡离子分离，再进行鉴定。

3．玫瑰红酸钠法

在酸性试液内，玫瑰红酸钠与钡离子生成鲜红色沉淀。反应检出限量为0.25μg钡离子。此反应不受钙、锶等离子干扰。

试验方法：取1滴酸性试液点在干燥的滤纸上，其上加1滴玫瑰红酸钠，如出现鲜红色斑点，表示有钡离子存在。

（九）铅的鉴定

1．铬酸钾法

取2～3滴试液，置于白色点滴板上，加入1～2滴2%铬酸钾或重铬酸钾试剂，如产生黄色沉淀（$PbCrO_4$）表示有铅离子存在。

2．乙酸联苯胺法

取1～2ml试液，用氢氧化铵（容积比为1：1）中和至碱性，加入3～4滴过氧化氢，待片刻，再加入2～4滴0.1%乙酸联苯胺水溶液（0.1g联苯胺溶解于10ml冰醋酸中，然后用水稀释至100ml），如出现蓝色表示有铅离子存在。

三、无机元素的测定

（一）氧化锌、氧化镁和碳酸钙的测定

取剪碎试样2g（准确至0.0002g）在坩埚中灰化、灼烧（550～600℃）后移入250ml烧杯中，用50ml1mol/L乙酸分数次将坩埚中残余灰分洗下，在水浴上加热使氧化锌、氧化镁和碳酸钙全部溶解，用定量滤纸过滤，用蒸馏水洗数次残渣及杯壁，将滤液用水稀释至250ml。此溶液含灰分中呈氧化物状态的锌、镁和可溶性的钙。

1．碳酸钙的测定

用移液管吸取上述滤液25ml于三角瓶中，用蒸馏水稀释至50ml，用6mol/L氢氧化钾溶

液中和至碱性，加10ml10%氰化钾溶液以掩蔽锌，继续用氢氧化钾调节至pH为11～12，以紫脲酸铵为指示剂，用0.05mol/L的EDTA标准溶液滴定至红色变紫色为终点。碳酸钙含量按式（1-3-12）计算：

$$碳酸钙含量(\%)=\frac{c_B\times V_1\times 0.1005}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}12)$$

式中 V_1——EDTA标准溶液用量，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.1005——1ml1mol/L EDTA标准溶液相当于碳酸钙的克数。

2．氧化镁、氧化锌的测定

用移液管吸取25ml滤液，用蒸馏水稀释至50ml，加10ml氯化铵-氨氧化铵缓冲液（pH＝10），加10ml10%氰化钾溶液，以铬黑T（0.01g铬黑T加10g氯化钠研细混合均匀）为指示剂，用EDTA溶液滴定至红色变到天蓝色为滴定终点，消耗体积为V_2。在上述滴定终点的溶液中加入2～3ml甲醛试剂以解掩蔽，溶液立即返为红色，继续用EDTA溶液滴定到蓝色，消耗体积为V_3。氧化镁、氧化锌含量按式（1-3-13）和式（1-3-14）计算：

$$氧化镁含量(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.04008}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}13)$$

式中 V_2——EDTA标准溶液用量，ml；

V_1——测定碳酸钙时EDTA标准溶液用量，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

0.04008——1ml，1mol/dm³ EDTA 标准溶液相当氧化镁的克数；

G——试样质量，g。

$$氧化锌含量(\%)=\frac{V_3\cdot c_B\times 0.08138}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}14)$$

式中 V_3——EDTA标准溶液用量，ml；

c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

0.08138——1ml1mol/L EDTA标准溶液相当于氧化锌的克数；

G——试样质量，g。

（二）氧化铁、硫化锌和氧化铝的测定

试样灰分用盐酸溶解，溶液中含有氧化铁、硫化锌和氧化铝（包括钙、镁、锌）。控制pH为10所测得铁、锰、锌之总量，再以氟化铵从EDTA-Al络合物中提取铝，而被络合的EDTA被解释，从而可计算铝的含量。

试液制备方法：称取剪碎试样2g（准确至0.0002g）于坩埚中，先低温灰化，然后在600～700℃高温下灼烧30分钟。冷却后加10ml盐酸洗入250ml烧杯中，在水浴上加热并搅拌，使盐酸可溶部分充分溶解，用滤纸过滤，用蒸馏水充分洗涤，将滤液稀释至250ml容量瓶中，此溶液含有铁、铝 镁和锌等离子。

1．硫化锌的测定

用移液管取上述试液25ml，置于250ml三角烧瓶中，用蒸馏水稀释至50ml，加入20ml 20%三乙醇胺溶液、10ml氯化铵-氨氢化铵缓冲溶液（pH＝10）和10ml10%氰化钾溶液，以铬黑T为指示剂，用0.05mol/L EDTA标准溶液滴到终点不记毫升数，此部分为第一组

钙、镁含量。终点后加入2～3ml甲醛溶液以解蔽锌，继续用0.05mol/L EDTA标准溶液滴定，以红色变为蓝色为终点，消耗体积为V_4。硫化锌含量按式（1-3-15）计算：

$$硫化锌含量(\%)=\frac{c_B\cdot(V_4-V_3)\times 0.09744}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}15)$$

式中 c_B——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

V_3——测定氧化锌时消耗EDTA标准溶液体积，ml；

V_4——解蔽锌后，滴定消耗的EDTA体积，ml；

0.09744——1mol/L EDTA标准溶液1ml相当于硫化锌的克数；

G——试样质量，g。

2. 氧化铁和氧化铝的测定

用移液管吸取25ml试液于三角烧瓶中，用蒸馏水稀释至50ml，加入过量的EDTA溶液，煮沸1分钟，冷却后用氨水调节至中性，加入10ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液（pH＝5～6）。以二甲苯酚橙为指示剂，以已知浓度的锌溶液反滴定过量的EDTA，由黄色变为红色为终点，消耗体积为V_5，达终点后加入10ml10%氟化铵溶液，加热使之与铝形成络合物，而与铝结合的EDTA被解释，溶液由红色返回黄色，继续用已知浓度的锌溶液滴定到红色出现，消耗体积为V_6。同时作空白试验，消耗体积为V_7。氧化铝含量按式（1-3-16）计算：

$$氧化铝含量(\%)=\frac{V_6\cdot c_B\times 0.05098}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}16)$$

式中 V_6——锌标准溶液用量，ml；

c_B——锌标准溶液浓度，mol/L；

0.05098——1mol/L锌标准溶液1ml相当于三氧化二铝的克数；

G——试样质量，g。

氧化铁含量按式（1-3-17）计算：

$$氧化铁含量(\%)=\frac{c_B\cdot(V_7-V_5-V_6-K\cdot V_4)\times 0.07985}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}17)$$

式中 c_B——锌标准溶液的浓度，mol/L；

V_7——空白试验锌标准溶液用量，ml；

V_6——加入氟化铵后滴定解释之EDTA锌标准溶液用量，ml；

V_5——反滴定过量EDTA时锌标准溶液用量，ml；

V_4——测定硫化锌时EDTA标准溶液用量，ml；

K——浓度比值$\left(K=\frac{mol/L(EDTA)}{mol/L(ZnO)}\right)$；

G——试样质量，g。

（三）硫酸钡的测定

EDTA不能溶解一般的硫酸钡，但能在氨的存在下溶解“新生”的硫酸钡沉淀。可以用浓硫酸加热溶解硫酸钡，当水稀释时，硫酸钡又重新析出，这样“新生”的硫酸钡沉淀在氨存在的溶液中能被过量的EDTA所溶解，再用已知浓度的溶液反滴定过量EDTA，从而求得硫酸钡含量。

1. 试验方法

称取剪碎的试样2g（准确至0.0002g）于瓷坩埚中，先炭化然后在600～700℃灼烧30分

钟，冷却后于瓷坩埚中加10ml浓硫酸，加热至冒大量白烟，硫酸钡被溶解，冷却后用30%乙醇溶液稀释至200ml，于水浴中熟化沉淀，用慢速滤纸过滤，洗涤，直到滤液中无其它金属离子为止，然后用滤纸包好沉淀一同放入烧杯中，加入过量的EDTA溶液和5ml氨水，加热使沉淀全部溶解，以铬黑T为指示剂，用镁的标准溶液滴定过量EDTA，消耗体积为V_1。同时作一空白试验，消耗体积为V_2。

2. 计算

硫酸钡含量按式（1-3-18）计算：

$$硫酸钡含量(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.2334}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}18)$$

式中 V_1——滴定试样镁标准溶液用量，ml；

V_2——滴定空白镁标准溶液用量，ml；

c_B——镁标准溶液的浓度，mol/L；

0.2334——1mol/L镁标准溶液1ml相当于硫酸钡的克数；

G——试样质量，g。

（四）二氧化钛的测定

二氧化钛不能被稀酸或乙酸所溶解，当硫酸铵存在时，能为浓硫酸所溶解，但此时许多干扰离子（如Ca^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}等）也同时进入溶液。但可以用乳酸掩蔽钛，则可准确测定钛含量。

1. 试验方法

称取剪碎试样2g（准确至0.0002g）于瓷坩埚中，经小火炭化，然后于600～700℃下灼烧30分钟，冷却后加10ml浓硫酸和5g硫酸铵（可根据试样量适当增加），加热至冒大量白烟，出现黄烟时停止加热，冷却后用水稀释，用慢速滤纸过滤不溶物（一般属于硅酸盐类）。洗涤残渣至溶液不使过氧化氢变黄色为止。将滤液稀释至250ml容量瓶中，用移液管吸取25ml上述滤液于三角烧瓶中，加25ml蒸馏水、20ml乳酸溶液及过量的EDTA溶液，加3滴0.2%二甲苯酚橙指示剂。用氨水调至中性溶液呈紫色，加入10ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液，用已知0.05mol/dm³的锌标准溶液反滴定过量的EDTA标准溶液，到出现红色为终点，结果为锌、钙，镁所消耗的体积V_1。再用移液管吸取25ml试液于三角烧瓶中，加入5ml过氧化氢，煮沸1分钟，冷却后加入与上面等量的EDTA标准溶液，加入2～3滴0.2%二甲苯酚橙，用氨水调节溶液至紫色，再加入10ml乙酸-乙酸铵缓冲溶液（pH＝5～6），用0.05mol/L的锌标准溶液滴定过量的EDTA溶液，到出现红色为终点，消耗体积为V_2（Ti^{4+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}等的总量）。

2. 计算

二氧化钛含量按式（1-3-19）计算：

$$二氧化钛含量(\%)=\frac{(V_2-V_1)\cdot c_B\times 0.0799}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}19)$$

式中 V_1——钛被掩蔽后滴定其它金属离子锌标准溶液用量，ml；

V_2——滴定钛和其它金属离子锌标准溶液总用量，ml；

c_B——锌标准溶液的浓度，mol/L；

G——试样质量，g；

0.0799——1ml1mol/L锌标准溶液相当于二氧化钛的克数。

（五）二氧化硅的测定

陶土及其它硅酸盐主要含二氧化硅。二氧化硅一般不溶解于酸和碱，必须采用熔融法，然后使之溶解于盐酸中，用动物胶法进行测定。

称取试样2 g（准确至0.0002 g）在坩埚中进行灰化及灼烧，将其灰分用碳酸钠-碳酸钾（质量比为1:1）铺在铂坩埚中，移入800℃高温炉熔融至透明。取出冷却，将坩埚连盖放入250ml烧杯中，加50ml沸水浸渍熔块，用水冲洗并擦净坩埚及盖，加入20ml盐酸并不断搅拌，于水浴上蒸发至成湿块，加入30ml盐酸，煮沸10分钟，冷却至约70℃，加入10ml新配制的1%动物胶溶液，用玻璃棒微烈搅拌5分钟，于水浴中放置10分钟，取出烧杯，加30ml沸水，搅拌使盐类溶解，用中速定量滤纸过滤，用2%热盐酸洗数次，最后将沉淀全部移到滤纸上，再用热水洗至无氯离子（以硝酸银检查）。将沉淀和滤纸放于已知恒重的瓷坩埚中，烘干灰化，在800℃高温炉中灼烧40分钟，取出冷却，移入干燥器中，冷却至室温称量，至恒重。

二氧化硅含量按式（1-3-20）计算：

$$二氧化硅含量(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}20)$$

式中 G_1——坩埚质量，g；

G_2——坩埚质量和沉淀质量，g；

G——试样质量，g。

第七节 硫化橡胶中增塑剂（软化剂）的鉴定[1,4]

增塑剂在橡胶工艺上有较大的作用。它可改善胶料的塑性，减少混炼动力消耗，降低混炼胶的硬度，对压出或压延起润滑作用，能改善耐寒性能。有的增塑剂还能使橡胶增加耐臭氧性能，增加硫化活性等。

常用增塑剂如沥青、矿质橡胶、煤焦油、矿物油、凡士林、石蜡、松焦油和油膏等，这些物质大都没有特征基团。由于产地不同，组成也不完全相同，所以给定性工作带来了困难。过去很少有人研究过它们的成分，只是在物理常数方面有些记载。近几年来，国内有些单位曾采用化学物理方法和薄层层析试验，对一些增塑剂进行了鉴定。试验证明，这些方法可以达到分别鉴定的目的。

一、一般鉴定方法

（一）三氧化二铝柱上层析分离

称取3～5 g剪碎的试样，用滤纸包好，置于250 ml快速抽提器中，加50ml三氯甲烷-丙酮（容积比为1:1）混合液，在电热板或水浴上加热抽提8小时，将抽提液浓缩至干，然后进行分离。分离采用三氧化二铝层析柱，直径为1cm，高为50cm玻璃管，下端用棉花塞紧，从上倒入近35cm高的中性层析用三氧化二铝（要一次倒入，否则分离时出现断层，会影响分离效果及速度）。将装好的三氧化二铝的柱子在胶板上墩实。然后从上倒入2ml用苯溶解的浓缩试液，待试液浸入三氧化二铝后，从上再倒入约0.5cm高的三氧化二铝（这样可避免在以后加淋洗液时冲稀试样，以达到较好的分离效果）。在分离柱下端放好接收瓶盛接淋出液，从柱上端加苯淋洗。一般前10ml淋出液中含有酯类以外的其它增塑剂，可经浓缩后用化学法或薄层层析法进行鉴定。酯类增塑剂淋出顺序如下：1～10ml淋出液中含有59酸乙二醇酯；

10～15ml淋出液中主要含有癸二酸二丁酯；15～20ml淋出液中主要含有邻苯二甲酸二丁酯；20～25ml淋出液中主要为癸二酸二辛酯。磷酸三苯酯经分离后淋出很少。促进剂及防老剂淋出也很少。

（二）薄层层析法

1．三氧化二铝干板

使用三氧化二铝干板，分别用己烷-乙酸乙酯（容积比为85:15）、环己烷、乙醚-石油醚（容积比为1:4）和己烷作展开剂，用碘蒸气显色。各种增塑剂斑点的颜色及R_f值见表1-3-18。

2．硅胶G板

使用硅胶G板，分别用苯、二氯甲烷、乙醚-石油醚（容积比为1:4）、乙酸乙酯-异辛烷（容积比为1:5）作展开剂。用碘蒸汽、10%磷钼酸乙醇溶液、3%香草醛乙醇溶液、0.01%罗丹明B水溶液和0.1%2,6-二氯苯醌氯酰亚胺乙醇溶液作显色剂。各种增塑剂斑点的颜色及R_f值见表1-3-19。

表 1-3-18 三氧化二铝干板薄层层析增塑剂的R_f值

增塑剂	展开剂及R_f值			
	己烷	己烷:乙酸乙酯（容积比为85:15）	环己烷	乙醚:石油醚（容积比为1:4）
松焦油	0.85	0.94	0.88	1
石蜡	0.93	0.99	0.95	1 ①
古马隆（固态）	0.50	0.86	0.45	1
古马隆（液态）	0.69	0.88	0.69	1
高速机油	0.85	0.94	0.95	0.91
凡士林	0.94	0.97	0.96	1 ①
沥青	0.95	1	0.96	0.96
硬脂酸	—	—	—	—
松香	0.80	0.93	0.89	0.07
59酸乙二醇酯	0.31	0.75	0.31	0.62
	0.88		0.89	
邻苯二甲酸二丁酯	0.25	0.68	0.41	0.58
癸二酸二辛酯	0.33	0.74	0.42	0.66
癸二酸二丁酯	0.25	0.72	0.40	0.63
磷酸三苯酯	0.04	0.24	0.90	0.30
		0.40		

① 经碘熏后呈紫色，其它为黄棕色。

（三）溴化法和亚硫酸钠法

1．溴化法

取3～5滴试液于大试管中，加入10ml三氯甲烷、1ml冰醋酸和1ml10%溴的三氯甲烷溶液，不同的增塑剂将呈现不同的颜色，见表1-3-20。同时作已知试样对比试验。

2．亚硫酸钠法

取1ml试液，加5ml亚硫酸钠溶液，摇匀，观察溶液的颜色，进一步用紫外灯观察，区别不同的增塑剂，见表1-3-20。从表可以看出，液体古马隆、沥青与亚硫酸钠反应，溶液呈棕黑色，而固体古马隆、凡士林和松焦油分别呈现棕黄色、浅黄色和橙黄色。用紫外灯观察，液体古马隆呈现黑色；固体古马隆呈现杏黄色；凡士林呈现浅蓝绿色，中间为玫瑰红荧

表 1-3-19 硅胶G板薄层层析增塑剂的R_f值及显色

增塑剂	显色剂						展开剂及R_f值			
	碘	磷钼酸	香草醛	紫外光 254nm	罗丹明B 254nm 紫外光	2,6-二氯苯醌氯酰亚胺	苯	二氯甲烷	乙醚:石油醚 20:80	乙酸乙酯:异辛烷 16:85
松焦油	棕黄	灰蓝	蓝	浅蓝	—	砖红	0.99	0.97	0.98	0.98
石蜡	棕黄	灰蓝	紫	蓝(弱)	—	—	0.98	0.99	0.98	0.98
古马隆（固体）	棕黄	紫	紫（橙）	紫	—	橙黄	0.96	0.98	0.88	0.87
古马隆（液体）	棕黄	灰紫	上紫 下蓝灰	浅蓝	—	橙黄	0.93	0.99	0.96	0.91
凡士林	棕黄	灰蓝	—	紫	—	—	0.95	0.99	0.99	0.99
沥青	棕黄	灰蓝	灰紫	黄	—	褐	0.96	0.97	0.99	0.99
硬脂酸	黄棕	灰紫	—	—	—	—	0.18	0.33	0.29	0.44
松香	污绿	灰紫	灰黑	—	暗斑	紫	0.37	0.50	0.45	0.44
邻苯二甲酸二丁酯	黄棕	蓝白	—	—	暗斑	—	0.42	0.75	0.65	0.60
癸二酸二丁酯	黄棕	蓝白	—	—	橙	—	0.43	0.55	0.66	0.68
癸二酸二辛酯	黄棕	灰紫	—	—	橙	—	0.50	0.67	0.81	0.78
磷酸三苯酯	黄棕	上蓝白 下洋红	—	—	暗斑	天蓝(加热)	0.22	0.53	0.24	0.30

光；硬脂酸和石腊呈现紫色。

表 1-3-20 溴化法和亚硫酸钠法鉴定增塑剂

增塑剂名称	溴化法	亚硫酸钠法	
		溶液呈色	紫外灯下观察
空白	黄红色	白色乳液	—
古马隆（液体）	棕黑色	棕黑色	黑色
古马隆（固体）	大红色	棕黄色	杏黄色
69酸乙二醇酯	大红色	—	—
高速机油	大红色	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	大红色	—	—
癸二酸二辛酯	大红色	—	—
癸二酸二丁酯	大红色	—	—
凡士林	大红色	浅黄色	紫红透蓝绿荧光
松香	大红色	—	—
硬脂酸	大红色	—	紫红色
沥青	黑红色	棕黑色	—
石蜡	大红色	—	紫红色
松焦油	大红色	橙黄色	红色（上层为浅蓝荧光）

二、特性试验

（一）酯类增塑剂的鉴定

1. 酯类增塑剂共性试验

本试验基于酯能与羟胺作用形成羟肟酸，羟肟酸与三氯化铁在弱酸性溶液中形成紫红色；若有大量酯存在，则呈深红色。

试验方法如下。

取4～5滴经分离浓缩的试液于试管中，加1ml1mol/L盐酸羟胺水溶液，然后再加5mol/

L氢氧化钾的80%乙醇溶液，使混合液对pH试纸呈强碱性。将混合液加热至沸，然后冷却至室温。以盐酸（容积比为1:1）酸化，并逐渐加入30%的三氯化铁水溶液，若呈现紫红色，表示酯类存在。大量酯存在，加入三氯化铁呈现深红色，用水稀释一般能显紫红色。

2．薄层层析法鉴定酯类增塑剂

使用硅胶G板，用己烷-二氯甲烷（容积比为1:1）和苯-三氯甲烷（容积比为1:1）作展开剂，分别以10%磷钼酸和香草醛-硫酸-无水乙醇（7g:0.5ml:100ml）作显色剂。各种酯类增塑剂在硅胶G板上之斑点颜色及R_f值见表1-3-21。

表 1-3-21 薄层层析法鉴定酯类增塑剂

酯类增塑剂名称	己烷:二氯甲烷（容积比为1:1）		苯:三氯甲烷（容积比为1:1）	
	10% 磷钼酸		香草醛-硫酸-无水乙醇	
	R_f值	颜色	R_f值	颜色
癸二酸二辛酯	0.63	黑灰色带紫	0.75	白色
			0.85	蓝色
癸二酸二丁酯	0.44	黄白色	0.69	白色
邻苯二甲酸二丁酯	0.56	黄白，外边稍带蓝灰色	0.72	白色
59酸乙二醇酯	0.45	黄白色	0.81	蓝绿
			0.95	蓝色
磷酸三苯酯	0.39	金黄色	0.61	白色

3．邻苯二甲酸酯类鉴定（荧光黄试验）

取4～5滴试液于200ml烧杯中，加少许间苯二酚和2～3滴浓硫酸，放在160℃烘箱中加热1～2分钟。取出冷却后加水30ml，并加10%氨水使溶液呈碱性，然后用水稀释至150ml，如溶液呈现黄绿色荧光，说明有邻苯二甲酸二丁酯存在。在紫外灯下观察，则更明显。

（二）松香的鉴定

1．溴气法

取试液数滴于试管中，加1～2ml50%苯酚的四氯化碳溶液。取此溶液滴于白色点滴板上，在相近的点滴板凹穴上再滴入2滴50%溴的四氯化碳溶液，用表面皿将两个凹穴盖住，使挥发出的溴气通向试液的凹穴中，如呈现绿色，并迅速变成蓝色，然后再变成紫罗蓝色，表示有松香存在。

2．乙酸酐法

取1ml试液于试管中，加入1ml甲苯-乙酸酐（容积比为1:1）混合液，再加入1ml50%硫酸，摇动1分钟后静止分层，松香存在时下层出现砖红色，在紫外灯下呈紫红色（上层为土红色）。或者取数滴试液于白色滴板上，然后将点滴板放在100℃烘箱中烘干，取出后加2滴乙酸酐、2滴50%的硫酸，如出现红紫色，过1～2分钟后成红紫色带绿边，再过2～3分钟紫色消失，表示含有松香树脂。

（三）硬脂酸和石蜡的鉴定

含有硬脂酸和石蜡的硫化胶，经丙酮-三氯甲烷（容积比为1:1）混合液抽提并冷却后，在三角瓶底部和壁上均有白色蜡状物析出。硬脂酸能溶解在95%的乙醇中，而石蜡则不溶，以此可分离硬脂酸和石蜡。另外，石蜡的薄层试验经碘熏后呈现紫色。

第八节 硫化橡胶中溶剂抽出物的测定[1,4]

从橡胶制品中除去溶解于特定有机溶剂的非橡胶组分。

一、丙酮抽出物的测定

橡胶制品的丙酮抽出物中，含有游离硫、树脂、增塑剂、溶于丙酮的促进剂和防老剂，或是它们的分解产物，部分沥青、矿物油和油膏等。

本方法适用于天然橡胶、混炼胶、再生胶，或硫化的天然橡胶、异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶和丁苯橡胶制品。

1．试验方法

称取2g（准确至0.0002g）剪碎试样，用丙酮抽提过的滤纸包好，置于快速抽提器或索氏抽提器中，加入适量丙酮，在水浴上加热抽提，每次回流应保持2～3分钟，一般橡胶抽提8小时，硬质橡胶抽提48小时，抽提完毕，将底瓶连同抽出物在水浴上蒸干，并于70±5℃恒温箱中干燥1小时，取出冷却至室温，称至恒重。

2．计算

丙酮抽出物按式（1-3-21）计算：

$$丙酮提出物(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}21)$$

式中 G_2——底瓶和抽出物质量，g；

G_1——底瓶质量，g；

G——试样质量，g。

二、三氯甲烷抽出物的测定

三氯甲烷抽出物是将丙酮抽提后的试样再用三氯甲烷抽提。测定从硫化橡胶中抽出的物质含量，主要包括不被丙酮抽出的沥青、焦油、矿物油以及少量的橡胶烃。

本方法适用于硫化的天然橡胶、丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶和异戊二烯橡胶制品。

1．试验方法

将装有已被丙酮抽提的试样的抽提杯悬挂于已称量的含有50～70ml三氯甲烷的抽提器中，用三氯甲烷抽提4小时，其抽提速度与丙酮抽出物相同（如果橡胶制品总硫量与橡胶聚合物之比超过10%，需要抽提24小时），抽提完毕，将底瓶连同抽出物在水浴上蒸干，并于70±5℃恒温箱中干燥1小时，取出冷却至室温，称恒重。

2．计算

三氯甲烷抽出物按式（1-3-22）计算：

$$三氯甲烷抽出物(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}22)$$

式中 G_2——底瓶和抽出物质量，g；

G_1——底瓶质量，g；

G——试样质量，g。

三、乙醇氢氧化钾抽出物的测定

乙醇氢氧化钾溶液可将试样中不溶于丙酮和三氯甲烷的硫化油膏、氧化油等皂化。然后将抽出来的皂化物转变为脂肪酸，按重量法测定。本方法适用于天然橡胶、聚丁二烯橡胶、丁苯橡胶和异戊二烯橡胶中皂类、脂肪油、氧化油等含量测定。不适用于其它合成橡胶的分

析。

1．试验方法

称取2 g（准确至0.0002 g）试样，用丙酮-三氯甲烷（1:3）混合液抽提8小时。将试样于70℃烘干，然后置于200ml三角烧瓶中，加入50ml 1mol/L氢氧化钾乙醇溶液，装好回流冷凝器，在水浴上煮沸4小时（如试样为硬质橡胶，则煮沸时间应适当延长）。冷却后将溶液过滤于250ml的烧杯中，以50ml热乙醇分两次洗涤，再以75ml热水洗涤三次，滤液合并，在水浴上蒸干。残渣用75ml热水冲洗至分液漏斗中，冷却后用10%盐酸酸化至刚果红试纸呈蓝色，用25ml乙醚抽提数次，至醚层无色为止。将抽出液合并于分液漏斗中，以水洗净无机酸（以甲基橙为指示剂检查），将乙醚溶液过滤于预经称量的蒸发皿中，风干，然后置于100±5℃恒温箱中干燥至恒重。

2．计算

乙醇氢氧化钾抽出物按式（1-3-23）计算：

$$乙醇氢氧化钾抽出物(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}23)$$

式中 G_2——蒸发皿和抽出物质量，g；

G_1——蒸发皿质量，g；

G——试样质量，g。

四、丙酮抽出物中酸值的测定

1．试验方法

称取约10 g剪碎的试样，置于索氏抽提中（底瓶预先恒重），用丙酮抽提20小时。取出底瓶，于水浴上蒸发至干。残渣于70℃烘干，冷却后称重，加入50ml乙醇/苯（1:1）混合液于底瓶中，加热溶解抽出物，冷却后加入数滴酚酞指示剂，用0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液滴定至溶液呈玫瑰红色。滴定时应防止溶液吸收空气中的二氧化碳。

2．计算

丙酮抽出物酸值按式（1-3-24）计算：

$$丙酮抽出物酸值\ (KOHmg/g)=\frac{V\cdot c_B\times 56.1}{G} \qquad (1\text{-}3\text{-}24)$$

式中 V——氢氧化钾乙醇溶液用量，ml；

c_B——氢氧化钾乙醇标准溶液的浓度，mol/L；

56.1——氢氧化钾摩尔质量，g；

G——丙酮抽出物的质量，g。

五、丙酮抽出物中皂化值的测定

1．试验方法

往上述测定酸值后的溶液中加入适量的0.1mol/L氢氧化钾乙醇溶液，使先后加入的碱溶液总量等于30ml。装好回流冷凝管，在水浴上煮沸2小时，趁热以0.1mol/L盐酸溶液滴定至红色消失，并以同样条件用30ml 0.1mol/L氢氧化钾溶液作空白试验。如抽出物颜色很深，用酚酞作指示剂变色不明显时，可用碱性蓝6B作指示剂（将0.8 g碱性蓝6B溶于[illegible]%乙醇苯溶液中配得）。反[illegible]时，溶液颜色由红紫色变为紫色为终点。

2．计算

丙酮抽出物皂化值按式（1-3-25）计算：

$$丙酮抽出物皂化值(KOHmg/g)=\frac{(V-V_1)\cdot c_B\times 56.1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}25)$$

式中 V——空白试验盐酸标准溶液用量，ml；

V_1——滴定试样盐酸标准溶液用量，ml；

c_B——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

56.1——氢氧化钾的摩尔质量，g；

G——丙酮抽出物质量，g。

六、丙酮抽出物中未皂化物的测定

丙酮抽出物未皂化物是测定溶于丙酮的试样组分不能皂化的物质含量。

1．试验方法

在装有已知质量的丙酮抽出物底瓶中，加入50ml 1mol/L氢氧化钾乙醇溶液，装好冷凝管，在水浴上加热2小时，然后拿掉冷凝管，蒸发至干。残渣用100ml水洗入分液漏斗中以乙醚抽提至醚层无色为止。然后将乙醚抽出液合并，在分液漏斗中用水洗至中性。最后将乙醚液移入蒸发皿内，风干，置于100±5℃烘箱内，烘至恒重。

2．计算

$$丙酮抽出物中不皂化物(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}26)$$

式中 G_2——蒸发皿和不皂物质量，g；

G_1——蒸发皿质量，g；

G——试样质量，g。

七、抽出物中蜡状碳氢化合物的测定

蜡状碳氢化合物是指溶解于乙醇中的非皂化丙酮抽出物。当冷却至－5℃时，非皂化丙酮抽出物可与乙醇分离开。

1．试验方法

将上述不皂化物以50ml无水乙醇在水浴上加热溶解30分钟，置于食盐-冰冷却剂的冰浴中（温度为－5℃）1小时，然后过滤。漏斗周围放置冰-盐混合冷却剂，以保持温度不高于－5℃。用冷至－5℃以下的酒精冲洗沉淀（滤液和洗液保留，以作矿物油测定用），再以热三氯甲烷将沉淀溶解和洗涤，滤液收集于预经称量的100ml烧杯中，在水浴上蒸干，最后移入100±5℃烘箱中，烘至恒重。

2．计算

抽出物中蜡状碳氢化合物按式（1-3-27）计算：

$$蜡状碳氢化合物(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}27)$$

式中 G_2——烧杯和蜡状碳氢化合物质量，g；

G_1——烧杯质量，g；

G——试样质量，g。

八、抽出物中软化剂的测定

抽出物中软化剂是指丙酮抽出物中的饱和碳氢化合物，这种碳氢化合物在 -5℃ 能溶解于乙醇中，而且也能溶于四氯化碳中，对浓硫酸稳定。

1．试验方法

将上述测定蜡状物碳氢化合物之乙醇溶液在水浴上蒸干，以25ml四氯化碳溶解残渣。将溶液移入分液漏斗中，以浓硫酸抽提数次，直至硫酸层不再呈色为止。加入适量的乙醚和水，使乙醚-四氯化碳层在水层之上，弃去水层，并用水洗剩余之酸，最后将乙醚-四氯化碳层移入预经称量的小烧杯中，在水浴上蒸干，并吹入空气约10分钟，最后将烧杯移入100±5℃烘箱中，烘至恒重。

2．计算

抽出物中软化剂含量按式（1-3-28）计算，

$$\text{抽出物中软化剂}(\%)=\frac{G_2-G_1}{G}\times 100 \qquad (1\text{-}3\text{-}28)$$

式中 G_2——烧杯和软化剂质量，g；

G_1——烧杯质量，g；

G——试样质量，g。

第九节 硫化橡胶中树脂的鉴定[1,4]

随着橡胶工业的发展，为改善橡胶制品的某些性能，出现了橡胶与塑料并用产品，并得到广泛应用。因此，提出了如何鉴定橡胶中并用的塑料问题。只要寻求一种方法能使制品中的塑料与橡胶有效地分离，就可使塑料鉴定大大简化。常用的方法有两种：一是溶剂抽提法，即选择适当的溶剂浸泡或热回流抽提试样，对试样中的塑料作选择性溶解，以达到橡胶与塑料分离的目的；二是低温蒸解法，达到橡塑分离。下面介绍与橡胶并用的几种塑料之鉴定方法。对于其它塑料，则可根据在不同溶剂中的溶解度进行萃取分离，然后按塑料的系统鉴定法进行鉴定。

一、丁腈橡胶中聚氯乙烯的鉴定

1．样品处理

取剪碎试样于快速抽提器中，加入丙酮-三氯甲烷（容积比为1:1）混合液，在水浴上加热抽提4～8小时（至溶液无色），将抽提液弃去。再用二氯乙烷抽提4小时，抽提液于水浴上浓缩，浓缩液为鉴定聚氯乙烯用。

2．聚氯乙烯的鉴定

（1）薄层色谱法　使用硅胶G板，用己烷:二氯甲烷:甲苯（容积比为20:5:25）为展开剂，将浓缩液蒸发近干，然后移置于小玻璃试管中在酒精灯上加热裂解，其油珠再用三氯甲烷溶解后作薄层试验。展开后将薄层板置于碘蒸气中显色，R_f值近于1处呈黄色斑点，证明有聚氯乙烯存在。或取上述裂解油珠，使用己烷:二氯甲烷:甲苯（容积比为15:10:25）作展开剂，用2%二苯卡巴腙乙醇液显色，如R_f值为0.14处显紫色斑点，则证明有聚氯乙烯存在。试验证明，与丁腈橡胶并用的氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯醚橡胶在上述条件下均不被二氯乙烷抽出，从而可使聚氯乙烯与之区分。

（2）试纸试验　取数滴浓缩液于试管中，烘干后加热裂解，试管口盖以事先处理的试纸，如变蓝色说明含有氯。

试纸配制：取50ml 10%的亚铁氰化钾水溶液，加入25ml 8%的硝酸银水溶液，过滤并用水洗所产生的沉淀。沉淀溶于30ml的氨水中，将定性滤纸浸入此液中30分钟，取出烘干备用。

二、氯化聚醚的鉴定

1．样品制备

取2g剪碎试样于快速抽提器中，用丙酮:二氯甲烷（容积比为1:1）混合液在水浴上抽提4～8小时（至溶液无色），弃去抽提液。再用二甲苯抽提4小时，抽提液在水浴上浓缩，其浓缩液作为鉴定氯化聚醚试液。

2．氯化聚醚的鉴定

（1）薄层色谱法　取数滴浓缩液于试管中，烘干后在酒精灯上加热裂解，裂解产生的油球用三氯甲烷溶解，作薄层试验。用苯:三氯甲烷（容积比为1:1）作展开剂，展开后将薄层板用碘蒸气显色，若在R_f值近于1处显黄色斑点，则证明有氯化聚醚存在。

（2）试纸试验　取数滴浓缩液于试管中，烘干后加少许草酸，在酒精灯上加热。试管口处放置已被2,6-双氯醌氯酰亚胺饱和苯溶液浸过的试纸条，然后将纸条移入氨气中显色，含羟酸酯类的化合物（如聚碳酸、环氧树脂和酚醛树脂等）均出现蓝绿色；氯化聚醚能使试纸迅速变成金黄色，用氨显色后变为蓝绿色，然后转化为蓝黑色并冒白烟。

三、三元尼龙（548树脂）的鉴定

1．样品制备

取2g剪碎试样于皂化器中，用丙酮:三氯甲烷（容积比为1:1）混合液抽提4～8小时，将此抽提液在水浴上浓缩，其浓缩液作为鉴定三元尼龙的试液。

2．三元尼龙的鉴定

（1）薄层色谱法

a．硅胶G板　取浓缩液直接滴在硅胶G薄层板上，以甲醇作展开剂，用1%溴甲苯酚绿乙醇液显色，若R_f值等于0.93，斑点显金黄色，然后变为黄绿色；用碘蒸气显色，在R_f值等于0.95处显黄色，示有三元尼龙存在。

b．三氧化二铝干板　将几滴浓缩液滴入试管中，在水浴中浓缩近干，将试管在酒精灯上加热裂解，其裂解油珠用无水乙醇溶解，将此液用毛细管滴在三氧化二铝干板上，以三氯甲烷:氨水:无水乙醇（容积比为2:2:1）为展开剂，展开后在紫外灯下观察，在R_f值0.99处显黄绿荧光斑点，示说明有三元尼龙存在。

（2）其它方法　可按本章第十节中聚酰胺纤维鉴定方法进行鉴定。

四、聚砜类塑料的鉴别

1．样品制备

取2g剪碎试样于快速抽提器中，加入丙酮:三氯甲烷（容积比为1:1）混合液，在水浴上抽提4～8小时（至溶液无色），弃去抽提液。再用二甲基甲酰胺抽提4小时，抽提液在水浴上浓缩。浓缩液可用如下方法鉴别砜类塑料和聚芳砜。

2. 砜类塑料鉴定

取数滴浓缩液于试管中烘干，管口盖以氢氧化镍试纸（将滤纸浸入 $c[1/2Ni(OH)_2]=1mol/L$氢氧化镍溶液中，数分钟后取出用水冲洗，晾至近干即可），在酒精灯上加热试管，绿色试纸上出现黑色或灰色的圆斑点，表明有砜类塑料（聚砜、聚芳砜）存在，其它塑料均无此反应。

3. 聚芳砜鉴定

取浓缩液，使用三氧化二铝薄层干板，以氨饱和的三氯甲烷液作展开剂，用碘蒸气显色，若在R_f值0.91处显黄棕色斑点，证明有聚芳砜存在。或使用硅胶G薄层板，以丙酮:己烷（容积比为1:1）混合液为展开剂，同样用碘蒸气显色，聚芳砜在R_f值0.45处显黄棕色斑点，原点为橙红色，表示有聚芳砜存在。

五、聚乙烯的鉴定

1. 样品制备

取2g剪碎试样于快速抽提器中，用丙酮:三氯甲烷混合液抽提4～8小时，弃去抽提液。再用对二甲苯抽提，抽提液浓缩后作为聚乙烯鉴定试液。

2. 红外光谱法

聚乙烯是饱和碳氢化合物，没有特征官能团，因此用普通的化学方法鉴定比较困难。可采用红外光谱法鉴定。将上述浓缩液涂在氯化钠盐片上记录红外光谱，在波长3400nm和6800nm～7000nm附近有特征吸收。特别是在13700～14000nm有一个双叉峰的特征吸收，这是聚乙烯主要特征吸收，根据这些特征吸收，即可确定聚乙烯。

3. 燃烧试验

将试液溶剂烘干，取部分残留物在酒精灯上加热，吹灭点燃的残留物，其烟雾具有石蜡味，示为聚乙烯。

六、聚甲醛的鉴定

1. 样品制备

聚甲醛一般单独使用为多，有时也与橡胶并用。遇到这样的样品时，取2g剪碎试样，用丙酮抽提4～6小时（至溶液无色）。再用二甲基甲酰胺或二甲基亚砜抽提出聚甲醛塑料，将抽提液浓缩待测。

2. 聚甲醛的鉴定

（1）变色酸法　取少量浓缩上述试液于试管中烘干，加3～4ml 12mol/L硫酸，再加入少量变色酸，在酒精灯上加热，若产生紫色，表示有聚甲醛存在。其它塑料均无此反应。

（2）奈斯勒试纸法　取数滴上述浓缩液于试管中，加入2滴浓盐酸，烘干，再加入2滴1mol/L氢氧化钠。用酒精灯加热试管，管口盖以奈斯勒试纸，若试纸由橙黄变成黑灰色沉淀，则证明为甲醛。其它塑料仅显橙黄色。

奈斯勒试纸制备方法如下

称取3.5g碘化钾和1.3g二氯化汞溶解于70ml水中，然后加入30ml 4mol/L氢氧化钠溶液，必要时过滤，用滤纸浸取此液作成试纸。

七、酚醛树脂的鉴定

酚醛树脂有时作为硫化剂使用，有时作为特种配合剂，其鉴定方法详见本章第二节树脂

硫化剂的鉴定。

八、ABS树脂和聚碳酸酯的鉴定

ABS树脂是一种丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物，可用乙酸乙酯、己烷抽出；聚碳酸酯可用环己酮、二甲基甲酰胺抽出，抽出液浓缩后可用少量三氯甲烷溶解作薄层色谱试验，见表1-3-22；也可裂解后用三氯甲烷溶解裂解物作薄层色谱试验，见表1-3-23。

表 1-3-22 薄层色谱法鉴定ABS树脂和聚碳酸酯（Ⅰ）

展开剂 / 塑料名称	己烷		乙酸乙酯		乙酸乙酯:苯(容积比为1:1)	
	R_f值	碘熏	R_f值	碘熏	R_f值	碘熏
ABS树脂	0.67	浅黄	0.99	黄	0.98	
聚碳酸酯	—	—	0.00	粉红	0.98	黄（原点粉红）

表 1-3-23 薄层色谱法鉴定ABS树脂和聚碳酸（Ⅱ）

展开剂 / 塑料名称	苯:三氯甲烷（容积比为1:1）		苯:三氯甲烷(容积比为1:1)		苯:三氯甲烷(容积比为1:1)	
	R_f值	碘熏	R_f值	2-氯蒽氯酰亚胺	R_f值	2-氯蒽氯酰亚胺后用碘熏
ABS树脂	1,0.26,0.79	黄	1	浅橙	1	红
聚碳酸酯	0.84	黄	0.22	土红	0.27	蓝

第十节 硫化橡胶中纤维的鉴定[1,4]

目前用于橡胶工业的纤维主要有：棉、聚酰胺、聚酯、维尼纶、人造丝、玻璃丝等，也有为特殊用途而使用聚四氟乙烯、聚酰亚胺等纤维的。

分析橡胶制品中的纤维，首先需要把纤维与橡胶分离开。做为骨架与橡胶粘着的纤维，可先以有机溶剂进行浸泡，待橡胶溶胀后，采用机械剥离方法分出纤维，洗净干燥后进行各种鉴定。

鉴别纤维种类的方法很多，如燃烧法、溶解法、染色法、显微镜观察法、密度测定法、熔点或软化点法、薄层色谱法、红外光谱法等。有时仅用一种方法不能立刻确定纤维的类型，必须应用多种方法进行综合分析，在条件允许时，用已知试样在相同条件下做对照试验，才能得出正确结论。

一、纤维鉴定的一般方法

（一）燃烧特征试验

用镊子取少许经前处理后的纤维试样，在酒精灯上点燃，分别观察其接近火燃时，在火燃中及离开火燃时的状况、燃烧的难易程度、燃烧剩余物的形状、硬度、颜色、燃烧时放出气体的气味等。各种纤维的燃烧试验结果见表1-3-24。

（二）酸碱性试验

取少许纤维放入试管中，在酒精灯上加热，于试管口上置一块以水湿润过的pH试纸，观察pH试纸的颜色变化，从而判断其酸碱性。各种纤维受热分解时放出烟雾的酸碱性列于

表 1-3-24 纤维的燃烧特征

纤维名称	燃烧的难易程度	燃烧特征	灰烬	气味
聚酯纤①	中等，略困难，近火先收缩	根部蓝色，顶部黄色无延烧性，熔化滴落	玻璃状残渣脆而硬	特殊臭味
维尼纶	燃烧困难	有延烧性，黄色火焰，熔融时放出黑烟	浅灰色块状	乙烯味
聚酰胺	易燃烧	有延烧性，略膨胀，黑烟，黄色火焰，边缘呈蓝色，发响发亮	黑色玻璃珠状残渣	酚的香气
玻璃丝	不燃	遇火后能收缩成白色玻璃状态	—	—
棉纤维	易燃	很快连成一片	灰白粉末	烧纸味
聚氯乙烯②	燃烧困难	无延烧性，熔后软化，黄色火焰，根部绿色，喷洒浅绿色	黑脆块	苦臭味类似氯气味
粘胶纤维	易燃	遇火很快连成一片，并带响声	灰色细灰	无特殊气味似烧纸味
聚丙烯腈	易燃	有延烧性、黑烟，燃烧时有火花并冒黑泡，火焰根部蓝色	脆而黑的小球	特殊臭味
聚丙烯	不太易燃	遇火熔成小块，火焰顶部黄色，根部蓝色，无烟	几乎无灰	蜡味
聚酰亚胺	不燃	—	黑脆块	—
聚四氟乙烯	难燃	有自熄性，冒灰白烟	—	—
氯纶	难燃	遇火收缩，冒大量黑烟，有自熄性，黄白火花	黑色残渣	特殊臭味

① 含氮纤维：可将氢氧化铜和少量纤维放入试管中，在酒精灯上加热试管，在试管口上置一块以水湿润过的红色石蕊试纸，如果试纸变蓝，表示纤维中含有氮。

② 含氯纤维：将铜丝与纤维一起放在酒精灯的氧化焰中燃烧，若出现绿色火焰，表示纤维中含有氯。

表 1-3-25 纤维的酸碱性

性质	纤维名称
酸性	棉、粘胶、维尼纶、聚酯、聚氯乙烯
中性	聚乙烯、聚丙烯
碱性	羊毛、丝、聚酰胺、聚丙烯腈

表1-3-25。

（三）溶解试验

将纤维试样放入盛有20ml溶剂的小烧杯中，搅拌观察其溶解情况，必要时在电炉上加热。各种纤维在几种溶剂中的溶解情况见表1-3-26。通过在煮沸的冰醋酸中的溶解试验可鉴别出聚酰胺6和66，它们很快溶解，而其它纤维则不溶。聚丙烯腈纤维在5%的氢氧化钠溶液中煮沸时变成特征的红棕色。

（四）着色试验

将20 g碘溶于100ml饱和碘化钾溶液中。

取少许纤维浸渍在碘-碘化钾溶液中，30～60秒后取出，用水充分洗涤后观察其色泽。各种纤维的碘-碘化钾溶液着色试验结果见表1-3-27。

（五）密度、熔点或软化点的测定

纤维密度单位为g/cm³。可取适量纤维试样于天平上称其质量（g），然后将其浸在适当溶剂中，测定其排开液体的体积，计算其密度。

熔点或软化点的测定，可在甘油浴或硫酸浴中进行，或用差热分析、熔点测定仪等装置

表 1-3-26 纤维的溶解性能

纤维名称	70%硫酸	85%甲酸	丙酮	20%盐酸	5%氢氧化钠煮沸	冰醋酸煮沸	氧化铜氨液
聚酰胺6	溶解	溶解（快）	不溶	溶解	不溶	溶解（快）	不溶
聚酰胺66	溶解	溶解（快）	不溶	溶解	不溶	溶解（快）	不溶
维尼纶	溶解	部分溶解	不溶	溶解	不溶	不溶	不溶
聚酯	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
玻璃丝	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
棉	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解
聚氯乙烯	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
粘胶纤维	部分溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解
聚丙烯腈	部分溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
聚丙烯	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
聚酰亚胺	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
聚四氟乙烯	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
氯纶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
麻	不溶	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解

注：1. 表中溶剂浓度为体积百分比。
2. 没有“煮沸”字样的均为室温条件。

表 1-3-27 纤维着色试验结果

纤维名称	碘-碘化钾着色	纤维名称	碘-碘化钾着色
聚酰胺6	黑褐	氯纶	土黄
聚酰胺66	黑褐	聚丙烯腈	黑褐
维尼纶	淡蓝	聚丙烯	不染
聚酯	不染	聚酰亚胺	不染
玻璃丝	黄棕	聚四氟乙烯	不染
过氯乙烯	棕黑	棉	不染
粘胶纤维	黑青绿	麻	不染

进行测定。

根据纤维密度与熔点或软化点的不同可以鉴定纤维的类别。参见表1-3-28。

表 1-3-28 纤维的密度与熔点

纤维名称	密度，g/cm³	熔点，℃	纤维名称	密度，g/cm³	熔点，℃
聚酰胺6	1.14～1.15	215～226	聚丙烯	0.91	155～165
聚酰胺66	1.14～1.15	251～264	聚乙烯	0.92～0.96	118～132
维尼纶		220～225①	过氯乙烯	1.39	70（软化）
聚酯	1.38～1.39	248～256	聚酰亚胺		700以上（软化）
玻璃丝	2.56	800	聚四氟乙烯	2.30	320～326
聚氯乙烯	1.39～1.40	125②	棉	1.54～1.55	—
粘胶纤维	1.49～1.51	177～205分解	麻	1.50～1.52	—
聚丙烯腈	1.14～1.19	235			

① 收缩。
② 熔化分解。

（六）薄层层析试验

取少量纤维试样，装入一端封闭的玻璃管中，注入2ml盐酸（容积比为1:1），在喷灯上

将其另一端也封闭。置于120℃烘箱中溶解8小时，取出后打开玻璃管，将试液倒入一小烧杯或烧瓶中。烘干试液以除去游离盐酸，干固物用蒸馏水溶解作薄层层析试验。在硅胶G薄层板上点样，以乙醇-丙酮（容积比为5:2)混合液为展开剂，用0.2%溴甲苯酚绿显色，待溶剂挥发后将薄层板放入120℃烘箱中约30分钟，观察斑点颜色并测量R_f值。见表1-3-29。

表 1-3-29 几种纤维的薄层层析

纤维名称	R_f值	颜色
聚酰胺 6	0.96	蓝（隔夜变黄纹）
	0.77	蓝（隔夜变黄纹）
聚酰胺66	0.96	蓝（隔夜变蓝纹）
	0.65	蓝（隔夜变蓝纹）
棉	0.77	棕黄（有拖尾白斑）
粘胶纤维	0.77	棕黄（有拖尾白斑）
聚丙烯腈	0.82	蓝（笔尖形）

二、纤维的特性试验

（一）聚酰胺纤维品种的鉴别

1. 聚酰胺的溶解试验

试验方法详见本节的纤维溶解试验。其结果见表1-3-30。

表 1-3-30 各种聚酰胺的溶解性能

聚酰胺品种	70%硫酸	85%甲酸	丙酮	20%盐酸	50%氢氧化钠（煮沸）	冰醋酸（煮沸）
尼龙 6	溶解	溶解（快）	不溶	溶解	不溶	溶解（快）
尼龙 66	溶解	溶解（快）	不溶	溶解	不溶	溶解（快）
尼龙 69	溶解	溶解	不溶	溶解	不溶	溶解
尼龙810	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解
尼龙 11	溶解	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解
三元尼龙	溶解	溶解	不溶	溶解	不溶	溶解

2. 鉴别聚酰胺品种的简便方法

根据各种尼龙在一些多元醇中溶解温度的不同，予以鉴别。

取10ml乙二醇、丙二醇和丙三醇分别置于试管中，加入约0.1g尼龙试样，在油浴中迅速加热使试样溶解，然后冷却之，待纤维沉淀析出。将沉淀慢慢加热溶解，得到清液时的温度为尼龙的特性温度。尼龙的特性温度不因试样用量的多少而改变。不同品种尼龙在多元醇中的特性温度如表1-3-31所示。

表 1-3-31 尼龙在多元醇中的特性温度 单位：℃

溶剂	尼龙 6	尼龙66	尼龙 8	尼龙11	尼龙69	尼龙810	尼龙610	三元尼龙
乙二醇	136	153	149.5	—	132	152.5	156.5	78
丙二醇	129	153	133	148	112	140	139.5	80
丙三醇	170	153	—	—	—	—	—	—

注：乙二醇沸点为198℃；丙二醇沸点为189℃；丙三醇沸点为290℃。

3. 薄层层析法鉴别聚酰胺品种

试验方法见本节薄层层析法，其结果见表1-3-32。

表 1-3-32 薄层层析法鉴别聚酰胺品种

聚酰胺品种	R_f值	颜色	聚酰胺品种	R_f值	颜色
尼龙 6	0.96	蓝（隔夜变黄纹）	尼龙810	0.30	蓝
	0.77	蓝（隔夜变黄纹）	尼龙 11	0.63	红（原点蓝色）
尼龙 66	0.96	蓝（隔夜变蓝纹）	三元尼龙	0.63	黄
	0.65	蓝（隔夜变蓝纹）		0.32	蓝
尼龙 69	0.45	蓝			

4. 尼龙6与66的区分

（1）室温下尼龙 6 在15.3%盐酸中溶解，而尼龙66不溶。

（2）室温下尼龙 6 在33%硫酸中溶解，而尼龙66不溶。

（3）在80℃ 50%甲酸中尼龙6溶解，而尼龙66不溶。

（4）在煮沸下的80%乙酸溶液中尼龙 6 能直接溶解，而尼龙66收缩后才溶解。

（5）在二甲基甲酰胺中尼龙 6 溶解，而尼龙66不溶。

（6）在三氯乙醛的浓溶液（2ml水2.5 g 结晶）中尼龙6 能慢慢溶解，而尼龙66只膨胀却不能溶解。

（二）聚酯纤维的鉴定

聚酯纤维中因含有芳香族化合物，其环核上的支开链或闭链中含氧的芳香族化合物，在受干热时都产生挥发性酚类化合物。这些酚类化合物与2,6-二氯苯醌-4-氯酰亚胺试纸反应，产生蓝色。

试验方法：在一小试管中放入少许纤维试样，于试管上盖一小块浸过 2,6-二氯苯醌-4-氯酰亚胺饱和苯溶液的试纸，并将试管放在已加热至 150℃ 的甘油浴中，数分钟后将试纸置于氨气中，若试纸上出现蓝色斑点，证明为酯类纤维。

（三）尼龙6、聚酯和维尼纶的鉴别

采用薄层层析法，将纤维试样放在试管中，于酒精灯上加热，裂解后的液珠或管中残余物用三氯甲烷溶解，将溶液点在硅胶G板上，在苯中展开，分别用氧化汞-对二甲氨基苯甲醛和二氯化锡-对二甲氨基苯甲醛显色（显色剂的配制方法见第二篇第二章第三节的薄层层析法检出胶型部分）。此法可鉴别尼龙6、聚酯和维尼纶等纤维。见表1-3-33。

表 1-3-33 薄层层析法鉴别尼龙6、聚酯和维尼纶

纤维名称 \ 显色剂 \ 结果	氧化汞-对二甲氨基苯甲醛溶液		二氯化锡-对二甲氨基苯甲醛溶液	
	R_f 值	颜色	R_f 值	颜色
尼龙 6	0.18	紫	0.90	蓝
			0.68	粉红
			0.15	黄
聚酯	0.22	白	0.10	白（外棕环状）
	0.05	白		
维尼纶	0	粉红	0.04	蓝

（四）纤维的仪器分析方法

1. 气相色谱法

将纤维试样放入试管中，于酒精灯上加热，取其裂解的气体部分进行气相色谱分析。根据各种纤维的谱峰特征进行鉴别。图1-3-7给出尼龙6与聚酯纤维的谱峰特征。

气相色谱条件：

仪器	100型气相色谱仪
鉴定器	热导池
色谱柱	GDX-201
柱温	90℃
检测室温度	100℃
气化室温度	200℃
载气	氮气
载气流速	30ml/min

2. 其它仪器分析法

（1）红外光谱法　将纤维试样放入试管中，于酒精灯上加热，取裂解后凝聚在试管冷端的液体物质涂于NaCl或KBr盐片上，进行红外光谱分析。将所得红外光谱图与已知谱图对照。或将纤维试样以适当溶剂溶解后进行红外光谱分析。通过查阅标准谱图或同时用已知样对照方法进行纤维的定性。

图 1-3-7　尼龙6与聚酯纤维气相色谱图

（2）差热分析法　取数毫克剪碎的纤维试样进行差热分析，在静态空气气氛条件下，根据差热曲线吸热峰的温度显示为纤维的熔点这一特征可区分许多纤维。

第十一节　工艺过程中混炼胶分析[1,4]

在从生胶制成各种制品的一系列工艺过程中，有时因为偶然因素，会使混炼胶产生一些异常现象。这些因素有的是工艺操作不当；有的是配料错误。前者应从工艺条件检查原因，后者则应对胶料组成作部分或全面剖析，才能找出原因。

混炼胶通常只进行快速检验和物理机械性能测试，即可确定其质量状况。按一定的配方和工艺方法制得的混炼胶，其物理机械性能的测试结果基本上应在一定范围内。因此，在正常生产过程中，一般都不做混炼胶的化学分析，而只在必要时才对混炼胶的组分作剖析。但是这种剖析能定性地（有些需定量）找出胶料组成的变化，找出工艺异常现象的原因，所以它是一种不可缺少的检验手段。

由于橡胶制品配方的多样性和工艺异常现象的偶然性，混炼胶剖析一般根据工艺异常的特征有针对性地进行，而不作系统的全面分析。因为混炼胶同硫化胶有相似性，所以大部分硫化胶剖析方法均适用于混炼胶。因混炼胶未经硫化化学反应，所以各组份基本上没起化学变化，分析所遇到的问题将比硫化胶要简单一些。又因工艺异常现象的特点往往只涉及配料

的个别组份，不必进行全面分析，所以可根据具体问题确定分析项目。

一、分析项目的确定

根据经验，生产中出现的工艺异常现象可能有：混炼胶错号；胶料不硫化、欠硫或焦烧；混炼胶或硫化胶产生喷霜；胶料耐低温或抗介质性能异常等。根据具体问题特点，分别确定一个或几个分析项目，即可确定产生的原因。

1．混炼胶错号或无号分析

由于生产管理不善，混炼胶在保管存放，发放中有时发生错号或无胶号现象。在用简单的快速方法或物理检验不能确切判定胶号时，需作化学分析。分析项目主要根据错号的配方特点确定。例如怀疑错号胶料的配方特点是两种不同类型的生胶，则作胶型分析即可确定；如硫化体系不同，则只需作硫化体系的定性分析；如果配料基本相同，但其中某一配合剂用量有明显区别，则应定量测定这一组分，进行验证。总之，解决这类问题无统一的方法，需视具体情况确定。

2．胶料不硫化或欠硫和焦烧分析

在正常生产过程中，按规定的硫化工艺硫化，便能获得合格橡胶产品。发生不硫化或欠硫和焦烧现象的原因，除核查材料质量影响外，主要考虑是否因交联系统配合剂的错配、漏配和少配引起。因此，首先应重点对硫化剂，促进剂作定性或定量分析，进行核查，其次可视情况对活性剂进行定性核查；在过氧化物交联系统中，酸性配合剂能消耗过氧化物，必要时应检查酸碱性。

3．混炼胶或硫化胶的喷霜分析

喷霜主要是配合剂在橡胶中互溶性不好，以致引起过饱和所致。通常象硫黄、防老剂D、石蜡和硬脂酸等溶解度小的配合剂易于喷出。引起喷霜的其它原因还有：室温过低；某些合成橡胶如丁腈橡胶所选用的增塑剂不当或过量。需作喷出物分析时，对喷出物有针对性地进行定性分析。

4．胶料低温性能异常分析

引起胶料低温性能异常的原因，在排除低温性能测试方法的影响外，主要是胶种的错用和增塑剂的错配。因此，可首先进行胶种和增塑剂的定性分析，必要时再作增塑剂的定量分析。

5．抗介质性能异常分析

每一固定配方在原材料质量不变的情况下，其胶料的抗介质性能基本上应是稳定的。胶料的抗介质性能主要决定于胶种、填料和增塑剂等。某些特殊配合剂对某些介质也有一定影响，例如，抗油介质性能，主要决定于胶种、增塑剂品种、用量及填料用量；抗酸碱性能，主要决定于胶种和填料的品种和配合是否正确。因此，当遇到抗介质性能异常时，主要应当考虑作胶型、填料和增塑剂的定性分析，必要时再作增塑剂和填料的定量分析。

二、分析程序和方法

混炼胶分析项目与硫化胶基本相同。因此，绝大部分硫化胶的分析方法均适应于混炼胶。

由于工艺分析多在产生工艺异常现象时才进行，所以一般根据异常现象的特点有针对性地作一、二个试验即可确定。有些则应根据问题特点，还要作定量分析。

根据配方特点，混炼胶的分析项目一般可分为三大类，即胶型、有机配合剂和无机填料等。

1. 胶型分析

取2～3 g混炼胶试样，剪碎后用适当溶剂（丙酮、乙醇、三氯甲烷）在快速抽提器（见图1-3-8）内抽提至无色为止。保留抽提液，以进行有机配合剂定性分析用。经抽提过的胶料，按硫化胶胶型鉴定分析方法进行分析，即可确定胶型（详见本章第一节）。

2. 有机配合剂分析（包括交联剂、促进剂、防老剂和增塑剂等）

（1）定性分析　将胶型分析的有机溶剂抽提液适当浓缩后，即为试液。各类配合剂的鉴定方法，可按硫化胶分析中各类配合剂分析方法如薄层色谱法或点滴呈色法（详见本章第二、三、四、七节）

（2）定量分析

a．游离硫含量测定　可参照本篇第一章游离硫含量测定。

b．防老剂含量测定　详见本章第四节。

c．促进剂含量测定　此处仅介绍用光电比色法测定促进剂D（二苯胍）含量方法如下。

图 1-3-8　快速抽提器

① 标准曲线绘制　准确称取0.15 g（准确至0.0002 g）促进剂D，置于100ml容量瓶中，用苯溶解并稀释至刻度。吸取1、2、3、4、5ml溶液分别移入15ml的5个容量瓶中，然后加入0.75ml的油酸钴苯溶液作显色剂，并用苯稀释至刻度。用光电比色计测其光密度，进行比色，横座标为促进剂D浓度c(g)，纵座标为光密度E，即可绘制成促进剂D标准曲线。

② 油酸钴苯溶液制备　称取1.5 g油酸钴在研钵中研细，溶于80℃50ml水中，然后加入10%氯化钴溶液，在不断搅拌下加热到80～90℃，数分钟后过滤，并用水洗涤数次，置于70℃烘箱内干燥两小时，取出干燥物，粉碎后溶于30ml苯中即成。油酸钴苯溶液呈樱红色，在颜色未改变之前一直适用。

③ 测定方法　将10 g剪碎混炼胶试样置于皂化器中，用100ml乙醇抽提2小时，将抽提物移入烧杯中，再用100ml乙醇重复抽提1小时，将两次抽出物合并于烧杯中。皂化器底瓶再用10ml乙醇冲洗一次合并于上述抽提液中。在水浴上蒸除乙醇，加10ml乙醚和20ml 0.5mol/L盐酸于抽提物中。然后移入分液漏斗中，振动后使酸层分离。再重复用分液漏斗抽提分离，将酸性抽出物合并，并加入数滴酚酞和0.5mol/L的氢氧化钠，使成碱性反应为止。碱性溶液移入分液漏斗中，用30ml苯分别处理三次，将苯抽出物移入100ml容量瓶内，加苯稀释至刻度。然后吸取1、2、3、4、5ml溶液分别移入15ml的5个容量瓶中，再加入0.75ml油酸钴苯溶液作显色剂，并用苯稀释至刻度。在暗处放置10分钟后，用光电比色计测其光密度，同时作一空白试验。根据标准曲线即可求出促进剂D的含量。

3. 无机填料分析

可将混炼胶试样灼烧成灰分，然后按硫化胶无机填料鉴定方法测定（详见本章第六节）。

如果要求不改变填料的化合物结构，则可将混炼胶用汽油或苯溶解，然后过滤，洗涤、烘干，称重并计算含量。沉淀物可用化学方法鉴定(CO_3^{2-}、SO_4^{2-})或硅酸盐。

4. 喷霜分析

用刀片将喷霜物从混炼胶上刮下来后用少量溶剂溶解。按喷霜物的结晶形状或颜色估计可能是哪一种物质。然后取此溶液用呈色试验或薄层色谱法与已知标准物进行平行试验即可确定喷霜物。

主要参考文献

〔1〕 Wake, W. C., Tipd, B. K., Loadman, M. J. R., Analysis of Rubber and Rubber-Like Polymer, Third Edition, Appied Science Publishers, 1983.

〔2〕 Burchfield, H. P., Rubber Chemistry and Technology, 7, 4, 968(1944).

〔3〕 Burchfield, H. P., Rubber Chemistry and Technology, 19, 3, 832(1949).

〔4〕 ASTM D 297—81.

〔5〕 裘建民、夏淑菊、李旻敬，橡胶工业，1，30(1985)。

〔6〕 Kreiner, J. G., Warner, W. C., J. Chromatog. 44, 315(1969).

〔7〕 Kreiner, J. G., R. C. T., 44, 2, 381(1971).

第二篇 仪器分析

近年来，仪器分析在橡胶工业中得到了日益广泛的应用。这首先应归功于分析仪器的发展。由于分析仪器连续化、自动化日臻完善，使得分析过程更简单、更快速，分离技术的发展扩大了可以使用仪器分析的领域；不同仪器的联机使用是近年来仪器分析发展的重要成果，使得分离和检测这两个环节得到了更好的结合，从而提高了分析结果的精确度和准确度。最主要的是分析仪器都加配了电子计算机，可以更快速、更准确的得到实验结果。所有这一切发展都不断推动了橡胶工业科学技术的发展。当前，仪器分析不仅在研究室中作为科研手段，而且已进入了生产过程的检测控制环节。

第一章 光谱分析

第一节 红外光谱法[1~8]

红外光谱法是研究物质结构的方法之一。在橡胶工业中，包括橡胶的定性、定量、结构分析，硫化胶的组成剖析及橡胶的硫化、老化机理研究等，红外光谱法都得到了广泛地应用。目前红外光谱法已成为科研、生产控制中重要测试方法之一。本章将对红外光谱法的基本原理、红外光谱仪的构造、红外测试技术、及在橡胶工业中应用情况作简单介绍。

一、基本知识

各种化合物的分子，是由原子以一定的化学键组成的。分子中的键有二种基本振动，即伸缩振动和变角振动。各键的振动频率不仅与这些键本身有关，也受到整个分子的影响。一定频率的红外线透过分子时，就被分子中相同振动频率的键所吸收。如果分子中没有相同振动频率的键，红外线就不被吸收。所以当连续改变频率的红外线照射样品，则红外线被吸收的情况在有些区域较弱，而在有些区域则较强。结果可得到红外线被样品吸收情况的红外光谱图。常见红外吸收光谱图如图2-1-1所示。

图 2-1-1 聚苯乙烯红外光谱图

谱图横座标可用波长(λ，μm)表示，也可用波数($\tilde{\nu}$，cm^{-1})表示，波长和波数二者关系如式(2-1-1)所示。

$$\tilde{\nu}=\frac{10^4}{\lambda} \qquad (2\text{-}1\text{-}1)$$

例如红外光波长5μm相当于波数2000cm^{-1}。

谱图纵座标用透过率（%）表示，指示辐射透过物质的百分率。图2-1-1表示聚苯乙烯在红外辐射区域4000～600cm^{-1}间吸收情况。

习惯上将红外区按波长分为三个区域：

近红外区　0.75～2.5μm(13330～4000cm^{-1})

中红外区　2.5～15.4μm(4000～650cm^{-1})

远红外区　15.4～100.0μm(650～10cm^{-1})

近红外区只有X—H或多键振动的倍频和合频出现在该区，其应用有限，仅在研究含氢原子的官能团如O—H，N—H和C—H的化合物，特别是醇、酚、胺和碳氢化合物上，以及研究末端亚甲基、环氧基和顺反双键等比较重要。

远红外区是研究重原子化学键的伸缩振动和弯曲振动的基频区域，如C—X键的伸缩振动频率在650～450cm^{-1}，弯曲振动频率为350～250cm^{-1}，均是强峰。另外大部分金属有机键的振动频率多出现在此区域。

一般红外光谱多指中红外区光谱，因中红外区是红外光谱中应用最早和最广的一个区。该区域光谱与分子结构有密切关系，对该区域所反映出分子结构和吸收值之间关系研究最多，对其吸收数据的收集、整理和归纳已相当完善。并将能代表某基团存在并有较强吸收峰，称特征吸收峰，常见基团特征吸收见表附录1所示。人们可借助红外光谱推断出未知物的结构来。在研究一张红外光谱图所提供的信息时，首先对4000～1300cm^{-1}间特征频率区进行研究，因该区反映化合物中各个键的伸缩和弯曲振动的吸收值有明显对应关系，对鉴别化合物结构类型有很大帮助。在1300～650cm^{-1}区间的吸收，多反映整个分子中多个原子键间的复杂振动，可提供官能团之间相互影响信息，人们将此区域称为“指纹区”，此区域是鉴定各种化合物结构最有用区域。

二、红外光谱仪及操作技术

（一）红外光谱仪[4]

目前普遍应用的红外光谱仪，多为色散型红外光谱仪。虽有简易型和精密型之分，但仪器的基本结构均由以下几部分组成。如图2-1-2所示。

图 2-1-2　色散型双光束红外光谱仪结构示意图

图中光学部分包括：光源、单包器；电学部分包括：检测器、电子放大器；机械部分包括：狭缝凸轮、波长凸轮、记录和打印装置等。

按仪器工作范围，不同区域仪器所需不同的部件可见表2-1-1。

有关电子放大器部分和扫描记录传动部分，随不同仪器在型式上有所不同。

（二）样品制备方法

红外光谱图是红外光谱法进行物质结构研

表 2-1-1 红外分光仪主要部件

	红外光波谱区		
	近红外区	中红外区	远红外区
波长，μm	0.75～2.5	2.5～15.4	15～1000
波数，cm^{-1}	13330～4000	4000～650	650～10
光源	钨丝灯	硅碳棒、镍铬丝圈、能斯特灯	高压汞弧灯
单色器	1或2个石英棱镜，或棱镜光栅双单色器	棱镜或2至4个光栅和1个前置棱镜或红外滤波器	双光束光栅
检测器	硫化铅光导管	热电偶、测热辐射计、高莱探测器	热电检测器、高莱探测器

究和测定的依据。所获得的红外光谱图的质量，与仪器性能和对仪器正确操作有关，也与对样品的制备方法有关。忽视某一方面，都难达到红外测试的预期效果。红外测试中样品制备的原则是，据所测样品状态和性质，选择一种既能透过红外辐射，又不改变所测样品性质的制样方法。使所测得的红外光谱中最强吸收峰的透过率处在0～20%之间。下面介绍常用的几种制样方法。

1. 固体样品

（1）溴化钾压片法　此法将样品和溴化钾共同研磨混匀后，压成薄片进行红外测定。此种制样方法适用于粉状或能研磨成粉状的固体样品。通常将1～5mg样品和0.2～1g溴化钾粉末在玛瑙研钵中研匀后压制而成。所用溴化钾要充分干燥，否则不但有水分吸收干扰，也影响谱图质量。

（2）油糊法　把样品的细粉末悬浮在具有较大粘度和较高折射率的糊剂中进行测定。常用的糊剂有石蜡油、六氯丁二烯、全氟煤油和含氯氟烃脂。因所采用的糊剂的折射率和样品折射率相近，从而可减少样品散射光强度。一般常用石蜡油作糊剂，当研究样品C—H键的吸收情况时，需采用除石蜡油以外的糊剂。

此法具体操作步骤是：把干燥样品先置于玛瑙研钵中研细后，再加几滴糊剂继续研成均匀糊状，取部分糊状物置于有间隔片的二窗片间，压成均匀薄层即可测定。样品薄层厚度通过调节隔片进行。此法一般适用定性分析，尤其对检测含有—OH、—N—H的样品比用溴化钾压片法有效。对在研磨中易分解的样品不适用此法；因此法薄层厚度和样品粒子对入射光的散射不易控制，不容易取得理想的定量数据，所以一般不用于定量测定。

（3）熔融薄膜法　对某些易于加热熔融的样品，如沥青、蜡、热熔树脂等，都可使用此法，其操作方便简单。把样品置于窗片上加热熔化后涂成薄膜。对加热后只软化一类样品，如热塑性树脂、聚氨酯和聚酰胺制品等，可用二窗片趁热软化时夹成薄膜。

（4）溶解制膜法　对某些不热熔不软化的高聚物样品，可制成溶液，涂在窗片上待溶剂挥发后，在窗片上形成薄膜。如各种橡胶、树脂和塑料可采用此法制样。常用溶剂见表2-1-2。所用溶剂应具有对样品溶解度大、沸点低、易从样品膜上脱附以及和样品不起化学作用。但有时聚合物与溶剂间产生溶剂化作用，使溶剂残留部分难以排除。如从聚氯乙烯中除去四氢呋喃，从聚苯乙烯中除去苯等都较难，给测定结果造成干扰。如发生此情况可采用低沸点溶剂（如甲醇、乙醚等）作萃取剂，从聚合物薄膜中把残留的溶剂萃取掉。有时也可采取真空干燥，或改用其它溶剂也能得到预期效果。此种方法最适用于高聚物样品测试，仔细操作可获得到均匀的薄膜，此法有时用于定量测定。不足之处是适当溶剂的选择和操作比较麻烦些。

表 2-1-2 高聚物制膜常用溶剂

高聚物样品名称	溶　剂
天然橡胶、丁苯橡胶、丁钠橡胶、丁基橡胶、丁吡橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶、聚异丁烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、氯化磷腈橡胶、氯化丁基橡胶、氯化聚氯乙烯、乙丙橡胶、氯醚橡胶、聚硫橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氟硅橡胶、腈硅橡胶等	苯、氯仿、二硫化碳、四氯化碳
聚丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、氯化磷腈橡胶	丙酮、丁酮
聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛	水、乙醇、丙酮
乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚苯、醋酸纤维素、聚苯硫醚、聚酯、聚丙烯酸酯	苯、氯仿、乙酸乙酯
氨树脂、醇酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂	丙酮、环己酮
聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚甲醛	甲酸、苯酚
聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、(含卤聚烯烃)、氯化聚醚、聚氨酯、聚丙烯腈	四氢呋喃、环己酮、二甲基甲酰胺
聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸酯、氯化聚醚、聚苯并咪唑、聚苯均四亚酰胺、聚砜、聚苯吡嗪唑	二甲苯、四氢萘邻二氯苯、硫酸

（5）热解法　热解法是将试样热解后取其产物进行红外测定的一种方法。此法适用不溶聚合物和难以粉碎的样品，如硫化橡胶、塑料和热固性树脂一类样品。其方法是将样品置于玻璃试管中，在加热情况下使样品热解，直到在管壁上形成足够量的热解液，取其热解液涂于盐片上进行红外测定。在橡胶工业中，此法是鉴定橡胶制品胶种时常用的一种制样方法。但因此法在对样品热解过程中，改变了样品原来结构，所以此法一般不适于制备研究物质结构一类样品。在操作过程中热解温度、加热时间、收集热解产物的方法、样品内配合剂分离程度都直接影响测定结果，在应用此法对结构相似的高聚物，对并用组分中较少组分及对含卤素高聚物的鉴定过程中，控制操作条件不同对所得结果有直接影响。所以，此法既是一种简便方法，也是一种灵活的操作方法，要求操作者根据所测样品情况，采用具体的操作条件，如控制热解温度，热解法和溶液制膜法结合收集热解后产物方法等，都可使热解产物能反映原始样品的真实结果，达到检测目的。正因此法在解决难以采用制膜法制样的高聚物检定中，方法简便、经济、快速，至今仍是橡胶样品测定中主要制样方法之一。

（6）衰减全反射法　这是测定物质表面反射光谱的方法。红外辐射光进入棱镜，在试样表面和棱镜内，经多次全反射，样品吸收了其中特有频率的红外辐射光，在反射光谱中就出现了光强度的相应变化，所得到的即为衰减全反射光谱（简称ATR）。

此种方法适用一般难以制样的物质，如硫化胶、热固性树脂及涂层和催化剂表面吸附物的测定。所需各种规格全反射用附件已定型商品化，可据红外光谱仪选取适当型号的附件，使用操作也很简单方便，只要使所测样品与反射界面有最佳接触，反射表面与样品表面必须保持清洁，选摘最佳入射角后便可获得到一张“ATR”谱图。由于反射后能量损失很大，约达50%。所以测定时必须在参比光路上置入光衰减器以作补偿之用。

2．液体样品和气体样品的测试

（1）液体试样　液体试样通常可依据样品性质、状态来确定具体办法。如样品沸点高粘度大时，可以直接在盐片上涂层液膜后测红外吸收。如果所测样品沸点低、粘度又小，或其化学性质不稳定，则需用中间有隔片的二盐片夹成液膜，如果要求定量测定就需在液体池

内进行。

（2）气体试样　气体试样一般都需在仪器配备的气体池内进行测定。气体池结构比较简单，关键要求其加工尺寸要精细。一般池体为直径40mm、长为100mm的柱体，二端装有能透过红外光窗材，另外配有气体样品进出口活门。这种红外测试用液体和气体池已都定型商品化，可随红外光谱仪一起选购。至于特殊测试所用的气体池可据需要，选用池长为1m、10m甚至40m的气体池。

在使用液体或气体池时，一定要注意样品含水程度，如果遇无法排除水分的样品，就需选用耐水分窗材的池子，如选用KRS-5或KRS-6为窗的池子，否则易损坏池体。目前红外测试中所需液体和气体池见表2-1-3所示。测试液体样品在红外定量测定中经常遇到，对于

表 2-1-3　红外用液体和气体池规格

池体窗口材料	透过区，μm	室温下溶解度 g/100g水	液体池厚度，mm		气体池厚度，mm
KRS-5			0.025	0.05	
TlBr 42%　TlI 58%	0.5 ～40	0.05	0.1	0.2	
KRS-6			0.025	0.05	
TlBr 40%　TlCl60%	0.21～30	0.32	0.1	0.2	
NaCl			0.025	0.05	50　100
	0.20～22	35.7(0℃)	0.1	0.2	
KBr	0.20～33	54	0.025	0.05	50　100
			0.1		

一些吸收很强的液体，当用调整厚度的方法仍然得不到满意结果时，就需把样品配成低浓度的溶液；有时样品量很少，以至灌不满池体时也需把样品配成溶液，以便充满池体；有时对某些固体或气体样品采用溶液的形式来进行测定，因溶液法比较方便，浓度和光体长度好控制。当采用溶液法时所用的溶剂要仔细选择，其原则是要求溶剂对样品溶解度大，同样品不发生较大的溶剂效应，对窗体材料无腐蚀作用外，更主要是溶剂红外吸收对样品红外吸收无影响。一般选择分子结构简单，极性小的溶剂。常用的溶剂和其对红外光透过情况如图2-1-3所示。

其中以二硫化碳、四氯化碳等为红外测试所常用。由图中可看到，在中红外区所有溶剂都有不同程度吸收区域，所以有时为获得样品在中红外区的吸收，需采用几种溶剂配制溶液分段进行测试。

溶液法所用的液体池，除表2-1-3中所示密封固定尺寸规格外，还有可变的称可调光程池，这种池最适用定量测试。此外还有供特殊用途的微量池，可测0.6～0.1ml的液体样品，以及用于测定处于高温和低温状态下样品的各种特殊池。

以上是红外测试中常用的样品制备方法，有关特殊测试中所采用的方法可参阅有关文章。应看到，在实际工作中应用这些制样方法时是较灵活的，尤其在对未知样品测定中，有时需几种方法同时使用。比如鉴定某一聚合物样品，可采用热熔制膜法、热解法、制膜法等方法，这样即可解决样品制备，也可使不同方法所测结果得以验证。

（三）标准谱图集

标准红外光谱图是指纯化合物的红外光谱。在红外光谱定性分析中，无论是已知物的验

证，还是未知物的鉴定，最后都需利用标准红外光谱图进行对照验证，它是红外光谱分析工

图 2-1-3 部分溶剂的透射特性

作者不可缺少的工具。所以一般红外光谱实验室起码要备有一套标准谱图集。常见的红外标准光谱集有以下六种。

1. “萨特勒”标准红外光谱集

“萨特勒”标准红外光谱集是当前国内应用最多的一套标准光谱集。它是由美国费城Sadtler研究室编制的，是目前收集红外光谱最多的一套光谱。该套光谱分标准光谱、商业光谱及其它红外光谱三大类。其中标准光谱又分棱镜光谱和光栅光谱，其区分是谱图号后标P为棱镜光谱。标K为光栅光谱。现在逐年增补的红外标准图以光栅为主已近6万张。为方便使用者，编制了四种索引：①化合物名称索引（按英文名称的字母顺序排列）；②分子式索

引（按组成分子的碳、氢和其它元素的原子个数顺序排列）；③化学分类索引（按分子中出现的官能团来编排）；④光谱谱线索引。这四种索引适用只有样品谱图，但对分析者来讲，其组成为未知的样品。但不是新化合物在标准谱图中已有收集。此索引是把谱图集中，所有光谱按其最强峰的波长顺序进行排列，逐个注出图中所有透过率小于60%的峰位置，使用时对未知红外谱图与标准谱图查对吸收峰位置就可定出未知谱图的结构来。

商业红外光谱，主要是工业产品的光谱，按产品类别分成，由农业化学品直到胶粘剂与封闭层33个大类。

其它专用红外光谱指包括生物化学光谱、甾体化合物光谱、高分辨红外光谱。

2. D. M. S. 穿孔卡片

此套卡片是由英国和联邦德国联合编制，以卡片形式出现的标准谱图集，有文献卡片和光谱卡片。文献卡片内容包括了光谱学与分子结构有关理论，分光器、检测器及其附件研究，与红外分析有关文献等；光谱卡片以粉红色示为有机物、以浅蓝色为无机物。在卡片正面标明物质名称、来源、物理化学常数等，指出谱图测试方法和仪器型号；卡片背面示出光谱图及主要谱带频率和强度。

3. API红外光谱

该光谱资料是美国石油研究院(American petroleum Institute)编制，主要是石油产品的红外标准图。还有少量卤代烷、硫杂烷、硫醇类和噻吩衍生物及金属有机化合物。此套谱图收集的谱图比较单一，数目较少，查阅不太方便。

4. A. S. T. M. 穿孔卡片

该卡片是由美国材料检验学会和万道特化学公司编制。自1954年发行至今已近10万余张。此套卡片是把光谱的主要内容及其它有关资料和化合物的化学结构一起组成卡片，以穿孔型式表示。采用了国际商用机器公司(IBM)统计分类机和电子计算机进行检索，因此，此套卡片也称为IBM穿孔片。

5. IRDC穿孔卡

此套穿孔卡是由日本红外光谱学会和其它几个学会，在岛内武彦主持下编制，自1960年以来到1976年已出版了近2万张。每张卡除有波数范围4000～650cm^{-1}谱图外，还示出样品有关物理参数。为便于查阅，以分子式编排索引，并有穿孔卡片号码和化合物名称。使用时用细棒根据光谱及物理性质进行穿孔检索。

6. 考勃伦茨(Coblentz)光谱集

是美国Coblentz学会出版的一套光谱集。此谱图集采用透过率与线性波长为座标同时标出波数，光谱范围2～15μm，有些是2～30μm间。图中给出化合物有关物理常数等。当出到40000张后，学会与其它组织联合出版所谓“研究级”的标准光谱。它有字母、分子式、化学分类和序号四种形式检索。在“萨特勒”光谱图检索中，有些也同时指出“考勃伦茨”谱图号。

以上几种谱图集，在国内以“萨特勒”这套谱图集应用较多，因购置方便，包含物质类型广，数量较多，检索方便。

三、红外光谱法在橡胶工业中的应用

（一）胶种鉴定

红外光谱法用在橡胶行业中，胶型鉴定是主要内容之一。随着物化分析的发展，气相色

谱、薄层色谱、紫外光谱、核磁共振等都可用在物质结构研究测定上。采用红外光谱法鉴定胶种，是比较简单快速可靠的方法。对于橡胶胶种的鉴定，只要将样品中添加剂分离后，选用适当制样方法，测其红外吸收即可。硫化胶胶种鉴定方法，国内外都有文献报道，基本上采用两种处理方法。一种是高热下使样品部分降解法：常用邻二氯苯作降解溶剂，因此溶剂沸点高（179℃），化学性质稳定。样品经降解后，过滤离心把炭黑和无机填料分开，滤液经甲醇沉淀2～3次后，沉淀物制膜测红外吸收。另一种方法是热解法。有些硫化胶用降解法也难以制样，因操作时间长，邻二氯苯难以挥发，有时多采用热解法来处理。

对并用硫化胶胶种鉴定，因并用体系性质不同，只依靠某一制样方法是难以达到预期目的。有时需将降解法与热解法结合进行，也就是通过控制加热温度，改变加热方法，采用不同的降解溶剂，在并用硫化胶胶种鉴定上都取得实用效果。

采用红外光谱法所测得橡胶和部分高聚物的红外光谱图见附录所示。解析步骤是：视未知物红外光谱图中各吸收峰值，结合图2-1-4及表2-1-4和表2-1-5高聚物系统鉴别法中所示对应峰值，先确定未知物所属类型，再对各峰所归属官能团存在情况初步定出未知物所属范围，最后通过标准光谱图或已知样品的红外光谱图进行核对，得出最终鉴定结果。

（二）配合剂鉴定

用红外法鉴定橡胶用配合剂，主要用在对样品的验证和制品剖析中。验证性鉴定如橡胶工业中涉及的配合剂，无标签的试剂的鉴定。这种工作一般不需对样品进行处理，可直接采用一种适当制样方法制样后测其红外吸收，与标准图式已知物红外图核对即可。

对混炼胶或硫化胶中助剂的鉴定，首先需对样品进行分离，根据所得分离物状态，采取适当制样法进行红外测定。这一工作中样品分离效果将直接影响红外法鉴定结果。对无机物组分，如白炭黑、碳酸钙、陶土等在红外区域4000～650cm^{-1}间有特征吸收，所以部分无机填料除用其它方法鉴定外，也可用红外法得以鉴定。用硫化胶抽出物鉴定结果研究硫化胶配方时，要结合其配合体系，因某些助剂经硫化后在抽出物中以反应物形式被分离出，如忽略此情况，会使硫化胶配方剖析结果得不到完美结果。

随着仪器分析技术不断提高，更新更先进的测试仪器的采用，如付立叶变换红外光谱仪的应用，使红外测定水平将有更大的提高，在各种测试手段相互配合方面，如将以分离为主的毛细管色谱与付立叶变换红外光谱联用，使微量样品检测量可达10^{-9} g。所以，仪器分析技术的提高，对今后的橡胶和塑料制品或反应产物的鉴定，将会取得更理想的结果。

（三）红外光谱在聚合物结构研究中的应用

红外光谱已广泛地应用于高分子化合物的研究。许多聚合物，用红外光谱研究的内容见表2-1-6。主要是针对聚合组分的比例、共聚物分子链的序列（头-尾或头-头结构）、端基、立规聚合物中，各种立体异构体的比例及规整性、结晶度、支化度、取向度（用红外偏振光）等方面的研究课题。

（四）红外光谱法定量分析

红外光谱法定量分析在橡胶合成中应用较多，其例可见表2-1-6中定量及结构测定部分。其中某些是应用于特殊问题的标准方法。这些应用例子中，溶液法较准确（因容易配制标准液），薄膜法中的内标法和比例法较好些，溴化钾压片法和内标油糊法对不溶性样品较适宜。测定聚合物的并用比（顺丁橡胶和天然橡胶并用）可视为已知聚合物的混合物来处理，可得到准确的结果。但对共聚物组成的测定是比较困难的，因所需共聚物标样难以获得。对此类课题一般选用代表组分的特征吸收峰，测吸收峰的吸收比来作聚合物组分含量。如用红外光

图 2-1-4 高聚物系统鉴别法

表 2-1-4 高聚物系统鉴别法①

b宽，s强，vs很强，w弱，d双峰，+存在，−不存在

① 摘自化学工业部科学技术局1984年应用红外光谱技术汇编。

谱法定量测乙丙橡胶的乙烯和丙烯基本链节比例就是如此进行的。

（五）红外光谱在研究化学反应中的应用

在化学反应过程中，用红外光谱对反应液或粗品进行检测。根据原料和产物特征峰的消失或生成情况，对反应进程、反应速度和反应时间与收率的关系等问题能及时作出判断，起到监测作用。

如在监测聚氨酯橡胶聚合过程中，监测体系中的异氰酸酯组分参予反应的情况。因为—N=C=O在2270cm⁻¹有明显的特征吸收，通过红外光谱法便可研究这一吸收变化情况，便可知道聚合过程是否朝预期方向进行。在橡胶制品加工应用中，硫化过程是橡胶工业的基

表 2-1-5 高聚物系統鑒別法

第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高聚物
3400～3200		
	1250, 1090	部分乙酰化的聚乙烯醇
	1740, 1250	低水解度的聚乙酸乙烯酯
	1450～1430, 1100～1080 或2925	聚乙烯醇
	1610, 1050	羧甲基纤维素钠盐
	1070, 1050	纤维素，羟乙基纤维素
	1230～1220, 1470～1450 (或1500)	酚醛树脂
	1610, 1160～1150	间苯二酚甲醛树脂
	1640, 1560	尼龙类
3000～2800		
	1470, 720	聚乙烯，合成蜡
	1740, 1240	乙烯乙酸乙烯酯共聚物
		乙烯芳香酸酯共聚物
	1740, 1470 (或1160)	乙烯和酯类共聚物
	1470, 1380	聚丙烯，乙丙橡胶，聚丁烯聚异丁烯
		聚萜，盐酸橡胶，氯碳化聚乙烯
	969, 910, 990或1450	聚丁二烯
	705, 780 (或965)	乙烯基甲苯，丁二烯共聚物
	1430, 1370	聚异戊二烯
	1450, 755 (700或965)	聚苯乙烯，苯乙烯丁二烯共聚物
	1470, 1700 (或1560)	乙烯，丙烯酸盐共聚物
	1515, 815	聚对甲基苯乙烯

第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高聚物
3000～2800	1515, 833	聚对异丙基苯乙烯
	1660, 1430 (或1115)	聚2-氯丁二烯
	1450, 1260	氯化聚乙烯(无规氯化)
	787, 760	氯化聚乙烯
	1740, 1220	长链脂肪酸酯改性的聚氨酯
	1640, 1560	长链脂肪族二元酸与乙二胺缩合物
	1500, 1210	酚类树脂
	1740, 1280	酯酸树脂
2350～2200		
	1220 (或1530) (或1430)	聚异氰酸酯或聚氨酯
1800～1750		
	1725, 1200	乙烯马来酸酐共聚物
	917, 1085	甲基乙烯基醚，马来酸酐共聚物
	700, 920 (或1450) (或1220)	苯乙烯，马来酸酐共聚物
1750～1700		
	3400～3000, 1160	聚丙烯酸
	1160～1145, 1190 (或1250)	聚甲基丙烯酸酯，聚丙烯酸酯
	1160, 3000～2800	聚丙烯酸高级烷酯（≥丁酯）丙烯酰胺丙烯酸共聚物
	1250, 1110	α-氯代丙烯酸甲酯
	1175, 1075	聚丙酸乙烯酯
	1250, 1380	聚乙酸乙烯酯

第一强吸收 cm^{-1}	第二,三强吸收 cm^{-1}	高聚物
1750～1700	1250～1235 1170 (或1050)	纤维素酯
	1175 1150	聚氨酯
	1272 1125	邻苯二甲酸酯
	1265～1250 1150～1090 (或725)	对苯二甲酸乙二醇酯及共聚物
	1300 1240	间苯二甲酸聚酯
	1360 1110	聚酰亚胺
	1380 715	聚N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺
	1250 1450	聚N-乙烯基-5-甲基-2-恶唑烷二酮
	1170 1665	乙烯吡咯烷酮丙烯酸乙酯共聚物
1700～1600		
	1300 1400	聚乙烯吡咯烷酮
	1540 1020	脲醛树脂
	3300 1540	脲，硫脲甲醛树脂
	1380 840	硝酸纤维树脂
	1585 1125 (或3400)	聚丙烯酰胺
	1585 1205 (或3340)	聚甲基丙烯酰胺
	3330 1540	聚酰胺
	1515 770 (或3300)	芳香族聚酰胺
1600～1500		
	1180～980 3690	羧甲基纤维素

第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高聚物
	1500 1380	三聚氰胺甲醛树脂
	1640 3000～2800	聚酰胺
	1250 830	环氧树脂
	1430 1680	丙烯酸类聚合物
	1410 3300	聚丙烯酸钠
1500～1350	1240 825	环氧树脂
	1600 840	聚(2-甲基-5-乙烯基)吡啶
	1220 3300 (或3000～2800)	酚类树脂
	3000～2800 960	丁二烯丙烯腈共聚物
	1370 3000～2800	聚丙烯
	3000～2800 1660 (或1110)	聚氯丁二烯
	1250 1315	氯乙烯偏氯乙烯共聚物
	1190 1250	聚硫
	1725 1560	三聚氰胺丙烯酸树脂
1350～1200		
	1725 1130	醇酸树脂
	1650 840	硝酸纤维树脂
	1520 830	环氧树脂
	1730 1010	聚对苯二甲酸乙二醇酯
	1170 750～700	聚四氟乙烯

续表

第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高聚物
1350～1200	1500 1460 (或3300)	酚类树脂
	1165 1200	聚碳酸酯
	1750 1550	聚氨酯
	1725 1380	聚乙酸乙烯酯
	1740 1680	乙烯吡咯烷酮，乙酸乙烯酯
	1740 1440	氯乙烯乙酸乙烯酯共聚物
	1740 3300	聚乙烯醇(部分水解的聚乙酸乙烯酯)
	1440 1340	聚氯乙烯
	1430 700	氯化聚氯乙烯
	1740 1050	醋酸纤维素酯
1200～1150		
	1410 885	聚偏氟乙烯
	1380 890	四氟乙烯，偏氟乙烯共聚物
	980 750～720	四氟乙烯六氟丙烯共聚物
	1130 970	聚三氟氯乙烯
	1120 965	Kel-F
	1380 1420	三氟氯乙烯、偏氟乙烯共聚物
	1230 1165	聚碳酸酯
	1410 1245	聚硫橡胶
	1380 885	六氟丙烯偏氟乙烯共聚物

第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高聚物
1150～1000	1140 1020	聚氯乙烯
	1220 1020	硅氟橡胶
	1070 1110	聚硫橡胶
	3000～2800 1190	聚乙烯甲基醚
	3000～2800 1380	聚乙烯乙基醚，聚乙烯正丁基醚 聚乙烯异丁基醚，聚丙二醇
	1060 1130	聚乙烯环甲醚
	1230 1380	聚乙烯环乙醚
	3000～2800 1000	聚乙烯环丁醚
	3000～2800 1460	聚乙二醇
	1340 960	聚氧化乙烯醚
	3000～2800 2300～2200	聚醚型聚氨酯
	3000～2800 1540	聚氧化乙烯与1,5-二异氰酸萘缩合物
	3000～2800 845	聚醚型环氧树脂
	1220 1500	聚醚型环氧树脂
	3000～2800 745	聚环氧氯丙烷
	3400 3000～2800	甲基纤维素，羟乙基纤维素
	3000～2800 1370	乙基纤维素，乙基羟乙基纤维素，羟丙基甲基纤维素，天然纤维素 羟甲基羟乙基纤维素钠盐羧甲基纤维素钠盐
	1020 1090	甲基硅橡胶
	1600 750	2-乙烯基吡啶橡胶
	725 1460	m-乙烯卡唑聚合物

续表

第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高 聚 物	第一强吸收 cm^{-1}	第二、三强吸收 cm^{-1}	高 聚 物
1150～1000	760 1450	聚苯乙烯	1150～1000	3000～2800 1250	氯乙烯异丁基醚共聚物
	3000～2800 700	聚α-甲基苯乙烯		790 1125	糠醇糠醛树脂
	760 1460	苯乙烯丙烯共聚物，ABS树脂	1000～900	3000～2800 1460 (或990)	聚丁二烯，丁腈橡胶
	3000～2800 760	苯乙烯丁二烯共聚物		1120 1190	聚三氟氯乙烯
	1740 1460	苯乙烯丙烯酸酯共聚物		910 1100	聚甲醛
	1020 800	甲基硅橡胶	900～670	3000～2800 1440	顺-1,4-聚丁二烯
	760 1260	甲基硅树脂		1660 1460	苯乙烯乙烯吡咯烷酮共聚物
	1260 800	甲基苯基硅树脂		930 960	苯乙烯马来酸酐共聚物
	890 840	甲基氢硅油		3000～2800 1725	苯乙烯醇酸树脂共聚物
	3000～2800 740	环烷酸酸树脂		1210 1440	氯化聚丙烯
	3400 1180	聚丙烯醛		1210 1270	氯化天然橡胶
	1070 1420	聚偏氯乙烯		1250 1430	氯化聚氯乙烯
	1430 1250 (或670)	偏氯乙烯、氯乙烯共聚物		3000～2800 1470	低压聚乙烯
	1430 750	偏氯乙烯丙烯腈共聚物		3000～2800 1480	顺马龙-茚树脂
	1740 1170	偏氯乙烯丙烯酸酯共聚物			

本反应，橡胶制品在使用过程中，受光、热、化学介质等作用，造成橡胶老化。在研究橡胶硫化和老化机理过程中，红外光谱法可直观地观察结构变化情况，是有效测试手段之一。

四、红外光谱技术的新发展

红外光谱法的优点和在实际应用中所起的作用，已得到人们的一致公认。但就其红外光谱仪的性能，目前广泛应用的多为色散型光谱仪（以棱镜、光栅或棱镜光栅型）。因这种分光仪在某些性能上还不能满足需要，如测量范围不够宽，扫描速度不够快，灵敏度不高，瞬间状态的测定有困难，测微量组分更是难以达到，定量时准确度低等。为满足部分测试目的需要，需借助一系列红外仪的附件（衰减全反射、红外显微镜等），虽可满足部分性能要

表 2-1-6 红外光谱法应用实例

序	课题研究内容	序	课题研究内容
1	聚丁二烯和苯乙烯共聚物中结构测定①	16	丁二烯晶型于温度关系研究⑯
2	聚丁二烯和苯乙烯共聚物中结构测定②	17	尼龙-6晶型测定⑰
3	聚丁二烯结构测定(积分法)③	18	红外法对中国生漆结构研究⑱
4	聚氯丁二烯组分测定(高聚物为标样)④	19	硫酸对聚异戊二烯结构变化测定⑲
5	乙丙橡胶中结构测定⑤	20	聚合物环化度测定⑳
6	丁腈橡胶构型测定⑥	21	紫外线影响环化作用研究㉑
7	远红外区在研究重原子和有机金属化合物的应用⑦	22	红外法测定丙烯链节立体异构分布㉒
8	近红外测EVA中乙酸乙烯酯量⑧	23	红外法研究防老剂作用机理㉓
9	双酚A环氧树脂环氧值测定⑨	24	红外法研究热老化过程㉔
10	研究催化剂对聚合物序列分布影响⑩	25	红外法研究光老化变化过程㉕
11	乙丙橡胶序列分布测定⑪	26	氯醇橡胶老化研究㉖
12	丁二烯-丙烯腈交替共聚物测定⑫	27	硬聚氯乙烯大气老化研究㉗
13	聚丙烯等规度测定⑬	28	计算机在红外光谱分析中的应用㉘
14	聚三氟氯乙烯结晶度测定⑭	29	红外法研究橡胶硫化反应过程㉙
15	1,4-聚丁二烯远红外结晶度测定⑮	30	红外法研究氨基甲酸酯聚合过程㉚

① Hampton, R. R., Anal. Chem., 21, 923(1949).
② Binder, J. L., Anal. Chem., 26, 1877(1954).
③ Nikitin, V. N. and Mikhailova, N. V., Polymer Sci. USSR 9, 875(1967).
④ Ferguson, R. C., Anal. Chem., 36, 2204(1964).
⑤ Tunnicliffe, M. E., Appl. Polymer Sci. 14, 827(1970).
⑥ Kimmer, W. Plaste Kautsch., 21, 651(1974).
⑦ Ferraro, J. R., Anal. Chem., 40, 24A(1968).
⑧ 李培基，化学通报，6,20(1983)。
⑨ 甘乐民，涂料工业，4,45(1984)。
⑩ Gray, A. P. Can. J. Chem., 41, 1511(1963).
⑪ Simonazzi, T. Corsi Semin. Chim. (14), 37(1968).
⑫ Furukawa, J. Polym. J, 4, 4, 358(1973).
⑬ 陈宗炎，化学通报，1,47(1977)。
⑭ 松尾，日本化学协会誌，30, 6, 593～597(1957)。
⑮ Colub, M. A. Spectrochim. Acta., 16, 1165(1960).
⑯ Nikitin, V. N. and Volchek, B. Z., Russ. Chem. Rev. 37, 3, 225(1968).
⑰ 吴贵芬，化学通报，3,19(1983)。
⑱ 金章岩，中国生漆，4,1(1985)。
⑲ Stolka, H. J. Polymer. Sci., A-2, 3987(1964).
⑳ Tanaguchi. M., J. Polymer. Sci., B-5, 1025(1967).
㉑ Golub, M. A. Macromolecules. 2, 555(1969).
㉒ Miyazawa, T. in"The Stereochemistry of Macromolecules", Ketley, A. D. ed., Marcel Dekker, New York, 1968, 3, chapter 3.
㉓ Bevilacqua, E. M. in"Thermal Stability of Polymers", Conley, R. T. ed., Marcel Dekker, New York, 1970, Volume I. P. 189.
㉔ Kello, V. Tkac, A. and Hrivikova, J., Rubber Chem. Technol., 29, 1246(1956).
㉕ Kello, V. and Tkac, A. Rubber Chem. Technol., 29, 1255(1956).
㉖ 山田实弓，ユ人协会志，46,5(1973)。
㉗ 化工部合成材料老化研究所，老化通讯，2,1(1979)。
㉘ 赵辛，《应用红外光谱技术》第六章，化工部科学技术局（内部发行）1984年。
㉙ Linnig, F. J. Parks, E. J. and Stewart J. E. J. Res. Nat. Bur. Stand. A. 68, 499(1964).
㉚ Aleev, R. S. Zharkov, V. V. and Kafenganz, A. P. Plast. Massy, 7, 63(1968).

但给操作带来不便。所以，近年来一些新型式高性能的光谱仪得以迅速发展起来，使红外光谱测试技术有了更新的发展。其中有基于干涉原理发展起来的付立叶变换光谱仪；有以激光技术为高能源，研究分子散射现象的激光-拉曼光谱；还有哈达马尔德变换光谱等。其中尤以付立叶变换光谱仪发展最为迅速，尤其在进入60年代以后，电子计算机技术快速发展，使

其得以飞速发展。

傅立叶变换光谱仪（Fourier Transform Spectrometer）简称FTS其结构示意图如图2-1-5所示，由光学系统（迈克耳逊干涉仪）和数据处理系统（电子计算机、绘图仪和电传打字机等）组成。由于采用干涉法的特殊测图方式，比一般色散型光谱仪有更多改进之处。

图 2-1-5 傅立叶变换光谱仪结构示意图

M_1—固定镜；M_2—移动镜；R—入射辐射光；B—光束分离器；S—样品；D—检测器；A—放大器；F—滤光器；A/D—模数转换器；D/A—数模转换器

（1）分辨率高 一般棱镜光谱仪，分辨率可达到$1cm^{-1}$。光栅光谱仪最好可达$0.2cm^{-1}$。而傅立叶变换光谱仪可达到$0.1\sim0.005cm^{-1}$。

（2）波数准确度高 一般可达到$0.01cm^{-1}$。

（3）扫描时间短 一般色散型光谱仪扫描全图需几分钟，最快需几十秒钟，付立叶变换光谱仪只需1秒，可用测量瞬间变化信息。

（4）扫描范围宽 一般在$1000\sim10cm^{-1}$间。

（5）由于傅立叶变换光谱仪配有小型计算机为中心的数据处理系统和各种应用软件，可以对光谱作多种数据处理。这样不仅能作通常色散型分光光度计所能做的工作，也可以做在某些领域中难以测定的工作，如观察反应历程、研究表面效应、测定常温状态下样品的发射光谱、环保监测、可实现和色谱仪联机操作等。在傅立叶变换光谱仪开始商品化短短几年里，虽其价格昂贵，构造复杂，在技术上对干涉图的解析问题等，但仍得到广泛的应用和普及。在我国，80年代以前只有几台，至今已有数十台，这也是科学向前发展的必然结果。

至于哈达马尔德（Hadmard）谱，虽也具有多路传输优点，由于实验技术尚不完善，实现商品化在目前有较大的困难；激光拉曼光谱虽可提供更高分辨率的红外光谱，但终因调谐光谱范围比较窄，调谐速度也不够快，其构造复杂，价格较贵，无标准谱图可行查证。所以，在目前红外光谱技术发展中，都不如傅立叶变换光谱那样得到迅速发展，和广泛应用。

附录　橡胶和部分树脂红外光谱图

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率，%
溴化丁基橡胶
丁腈橡胶
氯丁橡胶
乙丙橡胶
聚硫橡胶
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数，cm⁻¹

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率，%
酯型聚氨酯橡胶
醚型聚氨酯橡胶
丙烯酸酯橡胶
甲基乙烯基硅橡胶
苯基硅橡胶
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数，cm⁻¹

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率，%
苯撑硅橡胶
氟烃橡胶
腈硅橡胶
氟橡胶23－11
氟橡胶26－41
波数，cm⁻¹

波长, μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率, %
氯橡胶246
氯磺化聚乙烯
氯醚橡胶（均聚体）
氯醚橡胶（共聚体）
三元氯醚橡胶
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数, cm⁻¹

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14-15 16
聚乙烯
聚氯乙烯
聚偏氯乙烯
聚氟乙烯
聚偏氟乙烯
透过率，%
100 80 60 40 20 0
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数，cm⁻¹

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率，%
聚三氟氯乙烯
聚四氟乙烯
四氟乙烯－六氟丙烯
共聚物
尼龙－6
尼龙－66
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数，cm⁻¹

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率，%
聚对苯二甲酸乙二醇
氯化聚醚
聚碳酸酯
聚甲醛
橡酮树脂
4000 3600 3200 2800 2400 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数，cm⁻¹

波长，μm
2.5 3.0 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 10 11 12 13 14 15 16
透过率，%
聚酰亚胺薄膜
41
聚酰亚胺粉料
42
含氟聚酰亚胺膜
43
聚砜
44
聚芳砜
45
4000 3500 3000 2500 2100 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600
波数，cm⁻¹

第二节　紫外光谱法[9~29]

一、基本原理

（一）概念

化合物的原子外层电子激发跃迁时，吸收的能量在紫外光范围。在不同的化合物中，分子的价电子类型不同，以及价电子所处环境的差异，所以它们吸收紫外光的波长和强度也不尽相同。基于这一性质建立的吸收光谱分析法就叫做紫外光谱法。分子的紫外光谱位于电磁波谱中波长10～780nm的范围见表2-1-7。其中10～200nm的范围称为远紫外区，又叫真空紫外区；200～380nm的范围称为近紫外区，又叫石英紫外区；380～780nm的范围是眼睛可以感受到的，即可见光区域。

表 2-1-7　电磁波谱的范围

名称	波长			波数	频率
	nm	μm	Å	cm^{-1}	Hz
远紫外	10～200	0.01～0.2	100～2000	1 000 000～50 000	30 000～1 500
近紫外	200～380	0.2～0.38	2000～3800	50 000～26 300	1500～787
可见光	380～780	0.38～0.78	3800～7800	26 300～12 800	787～385
近红外	780～3,000	0.78～3	7800～30 000	12 800～3 333	385～100
中红外	3000～30 000	3～30	30 000～300 000	3333～333	100～10
远红外	30 000～300 000	30～300	300 000～3 000 000	333～33.3	10～1
微波	300 000～1 000 000 000	300～1 000 000	3 000 000～10 000 000 000	33.3～0.01	1～0.0003

分子内部的运动方式有三种，即电子相对于原子核的运动，原子核的振动与转动。这三种运动的能量都是量子化的。如果分子吸收了微波或远红外区域的电磁辐射，那么只有它的转动能级发生变化。如果电磁辐射具有较大的能量，例如在近红外区域，那么分子的振动能级和转动能级都将发生变化。若电磁辐射具有更大的能量，例如在紫外光范围，那么将引起电子能级的跃迁，同时不可避免地也要产生振动能级和转动能级的变化。所以分子的紫外光谱比分子的转动或转振光谱更复杂，它的解析也更困难。由于在紫外光的作用下，多原子分子的价电子发生跃迁，所以紫外吸收光谱又叫做电子光谱。用高分辨率的分光光度计可以得到气态物质紫外光谱中振动和转动的精细结构。但是在溶液中，由于相邻分子和溶剂的相互影响，谱图中振动和转动结构将消失。化学上大部分的测量属于这种情况。通常，吸收光谱在极性溶剂中的变化比在非极性溶剂中的变化大。

（二）吸收定律

朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律对吸收强度的描述如下：溶液的消光度，即对光线的吸收程度，是与溶液中有色物质的浓度及液层厚度的乘积成正比。以下式表示：

$$D=\lg\frac{I_0}{I}=EcL \qquad (2\text{-}1\text{-}2)$$

式中　D——消光度；

I_0——入射光强度；

I——透射光强度；

E——比消光系数；

c——溶液浓度；

L——光程长度，即比色池厚度。

紫外光谱著作和有关文献中符号的应用比较混乱，应注意识别其确切含意。吸收定律及有关计算公式中常用的符号和术语见表2-1-8。

表 2-1-8 常用符号和术语

名　称	符号	定　　义	公　　式①
入射光强度	I_0		
透射光强度	I		
透射率	T	透射光强度与入射光强度之比	$T=\frac{I}{I_0}$
光密度②	D	透射率的负对数	$D=-\lg T$
消光系数	A	单位光程长度的光密度	$A=\frac{D}{L}$ 或 $I=I_0\times10^{-AL}$
比消光系数	E	单位光程长度单位浓度的光密度	$E=\frac{D}{LC}$ 或 $I=I_0\times10^{-ECL}$
摩尔消光系数③	ε	以mol/L为浓度单位的比消光系数	$\varepsilon=\frac{D}{LC}$
吸收系数	μ	透射率倒数的自然对数	$\mu=\frac{1}{L}\ln\frac{I_0}{I}$
百分消光系数	$E_{1cm}^{1\%}$	以1g/100ml为浓度单位的比消光系数	$E_{1cm}^{1\%}=\frac{\varepsilon\times10}{M}$

① 公式中L为光程长度，c为溶液浓度，M为分子量。
② 也称消光，文献中也常用E或A表示。
③ 文献中也常用a表示。

（三）参照标准

紫外部分波长的校正常用汞灯或用钕镨玻璃，近红外部分可用三氯甲烷溶液。应按照生产厂家提供的附件或方法执行。由于辐射源光谱分布的影响，光学元件表面老化以及光导池老化等因素的影响，光密度值应定时进行校正。美国国家标准局推荐硫酸铜、硫酸铵钴和铬

表 2-1-9 铬酸钾标准溶液的光密度值①(a)

波长，nm	消光	波长，nm	消光	波长，nm	消光
220	0.4559	320	0.0620	420	0.1261
230	0.1676	330	0.1457	430	0.0841
240	0.2933	340	0.3143	440	0.0535
250	0.4962	350	0.5528	450	0.0325
260	0.6345	360	0.8297	460	0.0173
270	0.7447	370	0.9914	470	0.0083
280	0.7235	380	0.9281	480	0.0035
290	0.4295	390	0.6841	490	0.0009
300	0.1518	400	0.3372	500	0.0000
310	0.0458	410	0.1972		

① 在0.05mol/L氢氧化钾溶液中含有0.0400g铬酸钾，在1cm比色槽中于25℃时测量。

酸钾标准溶液。铬酸钾溶液在近紫外和可见光区域都有吸收，其标准溶液的吸收数据列入表2-1-9。

（四）紫外光谱与分子结构

化合物的分子中能够吸收紫外光引起电子跃迁的不饱和基团称为发色团或生色基。典型的发色团有$\overset{|}{C}=O$、$-N=N-$、$\overset{|}{C}=S$、$-C\equiv C-$、$\overset{|}{C}=\overset{|}{C}$等。分子中饱和的基团有助于发色团吸收强度的增加和吸收波长的改变，这样的基团称为助色团。典型的助色团有$-\overset{|}{C}-Br$、$-\overset{|}{C}-O-$、$-\overset{|}{C}-N-$、$-\overset{|}{C}-Cl$等。

根据分子所含价电子的类型代替发色团和助色团的概念来解释分子的紫外光谱。以甲醛的结构为例：

形成单键的电子称为σ电子。在σ分子轨道中，$\sigma\rightarrow\sigma^*$跃迁需要吸收较大的能量。它的吸收光谱在远紫外区域。分子所含氮、氧、硫、卤素等原子中的未共用电子以及所形成的单键电子称为n电子。它比前者易于激发，$n\rightarrow\sigma^*$跃迁需要较低的能量。元素周期表中第一、二列中元素的n电子是p电子。在不饱和的有机分子中，含有π分子轨道。形成双键的电子称为π电子。根据价电子的不同类型可以把电子跃迁分为三类，见表2-1-10。

表 2-1-10 电子跃迁的分类[3]

跃迁	说明	紫外光谱范围
N→V	从一个基态的键轨道到一个较高能量的轨道	
	(1) $\sigma\rightarrow\sigma^*$（$\sigma$轨道之间）	远紫外区。例如，甲烷在125nm
	(2) $\pi\sim\pi^*$（π轨道之间，在不同的系统中称为K带、A带或E带）	紫外区。例如，乙烯在180nm；苯在203nm
N→Q	从一个非键合原子轨道到一个高能量的分子轨道	
	(1) $n\rightarrow\pi^*$（到π轨道的跃迁，也称R带）	近紫外和可见光区。例如，丙酮在280nm；亚硝基丁烷在665nm
	(2) $n\rightarrow\sigma^*$（到σ轨道的跃迁）	紫外区。例如，丙酮在187nm；甲胺在213nm
N→R	从一个基态轨道到很高能级电离分子离子的跃迁	真空紫外区

1．饱和的有机化合物

（1）不含孤对电子原子的饱和分子仅具有σ分子轨道。可发生$\sigma\rightarrow\sigma^*$跃迁，其紫外光谱在远紫外区域（$\lambda_{max}<150nm$）。见表2-1-11中的$CH_4$和$C_2H_6$。

表 2-1-11 饱和有机化合物的紫外光谱

化合物	吸收峰，nm		电离能，eV	化合物	吸收峰，nm		电离能，eV
	$\sigma\rightarrow\sigma^*$	$n\rightarrow\sigma^*$			$\sigma\rightarrow\sigma^*$	$n\rightarrow\sigma^*$	
CH_4	125		13.1	CH_3I	150～210	258	9.87
C_2H_6	135		12.6	CH_3OH	150	183	10.95
CH_3Cl	154～161	173	11.48	CH_3NH_2	173	213	9.41

（2）含有一个或n个孤对电子原子的饱和分子具有σ分子轨道和孤对电子。可发生$\sigma\to\sigma^*$跃迁（λ_{max}在150nm左右）和$n\to\sigma^*$跃迁（λ_{max}在200nm左右）。后者需要较小的能量，其能级图见图2-1-6，例如表2-1-11中的化合物。

图 2-1-6 饱和有机化合物的能级图

图 2-1-7 含孤立π键的不饱和化合物的能级图

2。含有孤立π键的不饱和有机化合物

（1）不含具有孤对电子原子的化合物。可能的跃迁有$\sigma\to\sigma^*$、$\sigma\to\pi^*$、$\pi\to\sigma^*$和$\pi\to\pi^*$。其能级图如图2-1-7。

例如，环戊烯在190nm的吸收和3-辛烷在185nm的吸收均是由$\pi\to\pi^*$跃迁引起的。

（2）具有孤对电子的原子不与π键相邻时，较低能量的吸收可引起$\pi\to\pi^*$跃迁和$n\to\sigma^*$。例如，$CH_2{=}CHCH_2CH_2\ddot{O}CH_3$。

（3）具有孤对电子的原子与π键共轭时，可引起$\pi\to\pi^*$、$n\to\sigma^*$和$n\to\pi^*$跃迁，其能级图如图2-1-8。例如，$CH_3-\underset{\underset{:O:}{\|}}{C}-H$和$CH_3-\underset{\underset{:O:}{\|}}{C}-CH_3$，其吸收峰如下：

跃迁	乙醛	丙酮
$n\to\pi^*$	290nm	280nm
$n\to\sigma^*$	180nm	187nm
$\pi\to\pi^*$	160nm	154nm

其中$\pi\to\pi^*$的吸收强度比$n\to\sigma^*$和$n\to\pi^*$类型的吸收强度大10～100倍。谱带的最大吸收位置用λ_{max}来表示。

3。含有共轭π键的化合物

在共轭系统中，π轨道相互作用形成一组新的成键和反键轨道，$\pi\to\pi^*$跃迁基态和激发态之间的能量差减小，即在较长的波长产生吸收。如图2-1-9所示，丁二烯中$\pi_2\to\pi_2^*$跃迁比

图 2-1-8 含有孤对电子的不饱和化合物能级图

图 2-1-9 含共轭π键化合物的能级图

乙烯中$\pi\to\pi^*$跃迁需要的能量低。当共轭系统的长度增加时，则$\pi\to\pi^*$跃迁所需的能量变小，其吸收波长变向长波。例如，乙烯、1,3-丁二烯、2,4-己二烯醛、2,4,6-辛三烯醛的最大吸

收峰如下：

$CH_2=CH_2$ $\lambda_{max}=185nm$

$CH_2=CH-CH=CH$ $\lambda_{max}=217nm$

$\lambda_{max}=263nm$

$\lambda_{max}=303nm$

4. 溶剂的影响

在大多数$\pi\to\pi^*$跃迁中，激发态比基态有更大的极性。在极性溶剂中，$\pi\to\pi^*$跃迁需要的能量比在非极性溶剂中需要的能量小；如图2-1-10。吸收光谱的波长将向长波方向移动称为向红效应（简称红移）。具有非键电子的分子能够与有氢键的溶剂相互作用，在基态时的作用程度比在它们激发态时大，如图2-1-11所示。随着溶剂氢键能力的增加，引起$n\to\pi^*$跃迁的吸收向较短波长方向移动。这种现象称为向紫效应（简称蓝移）。例如丙酮的$n\to\pi^*$跃迁的溶剂影响列于表2-1-12。

图 2-1-10 溶剂对$\pi\to\pi^*$跃迁的影响

图 2-1-11 溶剂对$\pi\to\pi^*$和$n\to\pi^*$跃迁的影响

表 2-1-12 丙酮的$n\to\pi^*$跃迁的溶剂影响[1]

溶剂	水	甲醇	乙醇	氯仿	庚烷
λ_{max}, nm	264.5	270	272	277	279

溶剂氢键能力的顺序为水＞甲醇＞乙醇＞氯仿＞庚烷，其向紫效应的顺序也是如此。

二、试 验 技 术

（一）仪器

紫外分光光度计主要由光源、单色器、检出器、记录仪及各种附加装置组成。

1. 光源

紫外分光光度计的发光原件有钨丝灯和氢灯。前者应用在波长340～3200nm的范围，后者应用在180～400nm的范围。

2. 单色器

包括色散器和狭缝。色散器为石英棱镜或光栅，它使一束包含不同波长范围的连续光线色散，利用狭缝分出所需要的一段单色光。

3. 检出器

将光信号转换为电信号的装置。在紫外和可见光范围用光电倍增管，在近红外范围用硫化铅光导池。

4. 数据显示

根据测定结果的显示方式，可将分光光度计分为手录式和自动记录式两大类。手录式将测的透过率和消光以指针的方式显示出。自动记录式则具有$X-Y$记录仪自动绘制出吸光与波长的关系曲线，即光谱图。先进的仪器还带有打印系统和荧光屏显示系统。

5. 附加装置

先进的紫外分光光度计常带有光焰光度计、荧光光度计、浊度计、色谱扫描装置（应用于薄层层析或纸上层析斑点的定性和定量测定）、反射率测定、低温测量、动力学测量、显微分光、导数光谱测量和仪器状态自检装置等附件，以扩大仪器的使用范围及保证测量精度。

一般的双光束紫外分光光度计光学系统示意图如图2-1-12所示。

图 2-1-12 双光束紫外分光光度计光学系统示意图
1—光源；2、3、9、10、13、14、15—反射镜；4—入口狭缝；5—凹面镜；6—棱镜或光栅；7、8—折波器；11—样品室；12—参比室；16—检出器

（二）国产紫外分光光度计

WFD G型：单光束、手录式、光栅型，波长范围200～850nm。北京第二光学仪器厂生产。

751G型：单光束、手录式、光栅型，波长范围200～1000nm。上海分析仪器厂生产。

752和752C型：单光束、手录式、光栅型，前者波长范围在220～800nm，后者波长范围在200～850nm。可附加7522型自动进样及7521型恒温比色架。上海第三分析仪器厂生产。

730型：单光束、自动记录式、棱镜型，波长范围195～850nm。可附加7522型自动进样装置及7521型恒温比色架。上海第三分析仪器厂生产。

740A型：单光束、自动记录式（可作全波长自动扫描）、棱镜型，波长范围200～800nm。可附加7522型自动进样装置及7521型恒温比色架。上海第三分析仪器厂生产。

（三）光学材料的透光特性及滤色片的选择

表 2-1-13 常用光学材料的透光特性[4]

材料	透光区间，nm	材料	透光区间，nm
玻璃	300～30000	氯化钠	200～1700
石英	200～3500	氯化钾	400～2100
氟化锂	200～600	溴化钾	200～2500
氟化钙	200～900	溴化铊和碘化铊	500～3800

滤色片的选用必须根据滤色片与待测溶液为互补的原则。其配合关系列入表2-1-14。

（四）溶剂的选择

溶质和溶剂如相互作用，其吸收曲线将不符合比耳定律。同一物质在不同的溶剂中，吸

表 2-1-14 滤色片与待测溶液颜色的配合[4]

溶液颜色	滤色片		溶液颜色	滤色片	
	颜色	波长，nm		颜色	波长，nm
青紫	绿黄	540～560	绿黄	青紫	430～440
蓝	黄	570～600	黄	蓝	440～450
蓝绿	橙红	600～630	橙红	蓝绿	450～480
绿蓝	红	630～670	红	绿蓝	490～530
绿	紫	400～442	—	—	—

收谱带常有些变化。溶剂为极性分子时更容易发生这种现象。选择溶剂时应注意以下几点。

（1）在选定的波长范围内，溶剂必须有较大的透过率。常用溶剂透过紫外光的最短波长列于表2-1-15。

表 2-1-15 常用溶剂透过紫外光的最短波长[2,4]

单位：nm

光程，cm	0.1	1	2	4	光程，cm	0.1	1	2	4
异戊烷	—	179	—	—	异丙醇	—	210	—	—
正己烷	187	200	205	209	乙醚	—	225	—	—
环己烷	190	195	200	207	氯仿	223	237	243	246
环庚烷	—	<200	—	—	四氯化碳	245	257	—	262
异辛烷	—	<210	—	—	水	187	191	193	195
二氯甲烷	—	230	—	—	苯	—	280	—	—
四氯乙烷	—	290	—	—	吡啶	—	305	—	—
甲醇①	—	205	—	—	甲酸甲酯	—	260	—	—
乙醇	198	204	209	214	乙腈	—	215	—	—

① 上海试剂总厂生产有紫外光学纯级别的甲醇，适合于紫外分光光度法的应用。起始透光<200nm/1cm；50%透光<220nm/1cm。

（2）对试样要有一定的溶解度。定性试验时，只要微溶即可。定量测定时，必须全溶。

（3）应注意溶剂与试样是否发生化学反应或缔合，是否产生氢键等。

（4）应分别测定试样在酸性、中性和碱性介质中的谱图。

一般情况下，尽量与资料或标准谱图中所用溶剂相一致。若要绘制一系列具有参考价值的谱图资料，应参照著名的标准谱图。如"The Sadtler Standard Spectra"中常用甲醇、异辛烷、环己烷、二氧六环等。

（五）定量测定

紫外分光光度法不仅可用于定性分析，而且更适合于定量测定。这方面的研究工作在很多领域都很活跃。

单组分试样的测定比较简单。首先必须确定待测物质在选定的浓度范围内对光线的吸收是否符合比耳定律。可以把标准试样配成三种浓度差别较大的试液，在选定的波长处测定光密度值，计算比消光系数E。如果测得的E值相等，证明在选定的浓度范围内符合比耳定律。如果测得的E值不相等，表示在选定的浓度范围内不符合比耳定律，那就需要配置更多的不同浓度的试液，测定并绘制出光密度对浓度的工作曲线。若工作曲线不太弯曲的话，就可以根据工作曲线进行测定。

1. 定量分析中的背景校正及多组分的计算[5]

即使在进行简单组分的定量测定中也要进行空白或背景校正。对于单组分及多组分定量测定的计算，ASTM E 169—63推荐以下处理方法。

根据比耳定律，定量分析的计算公式（其定义和符号由ASTM E 131确定）如式(2-1-2)：

$$A=a\ b\ c=(\varepsilon/M)\cdot bc \qquad (2\text{-}1\text{-}2)$$

$$c=A/a\ b$$

式中 A——光密度；

a——吸收率；

b——吸收池长度，cm；

c——浓度，g/L；

ε——克分子吸收率；

M——分子量。

又规定 c 为样品中待测组分的百分含量(g/100g)，c_s为试液中待测组分的浓度(g/L)，所以：

$$c\%=(c/c_s)\times 100=(A/a\ b\ c_s)\times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}3)$$

由于操作中往往要进行稀释，设 f 为稀释因子，则：

$$c\%=(c/c_s)\times 100=(Af/a\ b\ c_s)\times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}4)$$

分析类型的图例见图2-1-13，其计算方法分述如下。

图 2-1-13 分析类型图例

（1）不进行背景校正的一元组分的计算如式(2-1-5)，参见图2-1-13中图(1)。

$$c\%=(Af/a\ b\ c_s)\times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}5)$$

（2）只进行简单的背景校正的一元组分的计算如式(2-1-6)，参见图2-1-13中图(2)。

$$c\,\% = \frac{(A_1 - A_2)\cdot f}{a\ b\ c_s} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}6)$$

此处下标应为分析波长。A_2是由标准曲线中选定的较长波长处测得的校正值，其A_2应小于$A_1/100$。

（3）倾斜型背景校正的一元组分的计算如式(2-1-7)，参见图2-1-13中图(3)。

$$c\,\% = \frac{(A_1 - SA_2)\,f}{a_1 b\ c_s} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}7)$$

式中S为背景曲线上波长1和波长2之间的斜率，或测定波长处背景吸收的比值。

（4）直线背景校正的一元组分的计算如式(2-1-8)，参见图2-1-13中图(4)。

$$c\,\% = \frac{A_1 - \dfrac{A_2 + A_3}{2}}{a\ b\ c_s} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}8)$$

该方法对于具有尖锐吸收峰的物质的测定是很有效的。波长 2 和波长 3 选择在测定波长 1 的两边吸收较小的地方。吸收率是由纯样品测得的有效吸收率。该计算公式仅仅适用于A_1的波长正好在A_2和A_3波长中间的特殊情况。一般情况下的计算见式(2-1-9)：

$$c\,\% = \frac{f\left\{A_1 - \left[A_3 + (A_2 - A_3) \times \dfrac{\lambda_3 - \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_2}\right]\right\}}{a\ b\ c_s} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}9)$$

（5）由曲线外的数据进行背景校正的一元组分的计算，如式(2-1-10)：

$$c\,\% = \frac{(A - x)\,f}{a\ b\ c_s} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}10)$$

通常用其它的分光光度法资料进行经验校正。由观察值减去该数值后作为有效吸收。例如，已知的干扰物质以滴定法测定其浓度，由此计算为吸光度后再相减。

（6）二元组分，其吸收峰互不重叠。可应用方法（1）进行二次运算。还有一种情况是一种化合物，其浓度与消光系数的乘积大于另一化合物浓度与消光系数乘积的100倍。这时，后者可忽略不计。

（7）二元组分仅有一个组分的吸收峰相重叠时，选择分析波长，使组分y对组分x的测定没有干扰，见图2-1-13中图(5)。这时：

$$c_x\% = (Af/a\ b\ c_x) \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}11)$$

计算组分x在重叠吸收部分的另一选定测定波长处的吸收。

$$A_{2x} = a_{2x} b\ c_x \qquad (2\text{-}1\text{-}12)$$

组分y的浓度由式(2-1-13)计算：

$$c_y\% = \frac{(A_2 - A_2 x)\cdot f}{a_2 b\ c_y} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}13)$$

（8）两个化合物的吸收互相重叠时，见图2-1-13中图(6)，可用吸收比例法（图解法）计算或由式(2-1-14)、(2-1-15)计算。

$$c_x\% = \frac{a_{y2}A_1 - a_{y1}A_2}{bc_x(a_{y2}a_{x1} - a_{y1}a_{x2})} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}14)$$

$$c_y\% = \frac{a_{x_2}A_1 - a_{x_1}A_2}{bc_y(a_{y_1}a_{x_2} - a_{y_2}a_{x_1})} \times 100 \qquad (2\text{-}1\text{-}15)$$

（9）对于两个以上的组分，其吸收峰又互相重叠时，应用矩阵转换计算法。详见ASTM E 168或参阅其它文献。用计算机联机或脱机进行吸收光谱中多元组分的计算则方便的多。如果所用的仪器带有导数测量装置，对于消除基线背景干扰，以及对二个或二个以上重叠吸收带的检出和痕量测定都将非常有利。

2．导数光谱

当获得以导数方式输出的信息后，对这种导数图形要进行识别和考察。假定某单一吸收曲线近似高斯曲线，其"基本曲线"和一至四阶导数曲线示于图2-1-14[6]。由图中可见导数曲线具有以下特征：①在基本曲线的极大处，相应的奇阶导数（$n=1,3,5,\cdots\cdots$）曲线通过零点；在基本曲线的两个拐点处，奇阶导数曲线各为极大与极小。②偶阶导数（$n=2,4,6\cdots\cdots$）曲线的峰值对应于偶次导数曲线的极值；基本曲线的拐点对应于偶阶导数的零点。③谱带的极值随着导数阶数的增加而增加，其关系为：极值数＝导数阶数＋1。

图 2-1-14 高斯曲线以及一至四阶导数曲线
1—零阶；2—一阶；3—二阶；4—三阶；5—四阶

导数曲线的测量有切线法、峰-峰法，峰-零法和面积法，见图2-1-15。

（1）切线法 对相邻两峰（谷）作切线，平行于纵轴测量切线与谷（峰）之间的距离，如图2-1-15 a 中 t。此法适用于具有线性背景的谱图。

图 2-1-15 导数曲线的测量

（2）峰-峰法 测量相邻峰谷间的高度。如图2-1-15（a）中 p 或（b）中 f。此法用于多组分分析。还有测量图中 p_1/p_2 的方法，称为峰-峰比法。当 $p_1/p_2 \neq 1$ 时，表示谱图中存在背景干扰。

（3）峰-零法 测量峰顶到零线间的垂直距离。如图2-1-15（a）中 z。适用于横轴信号的高阶导数的测量。

（4）面积法 根据一阶或二阶导数曲线面积正比于有关物质浓度的关系，进行定量测定。

3．差示分光光度法

分光光度法长期以来广泛地应用于微量物质的测定。一般情况下，分光光度法的相对误

差较大（约为百分之几），不适用于那些要求相对误差低于千分之几的高含量物质的测定。对此，差示分光光度法可以对高浓度或低吸光度的溶液进行测定。在适当的条件下对高含量(90%以上的成分)的测定，可得到与重量法或容量法同等的精确度。

一般分光光度法对于光密度的测量范围在0.2～0.8(透过率约20～65%)之间时误差较小（光密度在0.4343或透过率在36.8%时误差最小）。差示分光光度法是用一个或几个已知浓度的标准溶液作参比，代替空白参比溶液。使高浓度溶液的光密度降至0.2～0.8的精确测量范围之间。也可用减光片（或称灰玻璃）代替标准参比溶液，使用起来更加方便。

按所选择测量条件的不同，差示分光光度法分三种类型，见图2-1-16所示。

（1）高吸光光度法　光电池未受光(切断光路）时，其透过率为0%(相当于全吸收)。使入射光通过一个比试样溶液稍稀的参比溶液后照射到光电池时，调节100%旋纽，使透过率为100%。适合于高含量的测定。

图 2-1-16　不同类型差示分光光度法图示
1—参比溶液；2—试样溶液；3—参比溶液1；4—参比溶液2

（2）低吸光光度法　首先用空白溶液调节透光度为100%，然后用一种较试样溶液浓度稍浓的参比溶液调节透光度为0%，再进行测量。适合于痕量物质的测定。

（3）最精确法　选择两个组分相同而浓度不同的溶液作参比溶液，使试样溶液的浓度介于二者之间。调节仪器使浓度较大的参比溶液的透光率为0%，而浓度较小的参比溶液的透光率为100%。当二个参比溶液浓度之差越小时越精确。

以上各参比溶液均可用减光片代替。有的分光光度计带有此附件，如国产521型、7215G型分光光度计即带有吸光度为0.5、1.0和1.5三个减光片。还可以定做一些不同吸光度（不一定严格要求吸光度正好为某一数值）的减光片以供灵活选用，也可以组合使用。

（六）常用的检索工具

1. 有机电子光谱资料 (Organic Electronic Spectra Date)

自1946年始，约每两年出一卷，收集了几十种刊物中发表的新化合物的紫外光谱资料。

2. 萨特勒标准光谱，紫外分册 (The Sadtler Standard Spectra, Ultraviolet)

对每种化合物给出一至三幅酸性、中性和碱性介质中的紫外吸收光谱。具有化学名称索引、分子式索引、化学分类索引和吸收峰位置索引。索引中同时给出相应的红外吸收光谱和核磁共振谱图的编号，以便互检。

3. 分析化学手册，第三分册(电化学分析与光学分析)

4. 橡胶工业有机助剂紫外光谱图，收集了橡胶工业中常用的有机助剂的紫外光谱图(西北橡胶工业制品研究所)

三、应　用

（一）防老剂和促进剂的紫外光谱与比色分析

橡胶工业中紫外分光光度法的应用也很广泛。特别是对于橡胶有机助剂中防老剂和促进剂的分析。对于纯净的化合物可直接与已知的紫外吸收光谱相比较进行鉴定。如原材料的鉴别，橡胶制品表面喷霜的鉴定，以及橡胶制品抽出物经分离提纯后，分离组分的鉴定等。

混炼橡胶或硫化橡胶中防老剂和促进剂的分析，首先应选择合适的溶剂以便从试样中抽提出待测成分。其抽出物中常常含有填充油、软化剂、游离硫、防老剂、促进剂以及一些反应产物等。若试验室中拥有较先进的仪器可以记录导数光谱的话，抽出物可以经过简单的分离或者不经分离就可对有机助剂进行鉴定或测定。否则必须采取必要的分离手段以排除干扰。这些分离鉴定的方法有选择性抽提法、抽提分解法、显色法和色层分离法（包括纸上层析、薄层层析和柱上层析）。

1. 防老剂定量测定实例

生胶中防老剂的常规分析可以用选定的溶剂溶解或抽提，并稀释至一定容积然后在某一波长直接测定吸收强度。计算时加一校正系数以排除干扰。例如丁苯橡胶中胺类防老剂的测定，先用溶剂溶解，测定吸光度（D），减去聚合物吸收的修正值（P），根据式(2-1-16)计算防老剂的含量[7]：

$$C=\frac{D-P}{E} \tag{2-1-16}$$

式中　C——防老剂含量；

D——吸光度；

E——为防老剂的比消光系数；

P——吸收修正值。

该方法所用的溶剂、波长和修正值列于表2-1-16。

表 2-1-16　丁苯橡胶中防老剂的测定条件[7]

聚合物	防老剂	溶剂	波长，nm	修正值
高温聚合丁苯橡胶	N-苯基-β-萘胺	甲苯	309±1	0.085
		甲苯环己烷	309±1	0.115
	丙酮与二苯胺的反应产物	乙醇:甲基环己烷（15:85）	288±1	0.235
	烷基化二苯胺	甲基环己烷	288±1	0.225
		乙醇:甲基环己烷（15:85）	288±1	0.235
低温聚合丁苯橡胶	N-苯基-β-萘胺	甲苯	309±1	0.28
		甲基环己烷	309±1	0.325
	丙酮与二苯胺的反应产物	乙醇:甲基环己烷（15:85）	288±1	0.495
	烷基化二苯胺	甲基环己烷	288±1	0.495
		乙醇:甲基环己烷（15:85）	288±1	0.495

排除干扰的另一个办法是改变溶液的pH值，使吸收谱带向长波方向移动。同时增加吸收强度以减小误差。酚类防老剂在紫外部分的吸收与胺类防老剂相比，其消光系数只有后者的十分之一左右，而且吸收峰的波长较短，受干扰的影响大。增加溶液的pH值，则最大吸收向长波方向位移20nm左右，消光系数也增大。例如，丁苯橡胶中的酚类防老剂烷基取代苯酚（Wing stay S）经溶剂抽提后于310nm处分别测定碱性乙醇溶液中的吸光度（D_B）和中性乙醇溶液中的吸光度（D_N），由式（2-1-17）计算防老剂的含量[8]：

$$c = \frac{D_B - D_N}{E} \qquad (2\text{-}1\text{-}17)$$

式中 c——防老剂含量；

E——消光系数；

D_B——碱性乙醇溶液的吸光度；

D_N——中性乙醇溶液的吸光度。

其它酚类防老剂也可以应用上述方法处理。

例如防老剂2246和防老剂6（三-苯基乙基苄基）亚磷酸酯的同时测定[9]。取橡胶的乙醇抽提液1份调成碱性（1mol/L），另1份为中性，分别在296nm和310nm处测定吸收。以两个联立方程计算二者的含量。

显色测定法也是有效地排除干扰的方法之一。显色的方法有氧化、还原和偶联。显色后的物质在可见光部分呈现较强的吸收。例如萘胺类防老剂的偶联测定，用乙醇抽提出胶料中的防老剂，抽提液以氯化对硝基重氮苯显色在530nm处测定。酚类防老剂的乙醇抽提液加入4%的磷钼酸溶液，然后用氢氧化铵调成碱性于680nm处测定。也可以用氯化对硝基重氮苯显色，用NaOH水溶液调成碱性比色测定。对苯二胺类防老剂的乙醇抽提液可以用过氧化苯甲酰（0.5g过氧化苯甲酰溶于苯及2.5ml冰醋酸，然后用苯稀释至100ml）氧化后比色测定。其中防老剂H的测定波长是448nm，防老剂4010NA的测定波长是425nm，防老剂4010的测定波长是425nm。

2. 促进剂的测定实例

胶料中的促进剂可以用选择性抽提法或抽提分解法分离测定。选择性抽提法是以碱性或酸性抽提液分别从胶料中选择性地抽提出酸性或碱性促进剂，以达到分离的目的。

例如，秋兰姆类促进剂和二硫代氨基甲酸盐类促进剂同时存在时，可以先用加入磷酸的酸性乙醇抽提[10]，这时二硫代氨基甲酸盐分解，释放出二硫化碳。将游离的二硫化碳引入二甲胺中，则生成二甲基二硫代氨基甲酸的二钾胺盐。以95%的乙醇为溶剂在287nm处定量测定。定量测定后的残余物用NaOH中和，加入亚硫酸钠使秋兰姆类分解也释放出二硫化碳。再用上述方法定量测定二硫化碳。

3. 色层分离法

包括纸上层析、薄层层析和柱上层析。早先的工作多用纸上层析法进行分离鉴定。60年代以来，薄层层析法迅速发展，很快取代了纸上层析法。薄层层析法将在下一章专门叙述。紫外光谱法可以利用薄层层析法操作简单、分离效果好的特点，对薄层斑点作进一步的紫外光谱鉴定。分析化学领域中近20年来发展起来的高效液体色谱法是应用于硫化胶组成剖析的有效分离鉴定方法。

柱上层析法常以氧化铝或硅胶为吸附剂。以环已烷、苯、乙醇等溶剂以及它们之间不同比例的混合物作为淋洗液进行硫化胶抽出物的梯度层析[11,12]。该方法可以对硫化胶进行较

充分地剖析。当以环己烷以及苯/环己烷混合液为淋洗液时，大量的软化剂和少量的防老剂被淋洗出.以苯与乙醇及其混合液为淋洗液时，大部分防老剂被淋洗出。当淋洗液的洗释能力进一步增强时，促进剂被淋洗出。柱上层析分离效果的好坏关键在于分离效果的观察。一般以荧光灯观察并控制淋洗液洗释能力变化的大小。这一方法比薄层层析法操作复杂而费时，但能得到对胶料抽出物较全面的认识。该方法的分离效果很好，分离出物质的纯度高，得到的量也较多，可以进一步作紫外光谱、红外光谱分析。

紫外光谱也可以用制膜法进行测定。这主要是针对透光性能好的材料。例如不加非透明材料的混炼胶溶解后在石英片上自然挥发制膜。可测定胶料中防老剂在加热（模拟硫化条件）前后的变化。以及加热处理以后测定胶膜用溶剂抽提前后的紫外光谱图。

（二）工艺填充油的分析

用柱上层析法（以硅胶作吸附剂）可以将填充油分成非芳香族类（正庚烷淋出部分）、芳香族类（苯淋出部分）以及极性类（吡啶淋出部分）三部分[13]。然后以正庚烷或甲基环己烷与95%的乙醇（85:15）作溶剂，对各组分以及原来整个组分在215～320nm处进行紫外分光光度法测定。求出230nm、247nm和267nm处的消光系数。其差别是，芳香族的消光系数最大，极性类次之，非芳香族最小。以此为依据对胶料中填充油进行鉴定。

（三）炭黑的分析

1. 炭黑吸碘量测定的差示光度法[14]

称取0.5～3g炭黑（比表面积在0～40时称取3.0g；40～80时称取2.0g；80～135时称取1.0g；135～200时称取0.5g）加入50cm碘标准溶液混合，振荡，离心分离。取其清液在550nm处以另一碘标准溶液（最好以减光片代替）作参比，用1cm比色池测定光密度。按式（2-1-18）计算吸碘量：

$$吸碘量=\frac{(D_0-D')\cdot V\cdot c}{D_0\cdot W}\times 126.9 \qquad (2\text{-}1\text{-}18)$$

式中 D_0——炭黑吸附前标准溶液的光密度；

D'——炭黑吸附后溶液的光密度；

V——移取碘标准溶液的容积，L；

c——碘标准溶液的浓度；

W——称取炭黑样品的质量，g。

也可绘制工作曲线，按ISO1304方法配制0.0500mol/L的碘标准溶液。用每升含57±0.01g的KI水溶液稀释为如表2-1-17中系列标准溶液。

表 2-1-17 绘制工作曲线用碘标准溶液

标准溶液	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
浓度，mol/L	0.0500	0.045	0.040	0.035	0.030	0.025
碘值 I_0	317.3	285.5	253.8	222.1	190.4	158.6

表中碘值I_0（50cm³碘溶液中含有碘的毫克数）按式（2-1-19）计算：

$$I_0=126.9\times 50\text{mol/L} \qquad (2\text{-}1\text{-}19)$$

然后于550nm处用1cm比色池，先以吸光值$D=2.02$左右的减光片为参比，测定溶液Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的光密度，绘制出工作曲线Ⅰ（见图2-1-17），再以$D=1.30$左右的减光片为参比，

测定Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ溶液的光密度，绘制出工作曲线Ⅱ（见图2-1-17）。曲线Ⅰ适用于吸碘量<60的炭黑的测定，曲线Ⅱ适用于吸碘量>60的炭黑的测定。

$$吸碘量=\frac{I_{n0}-I'_n}{W} \qquad (2\text{-}1\text{-}20)$$

式中 I_{n0}——吸附前碘溶液的碘值；

I'_n——吸附后碘溶液的碘值；

W——碳黑样品质量，g。

该方法可改为半微量测定法[14]，对0.03～0.05g炭黑样品进行吸碘量的测定。测定波长在510nm，比色池厚度为0.5cm。炭黑样品与2.5cm³碘标准溶液在离心试管中混合，振荡，离心分离。以差示光度法测定清液的光密度，从工作曲线上查出碘值I_{n0}和I'_n。计算吸碘量。半微测定工作曲线的绘制方法：在510nm处用0.5cm比色池，以吸光值$D=1.57$左右的减光片为参比，对表2-1-17中溶液Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ测定，绘制工作曲线Ⅰ。以$D=1.10$左右的减光为参比，对溶液Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ测定光密度，绘制工作曲线Ⅱ。曲线Ⅰ适用于吸碘量<60的炭黑的测定，曲线Ⅱ适用于吸碘量>60的炭黑的测定。工作曲线的形式及计算同常量法。

2．炭黑类型的鉴定[15]

称取5mg炭黑与0.75cm³，20%（W/V）的平平加水溶液混合，于玻璃研钵中研磨分散或用250W超声波清洗机分散，用蒸馏水转移稀释为1mg/100cm 的浓度。在波长430nm和750nm处测量光密度D值。计算出比色指数$I_c\left(I_c=\frac{D_{430}}{D_{750}}\right)$及平均吸光$A_m\left(A_m=\frac{D_{430}+D_{750}}{2}\right)$。以$I_c$对$A_m$作图。见图2-1-18。在$I_c$-$A_m$图中，$I_c$座标上的投影可分为六个区域。Ⅰ相当于滚筒炭黑；Ⅱ相当于超耐磨炉黑和瓦斯槽黑；Ⅲ相当于中超耐磨炉黑；Ⅳ相当于高耐磨炉黑；Ⅴ相当于通用炭黑；Ⅵ相当于低补强炉黑。例如：细热裂炭黑，中热裂炭黑，喷雾炭黑和半补强炉黑。在第Ⅵ区域中的四种炭黑的I_c值相近似，但是A_m值不同，仍可以相互区别。

图 2-1-17 常量法炭黑吸碘量工作曲线

图 2-1-18 工业原料炭黑的I_c-A_m图及在I_c座标上的投影

硫化胶中炭黑的回收方法有热裂法和湿法氧化法。热裂法是在氮气环境中于400～600℃左右的温度下破坏高聚物，然后酸洗、水洗、干燥。干燥后的炭黑用上述方法测定I_c和A_m值，鉴炭黑类型。湿法氧化法可在80℃下以浓硝酸破坏聚合物。丁基橡胶先用二氯代苯煮

沸，冷却至80～90℃时，在四氧化锇存在下以叔丁基过氧化物回流煮沸，然后再用硝酸分解。分解后的混合酸液离心分离，弃去清液。回收的炭黑反复用0.1mol的硝酸铵水溶液洗涤，至pH≈5时弃去清液，于200℃的烘箱中烘干。随后用丙酮、氯仿、丙酮浸泡，以除去有机物。再烘干后用上述方法测定I_c值和A_m值进行类型推断。

当硫化胶中存在有惰性填料，如陶土、硅藻土时，可以在清洗时控制pH至中性，炭黑溶液即形成胶体。离心弃去惰性填料，然后调至酸性并加入硝酸铵溶液使炭黑可以在离心时沉淀回收。

（四）橡胶的分析

1. 胶型鉴定

胶型鉴定方法有简单的燃烧试验法和显色法，比较可靠的仪器分析方法有红外光谱法和气相色谱法。紫外光谱法也可以对橡胶的类型进行鉴定[16]。它分为收集热解气体的气体法和收集热解液体的溶液法。

气体法是用1cm带塞气体比色池收集热解气体，记录180nm至大约260nm范围的紫外光谱。溶液法是将热解气体和热解液溶于某一溶剂中，记录200～300nm处的紫外光谱。与已知谱图相对照进行鉴别。不同高聚物的特征吸收列于表2-1-18和图2-1-19至图2-1-22。

表 2-1-18 几种聚合物的热解气体紫外光谱

名　　称	特征吸收带	次级吸收带	备　　注
天然橡胶	220～225		
丁苯橡胶	200～260		
聚硫橡胶	195～205		
丁腈橡胶	195～225		与聚丁二烯谱图相似，可根据燃烧试验或红外光谱法区别之
丁基橡胶	194	200	
氯磺化聚乙烯	195～220		
丙烯酸酯	195～200		
聚苯乙烯	195～200	235～240	
硫磺生成SO_2气体	195～220	295～320	可对硫化体系加以区别

图 2-1-19 天然橡胶热解物紫外光谱

图 2-1-20 丁苯橡胶热解物紫外光谱
A—28%苯乙烯；B—50%苯乙烯；C—60%苯乙烯

图 2-1-21 聚硫橡胶热解物紫外光谱

图 2-1-22 丁腈橡胶热解物紫外光谱

图 2-1-23 聚苯乙烯和苯乙烯的紫外光谱
1—苯乙烯（0.5g/L，1cm比色池）
2—聚苯乙烯（4.422g/L，1cm比色池）

2. 高聚物的紫外光谱法测定实例

对于含有苯乙烯的聚合物有以下几种测定方法。

（1）基线法　聚苯乙烯中苯乙烯单体含量的测定[16]，如图2-1-23，通过292nm吸收带的相邻两峰谷作切线，测量292nm处的光密度差D_1，以此计算苯乙烯含量，可排除聚苯乙烯的干扰。

（2）分解定量法　例如丁苯橡胶或硫化胶中苯乙烯含量的测定[17]。试样先用乙醇（对未硫化的混炼橡胶）或用氯仿（对于硫化橡胶）抽提，然后加入浓硝酸分解，加热回流16小时以上。加入氢氧化钠中和，用乙醚抽提三次，水洗抽出液，充分除去硝酸和硝酸盐后，再用0.1mol氢氧化钠水溶液抽提三次以上。把该抽出液用0.1mol氢氧化钠水溶液稀释至适当浓度，于265nm、273.25nm和285nm处测定光密度，求出比消光系数E_0用已知不同苯乙烯含量的几种丁二烯-苯乙烯共聚物和聚丁二烯进行同样处理。在上述三个波长处测定光密度，分别求出三个波长处的比消光系数E_B（丁二烯和苯乙烯共聚物氧化产物的比消光系数）、E_s（丁二烯氧化产物的比消光系数）。

$$苯乙烯含量\% = \frac{E - E_B}{E_s - E_B} \qquad (2\text{-}1\text{-}20)$$

如果在三个波长处测定值与由式（2-1-20）计算的结果不一致，表示有其它物质干扰。

以上操作可以简化，当用碱部分中和后直接测定300nm（硝酸的吸收）、285nm（硝酸的吸收）和275nm（丁苯橡胶分解产物的吸收）处的光密度D，分别按式（2-1-21）、（2-1-22）求出苯乙烯含量。

$$苯乙烯含量\% = 92.86D_{275} - 53.18D_{285} + 0.77 \qquad (2\text{-}1\text{-}21)$$

$$苯乙烯含量\% = 57.94D_{275} - 21.09D_{300} - 1.82 \qquad (2\text{-}1\text{-}22)$$

以上两个公式求出的苯乙烯含量之差大于2%时，表明该简易法不适用，小于2%时，该

方法成立。

（五）交联键类型的研究及其它

聚合物分子中硫黄链紫外光谱的吸收强度和位置主要与链长有关[19]。单硫键的吸收峰在220nm附近；双硫键的吸收峰在240～260nm附近；多硫键的吸收峰在260～290nm之间。

反应性（不抽出）防老剂的研究[19,20]。将未加入非透明填料的混炼橡胶溶解在适当的溶剂中，于石英片上制膜。将此薄膜连同石英片在模拟硫化条件下加热硫化，硫化后经溶剂抽提处理。在以上处理的各步骤中，分别记录硫化前后的紫外光谱。硫化以后的胶膜经溶剂抽提前后的紫外光谱以资比较。若配以元素分析，还可以对反应后接在高聚物上芳胺基团的量进行测定。

（六）反应动力学的研究[21]

例如，促进剂MBT(2-硫醇基苯并噻唑）与防焦剂CTP(N-(环已基硫代）邻苯二甲酰亚胺)在100℃反应不同时间的紫外吸收光谱见图2-1-24。

图 2-1-24 100℃时甲苯溶液中促进剂MBT与防焦剂CTP等分子反应的紫外吸收光谱

促进剂MBT在328nm处有最大吸收。线5为7分钟后的吸收曲线；线10为21分钟50秒后的吸收曲线；线18为60分钟25秒钟后的吸收曲线。

第三节 原子吸收光谱法[30～45]

一、基本原理

（一）概论

原子吸收光谱法，通常又称原子吸收法。自从1953年澳大利亚物理学家沃尔什（A. Walsh）建议采用原子吸收光谱的化学分析法以后，获得了飞速的发展。我国也于1970年由北京科学仪器厂研究成功WFD-Y_1型单光束火焰原子吸收光谱仪。近年来，随着电子技术的发展，各种光源的出现，双光束多道分光光度计的设计成功，以及微处理机的使用，实现了1小时可将50种样品6种元素进行测定。目前，原子吸收光谱法已经是一种高度现代化的无机元素分析仪器，广泛地应用在地质、冶金、石油、化工、机械、建材、农业、医药卫生和环境检测等各个领域里。

根据原子化的方法，原子吸收光谱法大致可分为火焰法和无焰法两种。被测元素的原子化是原子吸收光谱分析过程中的中心环节。实现原子化的方法很多，最常用的是化学火焰法。此外还有等离子火焰法、阴极溅射法、电热法、高频感应加热法、闪光加热法、激光法，以及粉末燃烧法等。火焰法和电热原子化法是目前比较常用的方法。化学火焰主要有乙炔-空气和乙炔-氧化亚氮两种；电热原子化器有石墨炉和钨丝、钽片等金属炉，此外石英管原子化器常用于测定砷、锑、铋等元素。由于篇幅所限，本节主要是叙述乙炔-空气火焰原子吸收光谱和基本原理及它在橡胶工业分析上的应用。有关原子吸收光谱的理论及其在各个领域中的应用，请参阅有关专著。

（二）原理

将金属盐水溶液连续地雾化喷入火焰，在高温下金属元素变成原子状态。这样得到的原子，通常是具有最稳定的电子排列，即处于基态（Ground state）。当辐射通过原子蒸气，且辐射频率相应于原子中的电子由基态跃迁到所容许的较高能态，就发生共振吸收，原子由基态上升至高能态，即处于激发态（Excited state）激发态的原子是不稳定，很快地又回到基态，并以光的形式释放出能量（$\Delta E=h\nu$）。原子的能级及其跃迁过程如图2-1-25所示。

原子吸收光谱法则是测定基态原子对光量子的吸收；相反地，火焰光度分析即是观测激发态原子回到基态时产生的光谱分析。原子吸收光谱通常位于光谱的紫外区和可见区，由于原子能级是量子化的，因此在所有的情况下，原子吸收线常用三个量来表示，即吸收线的特征波长、吸收线的轮廓和吸收线的强度。

（三）定量分析的理论基础

原子吸收光谱法基本任务是进行无机元素的定量分析。设一束具有振动频率ν的锐线光，由空心阴极灯发出，穿过长度为L的原子蒸气层，如图2-1-26所示。

图 2-1-25　原子吸收与发光过程

图 2-1-26　原子吸收过程

根据朗伯特-比耳定律，吸光度与被测元素的浓度具有如下的关系式：

$$A=\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)=KcL \qquad (2\text{-}1\text{-}23)$$

式中　K——比例常数；

c——被测试液中某元素的浓度；

L——蒸气层（火焰）厚度。

在一定条件下，K和L是常数，因此，被测溶液某一元素的浓度与吸光度成线性关系，这就是原子吸收光谱法的定量分析基础。

二、实验技术

（一）原子吸收光谱仪

原子吸收光谱仪、最早都采用单光束，但近年来，双光束型双道和多道的仪器日渐增

多，由于光源、燃烧器以及电学线路的不断创新与改进，可以定量的元素增多，测定的灵敏度和精度也得到显著的改善，尤其是采用零点自动调节，浓度自动显示，以及自动进样等技术，分析效率有很大的提高。图2-1-27为单光束型原子吸收光谱仪的结构原理简图。

图 2-1-27 单光束原子吸收光谱简图

1—空心阴极灯；2、4—透镜；3—原子化器；5、8—狭缝；6—光栅；7—反光镜；9—检测器

图 2-1-28 双光束原子吸收光谱结构图

1—空心阴极灯；2—光束分割器；3—反射镜；4—透镜；5—原子化器；6—旋转调制器；7—光栅；8—狭缝；9—单色器；10—凹面反射镜；11—检测器

来自空心阴极灯的锐线光束，通过火焰原子化器，与火焰中被测元素发生共振吸收后，透过光径光栅分光后，进入光电检测器，记录吸收前后的光强度。图2-1-28为双光束(双道)原子吸收光谱仪原理结构图。

光束分割器与入射光成45°角，一部分通过光束分割器，另一部分沿直角方向反射，进入火焰。旋转调制器是一个半圆形前表面镜，装在一个旋转轴上，靠同步电机带动。当旋转调制器的前表面镜旋转到底处时，参比光束(I_0)进入单色器；当旋转到高处时，样品光束(I)进入单色器。A道采用Ebert型衍射光栅单色器，而B道采用干涉滤光片。

（二）空心阴极灯

空心阴极灯是一种阴极呈空心圆柱形的气体放电管。空心阴极内装有一个由被测元素纯金属或合金做成的圆柱形空心阴极和一个钨制阳极。两极被封闭在充有低压惰性气体的玻璃套管内。空心阴极腔的对面是能透过所需要的辐射的光学窗口(石英或光学玻璃)。空心阴极灯发射被测元素锐线光谱的机理是这样：当空心阴极灯两极加以几百伏高压时，这时电子离开阴极飞向阳极。在飞向阳极过程中电子受到加速，与气体原子相碰撞，并使之电离。带正电荷的载气离子从电位差获得动能，当正离子的动能达到足以克服金属阴极表面的晶格能时，如果一旦撞击阴极表面上，就能够将原子从晶格中溅射出来。被溅射出来的原子积聚在

空心阴极内，这些原子再与电子、填充气的原子、离子等发生非弹性碰撞而被激发，发射出被测元素的特征共振线。原子吸收光谱常用的分析线见表2-1-19

表 2-1-19 原子吸收分光光度法中常用的分析线[4]

元 素	谱线波长，nm	元 素	谱线波长，nm	元 素	谱线波长，nm
Ag	328.07, 338.29	Hg	253.65	Ru	349.89, 372.80
Al	309.27, 308.22	Ho	410.38, 405.39	Sb	217.58, 206.83
As	193.64, 197.20	In	303.94, 326.61	Sc	391.18, 402.04
Au	242.80, 267.60	Ir	209.26, 208.88	Se	196.09, 203.99
B	249.68, 249.77	K	766.49, 769.90	Si	251.61, 250.69
Ba	553.55, 455.40	La	550.13, 418.73	Sm	429.67, 520.06
Be	234.86,	Li	670.78, 323.26	Sn	224.61, 286.33
Bi	223.06, 222.83	Lu	335.96, 328.17	Sr	460.73, 407.77
Ca	422.67, 239.86	Mg	285.21, 279.55	Ta	271.47, 277.59
Cd	228.80, 326.11	Mn	279.48, 403.68	Tb	432.65, 431.89
Ce	520.0 , 369.7	Mo	313.26, 317.04	Te	214.28, 225.90
Co	240.71, 242.49	Na	589.00, 330.30	Th	371.9 , 380.3
Cr	357.87, 359.35	Nb	334.37, 358.03	Ti	364.27, 337.15
Cs	852.11, 455.54	Nd	463.42, 471.90	Tl	276.79, 377.56
Cu	324.75, 327.40	Ni	232.00, 341.48	Tm	409.4 ,
Dy	421.17, 404.60	Os	290.91, 305.87	U	351.46, 358.49
Er	400.80, 415.11	Pb	216.70, 283.31	V	318.40, 385.58
Eu	459.40, 462.72	Pd	247.64, 244.79	W	255.14, 294.74
Fe	248.33, 352.29	Pr	495.14, 513.34	Y	410.24, 412.83
Ga	287.42, 294.42	Pt	265.95, 306.47	Yb	398.80, 346.44
Gd	368.41, 407.87	Rb	780.02, 794.76	Zn	213.86, 307.59
Ge	265.16, 275.46	Re	346.05, 346.47	Zr	360.12, 301.18
Hf	307.29, 286.64	Rh	343.49, 339.69		

空心阴极灯的发射特性取决于工作电流，应按照每只灯上标示的最宜工作电流进行操作。过低稳定性差，灵敏度低；过高，放电也不稳定，并且会引起谱线变宽，导致灵敏度下降，校正曲线弯曲和灯寿命缩短。

（三）火焰原子化器

原子化器是原子吸收的关键部件之一。它实际上是一个喷雾燃烧器。一个性能优良的原子化器，必须能方便地调节试液的吸取量，在单位时间内能使吸取的试液尽可能产生最大数量的微细雾珠，即气溶胶，并使之进入火焰和最大限度地原子化。

目前，火焰原子化器主要是采用预混合式，主要由三个部分组成：雾化器、混合室和燃烧器。预混合式原子化器的优点是：火焰稳定性好，噪声较小，有效吸收光程长。缺点是试样利用率一般只有10%左右。试样浓度高时，盐在混合壁上沉积，会产生“记忆”效应。

（四）乙炔-空气火焰

乙炔-空气火焰是原子吸收光谱分析中最广泛使用的化学火焰之一。它的特点是：火焰稳定，噪声低，分析重复性好。虽然燃烧速度只有15g·cm/s，但火焰温度却是够高，最高温度可达2500K，除M—O键离解能>5eV的元素，如Al(5.89)、Ti(6.9)、Zn(7.8)、Ta(8.4)等外，对多数元素都有足够的灵敏度。乙炔-空气火焰的缺点是：对波长在236nm以下的辐射，存在明显吸电，特别是发亮的富燃火焰，由于存在着未燃烧碳粒，使火焰发射和自

吸收增强，噪声增大。另外由于温度不够高，对一些易生成难熔氧化物的元素，例如B、Be、Al、Se、Y、Zr、Hf、V、Nb、Ta、W、Th、U和稀土金属元素原子化效率较低。

乙炔是易燃易爆的气体，使用时必须注意安全。使用乙炔钢瓶时，压力不要低于0.20 MPa(2.0atm)，否则乙炔气夹带大量的丙酮进入火焰，将对原子吸收的测定产生明显的影响。

（五）分析方法

1. 标准曲线法

这是最常用的方法，又称校正曲线或标准系列法。配制与基体大致相同的不同浓度的待测元素的一系列标准溶液。用空白试液调零，在选定的最佳分析条件下，由低浓度至高浓度依次喷入火焰，分别测定其吸光度A。以吸光度A为纵座标，以被测元素的含量或浓度为横座标，绘制A-C标准曲线。然后，在完全相同的条件下，喷入被测试液，测定其吸光度，由A-C曲线内插法查出未知试液的浓度，从而计算待测样品中元素的百分含量。

2. 标准加入法

又称标准增量法或加入标准法。此法的优点在于，在一定程度上能够消除基体对测定的影响。当被测溶液的基体影响较大，而又没有纯净的空白或测定的是纯物质中极微量的杂质元素时，常用这种方法。但是标准加入法虽然可消除化学干扰和电离干扰的影响，而不能消除分子吸收（背景）的影响。

把适当浓度的试液分成若干等份（一般为5份），除1份外，在其余各份中分别加入相同浓度不同体积的标准液，稀释到相同体积后，测定其吸光度。以加入的待测元素标准液的浓度为横座标，以测得的相应吸光度为纵座标，绘制一直线。将此直线外推，使之与横座标的延长线相交于一点(B)。此点与原点的距离(BO)即为待测试液某元素的浓度，如图2-1-29所示。

3. 内标法

在标准样品和待测样品中，分别加入第三元素作为内标。首先测定标准样品中分析线和内标线的吸光度比，以此比值为纵座标，以标准溶液待测元素浓度为横座标绘制校正曲线。在相同的分析条件下，测定试液的待测元素的分析线和内标线比值，以校正曲线中查出待测元素的浓度，最后计算样品中待测元素的百分含量。

图 2-1-29 标准加入法校正曲线

此法可补偿燃气和助燃气的流量、基体组成、表面张力、吸入速度等因素的变动所造成

表 2-1-20 常见的内标元素[4]

被测元素	内标元素	被测元素	内标元素	被测元素	内标元素
Al	Cr	Cu	Cd, Mn	Na	Li
Au	Mn	Fe	Au, Mn	Ni	Cd
Ca	Sr	K	Li	Pb	Zn
Cd	Mn	Mg	Cd	Si	Cr, V
Co	Cd	Mn	Cd	V	Cr
Cr	Mn	Mo	Sn	Zn	Mn, Cd

的误差，提高测定的准确度和精密度。但是此法必须使用多道原子吸收光谱仪[4]。此外，内标元素的选择是十分重要的，所选用的内标元素与被测元素在基体内和原子化器中所表现的物理化学应该是相同或相似，而且试样中不含这种元素。常用的内标元素如表2-1-20所示。

三、火焰原子吸收光谱法在橡胶工业分析上的应用

（一）样品处理和试液制备

生胶、混炼胶和硫化橡胶样品，根据高聚物的种类和填充剂组分的不同，样品的前处理和试液的制备可按下列三种方法进行。

1．不含硅的碳氢系橡胶

称取一定量样品，置于磁坩埚中，先在电炉上加热至有机物基本分解完毕，再放入550℃±25℃的马福炉内灰化至碳完全烧尽。

灰分用盐酸溶解，如有沉淀，必须过滤。最后配成适当浓度的试液。

2．硅橡胶或含硅的橡胶制品

据高桥良明等人的报道，含硅的橡胶制品在样品的处理过程中，硅元素易和其它元素生成难熔的硅酸盐，例如，硅酸锌等。在原子化时，被测元素的基态原子数减少，吸光度下降，使测定结果偏低。因此，含硅橡胶样品按上节的1进行干法灰化后，必须用47%的氟化氢溶液除硅，然后配成适当浓度的待测试液。

3．含卤素的橡胶样品

含卤素的橡胶样品，例如氯丁橡胶，在样品的处理过程中，由于卤素可能与金属元素生成易升华的卤化物，尤其是高温下灰化，常使测定结果偏低。因此，这类样品不能采用干法灰化，而用浓硝酸-浓硫酸的湿法消化。具体步骤如下：称取一定量的胶样，剪细后置于三角瓶中，加入浓硫酸，加热使样品分解，再小心加入浓硝酸，继续加热至样品完全溶解。稍冷后，转入磁坩埚，蒸干后移入550℃±25℃的马福炉内灰化至碳完全烧尽。灰分用盐酸溶液溶解，配制成适当浓度的待测试液。

（二）应用实例

1．硫化橡胶中锌含量的测定

硫化橡胶中锌元素主要来源是作为增白剂和活性剂而加入的氧化锌，其次是其它配合剂，例如，黄原酸盐和二硫化氨基甲酸盐等。目前测定方法有EDTA容量法和火焰原子吸收光谱法。

（1）样品处理　称取0.1g（精确到0.1mg）剪细的橡胶样品，置于50ml的瓷坩埚中，先在电炉上徐徐加热至无黑烟逸出为止。稍冷后，把坩埚移入550℃±25℃的马福炉内，灰化至碳完全烧尽。

如果是含硅样品，灰化后，应按三、（一）、2步骤进行除硅；如果是含卤素橡胶样品，应按三、（一）、3步骤进行湿法消化。

灰化后的残余物，用1:2盐酸溶液溶解，如有沉淀物须过滤。将溶液转入100ml的容量瓶中，用1:2盐酸溶液定容，如果浓度太高，可适当稀释。

（2）分析测定　在一组5个100ml的容量瓶中，分别吸取2、4、6、8、10ml（10μg/ml）的锌标准液，用1:2盐酸溶液定容，配成0.2、0.4、0.6、0.8和1.0μg/ml的锌标准系列溶液，在选定的最佳分析条件下，测定波长为213.8nm的吸光度，同时进行空白试验。以扣除空白值的标准锌溶液的吸光度为纵座标，以相应浓度为横座标，绘制A-C校正曲线。

在完全相同的条件下，测定试液的吸光度，每种试液至少测定两次，并同时测定空白液的吸光度。

（3）结果处理　从校正曲线(A-C)上查出对应于试液的吸光度的锌浓度，按式(2-1-24)计算橡胶样品中锌的百分含量。

$$\frac{M_t - M_b}{M \times 100} \times f \qquad (2\text{-}1\text{-}24)$$

式中 M_t——从校正曲线上查出试液的锌浓度，μg/ml；

M_b——从校正曲线上查出空白液锌浓度；μg/ml；

m——样品的质量，g；

f——稀释系数。

硫化橡胶中其它金属元素如铜、锰、铁等的测定已有报道，有的已成为标准方法。

2. 合成聚合物中无机元素的测定

在聚合物的生产过程中，从催化剂或多种原材料带进的无机元素很多，例如聚氯乙烯(PVC)中，含有作为稳定剂而加入的脂肪酸锌、铅、钙等盐类，合成橡胶中含有Fe、Ca、Na等元素。用火焰原子吸收法可以方便地测定其含量。

（1）聚氯乙烯中的无机元素的测定　准确称取适量试样溶解于 N,N-二甲基乙酰胺，直接喷入火焰进行分析测定。用标准加入法测定PVC中的Zn、Pb和Ca结果较好。

（2）聚丙烯类聚合物中无机元素的测定　因为不易找到合适的聚丙烯溶剂，所以一般用干法进行样品灰化。例如聚丙烯中钙的测定：吸取1g左右的样品，置于铂坩埚中，加入0.3g碳酸钠，加热熔融，点火并调节使样品以小火焰燃烧，样品燃烧后，提高温度使残存的碳完全燃烧，再于碳酸钠熔融的温度下加热20分钟。冷却，向坩埚中滴加6mol/L的盐酸至呈酸性，并使之稍为过量。加20ml 10%的酒石酸钠溶液，加热至溶液透明。冷却后，用水稀释至100ml。取出10ml，调节pH在13以上，加2ml 2-丁氧基喹啉溶液。将液量调节到40ml。用5ml异戊醇萃取钙的络合物，将有机相喷入火焰，测定钙。

（3）聚乙烯中氯含量的间接测定　将PVC置于氧瓶燃烧，用氢氧化钠溶液吸收生成的氯化氢。加硝酸分解过氧化氢。在溶液中准确加入过量的银离子，使之与氯离子反应，剩余的银用原子吸收光谱法测定。由消耗的银离子的量，间接计算PVC中氯的含量。

（4）合成橡胶中Fe、Ca、Na的测定

a．可测范围　Fe：0.1μg/ml，Ca：0.3mg/ml，Na：0.3μg/ml。

b．样品处理　在氧化铝的坩埚中放入4.0g样品，先在电炉加热使有机物分解，再于500℃的马福炉灼烧使碳完全烧尽。冷却后加10ml王水，加热使残渣溶解，冷却后转入50ml容量瓶中，用蒸馏水定容。

c．仪器条件　见表2-1-21。

d．分析测定　为了消除共存元素的干扰，采用标准加入法。加入的标准液的浓度，Fe：0、0.5、1.0ppm；Ca：0、1、2ppm；Na：0、0.2、0.4ppm。试液的稀释倍数根据样品中各元素的含量高低而定。

e．结果表示　根据式(2-1-25)计算样品中各元素的百分含量。

表 2-1-21 测定条件

元　素	Fe	Ca	Na	元　素	Fe	Ca	Na
波长，nm	248.3	422.7	588.9	乙炔压力，MPa (kgf/cm²)	0.05 (0.5)	0.05 (0.5)	0.05 (0.5)
分光带宽，nm	0.33	0.33	0.33	空气流量，L/min	14	14	14
灯电流，mA	10	10	10	空气压力，MPa (kgf/cm²)	0.18 (1.8)	0.18 (1.8)	0.18 (1.8)
乙炔流量，L/min	3.5	4.0	3.5	燃烧器类型	单缝标准燃烧器		

$$M(\%)=\frac{c_s\times 50}{W}\times f\times 10^{-4} \qquad (2\text{-}1\text{-}25)$$

式中　M——被测元素的百分含量；

c_s——试液中被测元素的浓度，μg/ml；

W——样品的质量，g；

f——稀释系数。

3. 钢丝帘线镀层厚度和铜锌比的测定

钢丝帘线是轮胎和胶管的重要骨架补强材料，为了增加橡胶与钢丝的粘着力，钢丝表面镀有黄铜和锌，一般厚度为0.08～0.4μm左右。其厚度和Cu/Zn比对橡胶钢丝的结合有很大的影响。过去都用化学法测定铜锌比和厚度，该方法操作繁杂且费时，用火焰原子吸收光谱法可迅速准确测定，具体方法简介如下：如果钢丝是附着有橡胶，先用2%四氢呋喃-萃溶液浸泡2～4小时，取出用含少量水的丙酮溶液浸泡片刻，再把钢丝放入萃中使之溶胀，取出后用滤纸擦干。准确量取1～2cm长的钢丝或上述去除橡胶的钢丝，称取0.05～0.1 g。将样品放入盛有2～3ml浓硝酸溶液的50ml烧杯中，不断振荡，待镀层全部溶解后，取出钢丝，用少量去离子水洗涤。退镀液全部移入100ml的容量瓶中，用去离子水定容。

按照火焰原子吸收光谱测铜和锌的分析条件，分别测定上述试液中的Cu和Zn的浓度，计算所取样品中镀层的铜和锌的克数，求出Cu/Zn比值，并按式(2-1-26)计算钢丝镀层的厚度。

$$h=\frac{W}{2\pi rLD}\times 10^4 \qquad (2\text{-}1\text{-}26)$$

式中　h——镀层厚度，μm；

W——测得的镀层中Cu和Zn总重量，g；

r——钢丝直径，cm；

D——黄铜相对密度；

L——所量取的钢丝长度，cm。

4. 大气污染物的分析[2]

大气存在着由粒状碳氢化合物和灰分组成的烟气，其中含有不少的金属化合物和各种有机气体和液体化合物。用原子吸收光谱法可以测定其中的金属元素。

采样的方法据报道[15]可用微孔薄膜捕集，也可以直接将大气导入燃烧器中进行原子吸收分析，G. Thilliez[16]用后一方法测定大气中铅的含量，检出极限为10^{-6}g/m³。

附表-1 火焰原子吸收分光光度法能测定的元素

附表-2 用于抑制和消除干扰的一些试剂

试剂	类型	干扰元素	被测元素
La	释放剂	Al, SiO_3^{2-}, PO_4^{3}, SO_4^{2-}	Mg,Ca,Sr
Mg	释放剂	Al, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}	Ca
Sr	释放剂	Al, Be,Fe,Se,NO_3^-,SO_4^{2-}, PO_4^{-3}	Mg,Ca,Ba
Ba	释放剂	Al,Fe	K,Na,Mg
Ca	释放剂	Al,F,SiO_3^{2-},PO_4^{3-}	Mg,Sr
Sr	释放剂	Al,F	Mg
Mg+$HClO_4$	释放剂	Al,PO_4^{3-},SiO_3^{2-},SO_4^{2-}	Ca
Sr+$HClO_4$	释放剂	Al,PO_4^{3-},BO_3^{3-}	Mg,Ca,Ba
Pr,Nd	释放剂	Al,PO_4^{3-},BO_3^{3-}	Sr
Y,Nd,Sm	释放剂	Al,PO_4^{3-},BO_3^{3-}	Ca,Sr
Fe	释放剂	SiO_3^{2-}	Cu,Zn
La	释放剂	Al,PO_4^{3-}	Cr
Y	释放剂	Al,BO_3^{3-}	Cr
Mi	释放剂	Al,SiO_3^{2-}	Mg
甘油+高氯酸	保护剂	Al	Mg,Ca,Sr,Ba
氯化铵	保护剂	Ca,Sr,Ba,SO_4^{2-},PO_4^{3-}	Na,Cr
氟化铵	保护剂	Fe,Mo,W,Mn	Mo
氟化铵	保护剂	Fe,Mo,W,Mn	Cr
氟化物	保护剂	Al	Be
乙二醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
甘露醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
葡萄糖	保护剂	PO_4^{3-}	Ca,Sr
水杨酸	保护剂	Al	Ca
乙酰丙酮	保护剂	Al	Ca
蔗糖	保护剂	PO_4^{3-},BO_3^{3-}	Ca,Sr
EDTA	络合剂	PO_4^{3-},SO_4^{2-},F^-,I^-	Pb
EDTA	络合剂	SiO_3^{2-},SO_4^{2-},BO_3^{3-},Al,Se,Te	Mg,Ca
8-羟基喹啉	络合剂	Al	Mg,Ca
8-羟基喹啉	络合剂	Cu,Co,Ni	Fe
$K_2S_2O_7$	络合剂	Al,Fe,Ti	Cr
Na_2SO_4	络合剂	BO_3^{3-},SiO_3^{2-},F^-,Mg,Sr,Ba,Y,Zr,V,W,Mo,Mn,Fe,Co,Ni,Al,Zn	Cr

附表-3 各元素的检出限与特征浓度

元素	波长，nm	火焰	特征浓度，ppm	检出限，ppm
Ag	328.1	A—A	0.06	0.002
Al	309.3	A—N	0.9	0.03
As	193.7	Ar—H	0.25	0.1
Au	242.8	A—A	0.2	0.02
B	249.7	A—N	40	2.5
Ba	553.6	A—N	0.3	0.02
Be	234.9	A—N	0.03	0.001
Bi	223.1	A—A	0.8	0.04
Ca	422.7	A—N	0.05	0.001
Cd	228.8	A—A	0.25	0.001
Ce	520.0	A—N	30	
Co	240.7	A—A	0.15	0.01
Cr	357.9	A—A	0.1	0.003
Cs	852.1	A—A	0.3	0.05
Cu	324.7	A—A	0.1	0.002
Dy	421.2	A—N	0.8	0.2
Er	400.8	A—N	0.9	0.1
Eu	459.4	A—N	0.6	0.04
Fe	248.3	A—A	0.1	0.01
Ga	287.4	A—N	1.2	0.1
Gd	407.8	A—N	16	4
Ge	265.1	A—N	2.5	1
Hf	286.6	A—N	15	8
Hg	253.7	A—A	10	0.5
Ho	410.4	A—N	1.5	0.1
In	203.9	A—A	0.9	0.05
Ir	264.0	A—N	12	2
K	766.5	A—A	0.02	0.005
La	550.1	A—N	30	2
Li	670.8	A—A	0.03	0.0006
Lu	335.9	A—N	6	3
Mg	285.2	A—A	0.007	0.0001
Mn	279.6	A—A	0.05	0.002
Mo	313.3	A—N	0.6	0.03
Na	589.0	A—A	0.015	0.002
Nb	334.4	A—N	20	1
Nd	463.4	A—N	13	2
Ni	232.0	A—A	0.1	0.01
Os	290.9	A—N	1.0	0.5
Pb	283.3	A—A	0.5	0.02
Pd	247.6	A—A	0.2	0.02
Pr	495.1	A—N	22	10
Pt	265.9	A—A	2.5	0.1
Rb	780.0	A—A	0.05	0.005
Re	346.0	A—N	12	1
Rh	353.5	A—A	0.5	0.03
Ru	349.9	A—A	0.5	0.3

续表

元　　素	波长，nm	火　　焰	特征浓度，ppm	检出限，ppm
Sb	217.6	A—A	0.6	0.1
Sc	391.2	A—N	0.65	0.1
Se	196.0	A—H	0.25	0.1
Si	251.6	A—N	2	0.08
Sm	429.7	A—N	7	2
Sn	224.6	A—H	0.6	0.02
Sr	460.7	A—A	0.15	0.01
Ta	274.2	A—N	40	2
Tb	432.6	A—N	8	3
Tc	261.6	A—A	3	
Te	214.3	A—A	0.5	0.09
Ti	265.3	A—N	2	0.09
Tl	276.8	A—A	0.5	0.03
Tm	371.8	A—N	0.7	0.2
U	358.5	A—N	50	30
V	318.4	A—N	1.5	0.06
W	400.9	A—N	20	3
Y	410.2	A—N	2	0.3
Yb	398.8	A—N	0.2	0.04
Zn	213.9	A—A	0.015	0.002
Zr	360.1	A—N	6	5
S	180.7	A—N	1	5
P	178.3	A—N	5.4	21
I	183.0	A—N	12	25

本表引用的检出限数值是指分析信号等于两倍空白样品测定值的标准差所相应的浓度。
A—A是代表空气—乙炔火焰；A—N是代表乙炔—氧化亚氮火焰；Ar—H是代表氩气—氢气火焰。

主要参考文献

〔1〕 Hampton, R. R., Rubber Chemistry Technology, 45, 548～613(1972).
〔2〕 董庆年编，《红外光谱法》，第一章，石油化学工业出版社，1978年。
〔3〕 L. J. 贝拉米著，黄维垣等译，《复杂分子的红外光谱》，第二十三章，科学出版社，1975年。
〔4〕 H. H. 威拉德等著，李树田译，《仪器分析法》，第六章，机械工业出版社，1982年。
〔5〕 西北橡胶工业制品研究所，橡胶工业，6, 16(1974)。
〔6〕 Hummel, D., Rubber Chem. Technol., 32, 854(1959).
〔7〕 Clark, J. K., Scott, R. A., Appl. Polymer Sci., 14, 1(1970).
〔8〕 Kuehl, D., et al., Appl. Spectrosc., 34, 222(1980).
〔9〕 Jaffé, H. H. and Milton Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, 1962.
〔10〕 陈国珍，《分光光度法》，科学出版社，1961年。
〔11〕 Rao, C. N. R., Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, 1961.
〔12〕 南开大学，《仪器分析》，人民教育出版社，1978年。
〔13〕 ASTM E169—63.
〔14〕 王保宁，分析化学，11, 2, 149(1983)。
〔15〕 JIS K6383—1961.
〔16〕 Wadelin, C. W., Anal. Chem., 28, 1530(1956).
〔17〕 Moskvin, A. F., Prom-st Sint. Kauch, 7, 10(1979).
〔18〕 Hilton, C. L., Rubber Age, 83, 981(1958).
〔19〕 Fiorenza, A., Rubb. Chem. Tech., 36, 1119(1963).
〔20〕 西北橡胶工业制品研究所，柱色谱分离和紫外光谱鉴定硫化胶中有机配合剂，1971。
〔21〕 Prem, D., Duke, J., Rubber World, 133, 383(1956).
〔22〕 西北橡胶工业制品研究所，特种橡胶制品，1984。

〔23〕 西北橡胶工业制品研究所，科研报告，第一集，1977。
〔24〕 Rojentals, G. J., Anal. Chem., 2,334(1966).
〔25〕 Hilton, C. L., Anal. Chem., 31,519(1959).
〔26〕 张菁译，橡胶参考资料，4,20,1986.
〔27〕 西北橡胶工业制品研究所，反应性防老剂NDPA的研究，1972。
〔28〕 西北橡胶工业制品研究所，反应性防老剂M的研究，1972。
〔29〕 Son, P. N., Rubb. Chem. Tech., 45,1513(1972).
〔30〕 冶金部钢铁研究总院编，原子吸收光谱分析（上册），1984年（讲义）。
〔31〕 武内次夫，铃木正已著，王玉珊等译，《原子分光光度分析》，科学出版社，1975年。
〔32〕 北京第二光学仪器厂情报室编，《原子吸收光谱分析方法选编》，北京大学出版社，1981年。
〔33〕 邓勃编著，《原子吸收分光光度法》，清华大学出版社，1981年。
〔34〕 不破敬一郎，原口紘炁 编集，"ICP発光分析"（化学の領域增刊127号），南江堂，1980年。
〔35〕 高桥良明，日本ゴム协会志，51,296(1978)。
〔36〕 邱兰庄、周青山、康力、橡胶工业，1,39(1986)。
〔37〕 邱兰庄、周青山、康力、国家标准，GB4500—84。
〔38〕 武者宗一郎、宗森信、中西良之，分析化学(日)，13,330(1964)。
〔39〕 邱兰庄等，火焰原子吸收法测定钢丝帘线镀层组分和镀层厚度的研究，1980(内部资料)。
〔40〕 ISO, DP6101/1; ISO, DP6101/2; ISO, DP6101/3; ISO, DP6101/4.
〔41〕 JIS K6352(1977).
〔42〕 Yanagisawa, M. et al., Talanta, 14,933(1967).
〔43〕 Truscot, E. D., Anal. Chem., 42,1657(1970).
〔44〕 Hwang, J. Y. et al., Appl. Spectry, 24,371(1970).
〔45〕 Thilliez, G., Anal. Chem., 39,427(1967).

第二章　色谱分析法

第一节　气相色谱法[1~10]

一、基本原理

气相色谱法的基本原理是将分析试样加热转化为气体（气化）。此气体由另一种气体"载气"推动，通过一个称作"色谱柱"的管子，色谱柱内装有吸附性物质（固定相）。由于色谱柱内的吸附性物质对各种组分的吸附能力不同，因此气化的试样经反复多次的吸附与脱附过程，被分离成单个组分，并随载气一起顺序由色谱柱出口处排出。当载气中含有和原来的纯载气不同的组分时，安装在色谱柱出口处的鉴定器就给出信号，在记录仪上记录下"色谱图"。此色谱图实际上是由一组大小不同的色谱峰组成，见图2-2-1。

图 2-2-1　由大小不同的色谱峰组成的色谱图
1~9—表示有九种组分存在

如气化试样中各组分能得以完全分离，则每个组分在色谱图上有一个完整的色谱峰。峰的高度或面积的大小，代表相应组分在试样中的含量。但每个峰不能直接表示是什么物质，因而必须用已知试样与之对照。如果操作条件保持恒定，则峰在谱图上的位置是固定不变的，通常称为保留值。该数值是个常数，可用此数值做为物质定性的依据。

（一）应用范围

凡在一般气化温度（-96~450℃）下能完全气化稳定的物质，都可以用气相色谱法来分析其中的组分。气相色谱法可用于分析气体、液体和挥发性固体。对于高分子化合物（如橡胶、塑料等），应加热分解，分析其热裂解产物的组分，此即热裂解气相色谱法，样见后述。对于某些高沸点物质如高级脂肪酸，需经脂化处理后，对其挥发性衍生物进行分析。另外，也可收集分离出来的单一组分，再进一步供其它方法如红外光谱法等鉴定用。

由于这种分析方法具有分离性能优良、分析速度快、试样用量少等独特的优点，故现已广泛应用于石油化工、有机合成等工业生产和科学研究中。这种方法在橡胶工业中对原材料及硫化胶的胶型分析等也有广泛应用的趋势。

（二）流程

图2-2-2是用热导池作鉴定器的色谱流程图。载气由高压钢瓶1供给，经减压阀2减压，精密调节阀3控制压力和流速，通过纯化器4纯化脱水，再经过针形阀5控制流速。以压力表6、流量计7指示载气进入柱口时的压力和流量。载气经过热导池8的参考池进入色谱柱10（在此流路之间有一个以硅橡胶垫密封的进样口9，用以注入分析试样），最后通过热导池8的测量池后放空。测定柱后流量时应接以皂膜流量计11。待色谱柱温度及载气流速稳定时，从进样口注入分析试样，分析试样在载气气流携带下，其不同组分在柱内得到分离后顺序流出色谱柱。当流出的组分进入鉴定器时，其热导率就发生了变化，鉴定器即刻产生一定

图 2-2-2 气相色谱流程示意图

1—高压钢瓶；2—减压阀；3—精密调节阀；4—纯化器；5—针形阀；6—压力表；7—流量计；8—热导池；9—进样口；10—色谱柱；11—皂膜流量计；12—测量电桥；13—记录仪

的信号，并由记录仪直接记录下来，形成了如图2-2-1所示的“色谱图”。

载气的作用主要是推动试样通过色谱柱而获分离，并和分离的组分一起进入鉴定器，使热导率发生变化，导致鉴定器产生电信号。因此要求载气要纯，即应经纯化并稳定，不能和试样起化学反应。一般多采用氢气和氮气，特殊时要求用氩、氦等惰性气体。氢气、氦气的热导系数大，因此电桥的工作电流能相应提高，灵敏度高。

（三）常用术语及其概念

1．基线

当没有分析试样进入鉴定器时，在试验操作条件下，反映鉴定器噪声随时间变化的线称基线。稳定的基线是一条直线。当操作或因仪器本身存在不稳定的因素时，其基线即不稳，发生倾斜或上下波动，则很难测出准确的结果，此时必须针对原因改进操作条件，使之基线稳定。

2．保留值

操作条件不变时，从进样时开始计时，试样中同一组分的出峰时间是保持不变的，这一特征称作保留值。保留值是色谱分析的主要特征，是定性分析的基础。

3．分离效能

是指组分分离的程度。组分分离的好坏，均可通过记录谱图看出。当分离不完全时，两种组分的峰就会交叠，甚至重叠在一起。此时应改变操作条件，使之达到完全分离。

4．应答值S和相对应答值S'

应答值S，亦称S值，即一定量的组分通过鉴定器给出一定大小的信号，在记录纸上给出一定大小的峰面积(或峰高)。它是表征鉴定器对组分含量鉴别能力大小的指标。根据S值的特性可以用峰面积（或峰高）来作定量分析。

相对应答值S'，是指同样质量的二种物质（以其中一种作标准）进入同类型鉴定器时所得到的峰面积之比。S'值是定量工作中不可少的数据，虽可在资料中查到，但一般都以自己测定的为准。

（四）固定相

固定相是指填装色谱柱内的吸附性物质，它对完成色谱分析极为重要，是进行组分分离的核心部分。由于气相色谱应用广泛，被分析对象的物理及化学性质差别又很大，因此不能把装有一种固定相的色谱柱用于各种分析对象。尤其对复杂组分试样的分析，色谱柱的选用组配与切换要有一定的灵活性。

1. 固定相分离组分的原理

在特定温度，随着在某一固定相表面上的某一纯物质的浓度和存在于载气中的该物质浓度间，有一定的比例关系，这一比例常数称为分配系数K值。

不同的物质，在相同的固定相和温度下，有不同的分配系数K值。所以各种组分的试样，通过同一固定相时，就会按照各自的分配系数在流动过程中进行多次分配。这样与萃取和精馏情况相似，即可将各组分分离。

2. 固定相的选择

为达到良好的分离效能，固定相的选择应以使各组分间分配系数差值大为依据。虽操作中温度、压力的变化都会造成分配系数的改变，但固定相表面固有的性质仍是一个极重要的条件。

固定相是由一种惰性固体（载体）和一层很薄的涂于其上的高沸点有机化合物液膜（固定液）所组成。对载体和固定液的选择如下：

（1）载体　色谱用的载体是一种化学惰性物质，大部分为多孔性固体颗粒。应选用表面积较大、孔径分布均匀、热稳定性好且有一定机械强度的物质。该物质表面没有吸附性能或吸附性能很弱，不能与被分离物质起化学反应。

（2）固定液　一般要求它蒸气压低，热稳定性好，在操作温度下呈液态，且对试样各组分应有足够的溶解和吸附能力。此外它还需具有较高的选择性能，对于沸点相同或相近但属于不同类型的物质有很高的分离能力。选择原则根据其“相似性原则”，即固定液的性质与被分离组分之间有某些相似性，如官能团、化学键、极性、化学性质等。性质相似时，两种分子间的作用力就强，被分离组分在固定液中溶解度就大，则分配系数也大。具体选择虽已有许多文献提供参考，但主要应根据本实验室的条件和经验选定。

另外，固定液与载体应根据要求要有一定的质量配比，常用的硅藻土类载体，大致需要固定液质量为5～25%之间。具体还要根据试验条件不同而进行筛选。

二、试 验 技 术

（一）基本操作

按流程图2-2-2，将有关设备安装好。打开盛气钢瓶，调节氧气表，使其压力为0.4～0.5MPa(4～5kgf/cm²)，调精密阀0.1～0.2MPa(1～2kgf/cm²)(如不用精密阀，可直接调氧气表0.1～0.2MPa(1～2kgf/cm²)。然后调针形阀控制载气流速。检查各接口处使之不漏气。将加热色谱柱的恒温室、气化室、检测室调节至所要求的温度。气化室温度应高于组分最高沸点10～20℃。检测室温度应高于柱温，使鉴定器不致有组分冷凝。然后启动电源，调整基线的位置，待基线稳定后，即可进样测定。如分析结果不太理想，可改变载气流速及各点的操作温度，使其达到最理想的效果。从记录纸上出峰时间的位置，即可得到定性的结果。从峰的大小，通过计算，即可得到定量的结果。

（二）操作条件的选择

要有目的地选择操作条件，使分析结果达到最理想的要求。操作条件的选择可以如下几方面考虑。

1. 色谱柱的管径和长度

色谱柱的内径小、管路长，能提高分离效率。0.1～0.5mm内径，60～400m长的毛细管柱，分离效率很高，但制备技术较为复杂。

一般色谱柱多采用3～5mm内径，2～3m长的柱子。对于某些特殊要求，柱长也可以为10cm或10m以上。内径小，易造成固定相不均匀；柱子长，分离效率高，但阻力大，载气流速受到限制，出峰时间长，峰形呈底宽而矮的平坦峰，较后出现的峰更为严重。

2. 载体的颗粒度

一般多希望载体的颗粒度均匀、细小，这样有利于提高管柱分离效率。但过细，柱压增大，不利操作，所以多采用60～80目的。长柱应采用40～60目的，以减小柱内阻力。

3. 载气流速

载气流速对分离效率有一定的影响。为了加快分析速度，可适当加大载气流速，一般采用30～100ml/min。但流速过大，峰面积变小，两组分相接近的峰不易分开，较小的峰也不易出现。所以最佳流速选择应针对最难分离的物质来确定。另外应注意，要使色谱柱的进口和出口的压差小些，这样对提高分离效率有利。

4. 柱温

一般来说，柱温高，出峰快；柱温低，出峰慢，但分离效果好。采用比物质沸点平均温度高10℃左右的柱温较为适宜。从整体效果考虑，应将固定相的性能及分离试样的性能结合起来。

5. 进样速度、量和汽化温度

一般来说，进样速度快，进样量小，气化温度适宜，分离效率就较好。但对灵敏度较低的热导池色谱，应加大进样量，以提高检测限量。

（三）鉴定器

在气相色谱分析中，鉴定器的作用在于将色谱柱的流出物中的样品组分、含量转化为可显信号，通常都是转换为电信号，以便自动记录下各种组分及其浓度变化的“色谱图”。“色谱图”是进行定性定量分析的依据，所以鉴定器是色谱仪的一个重要部件。根据不同的分析对象，要求适当选择不同的鉴定器。现将几种常用的鉴定器的原理、特点、适用范围简单介绍如下。

1. 热导池鉴定器(thermal conductivity detector, 简称TCD)

基于不同组分与载气有不同热导率差值的原理而工作的鉴定器称之热导池鉴定器。热导池由热丝（或热敏元件）、池孔和池体组成。目前大都采用双气路四臂铼钨丝热导池，由四根电阻值相等的铼钨丝组成惠斯登电桥。电桥在恒直流电压下工作。双气路四臂中有一气路两臂为参考臂，另一气路两臂为测量臂，当两臂都只有纯载气通过时，其热导率相同，桥路四臂处于平衡状态，此时输出信号为零。若测量气路带有样品组分通过，由于样品组分的热导率与载气的热导率不同，从而使参考臂与测定臂的热导率失去平衡，电阻值发生变化，即有输出信号产生。此信号与样品组分在载气中的浓度成正比。热导池鉴定器应用最为广泛，对无机、有机可挥发物质均有响应，而且不破坏样品。它比较适用对常量以及含量在几十个ppm以上的组分进行分析。

2. 氢火焰离子化鉴定器(hydrogen flame ionization detector, 简称FID)

在氢气和空气燃烧的高温作用下，有极少数离子生成，在火焰之间装一对电极并加一定电压，就可检测出极微的恒电流。当载气带入少量有机被测组分时，生成的离子流急剧增加，则在外电路中输出增大的离子流信号，增大的电流信号与带入的有机物浓度成正比。一般说来，氢焰离子化鉴定器只对电离势低于氢电离势的有机物产生信号，适用于测定大部分有机物。氢焰鉴定器灵敏度高，最低检出限在ppb级以下，比热导池鉴定器高约10^2～10^4倍。

另外，氢焰鉴定器死体积几乎为零，响应快，线性范围宽；对操作参数、载气流速、鉴定器温度、助燃气流等要求不太苛刻；操作简单，稳定可靠。是目前使用最广泛的鉴定器。

3．电子捕获鉴定器(electron capture detector，简称ECD)

恒定流速的载气进入具有β放射源的电离室后被电离成正离子和电子流，在电极之间形成一个恒定的基始电流。当载气中带入的样品含电负性较强的物质时，如含有卤素化合物进入电离室后，则慢电子被捕获生成负离子，从而使基始电流下降，产生负信号。所以电子捕获鉴定器与其它鉴定器相反，形成倒峰。

电子捕获鉴定器也是目前气相色谱分析中常用的一种高灵敏度、高选择性鉴定器。对卤素化合物，含磷、硫、氧的化合物，多环芳烃、共轭羟基化合物等都有很高的灵敏度，检出限可达10^{-14}g，线性范围约为10^4。

4．火焰光度鉴定器(flame photometric detector，简称FPD)

火焰光度鉴定器又称硫磷发射鉴定器，相当于一台简单的发射光谱仪，由氢焰发射源、波长选择器和光电倍增接收装置等组成。火焰发射源与氢火焰的结构类似。在富氢火焰中，温度可高达2000～3250℃。含磷和硫的有机化合物在此火焰中燃烧时产生受激发的碎片或变成原子，发生不同波长的特征光谱。含磷化合物发生波长526nm，含硫化合物发出波长394 nm。此特征光谱经干涉滤光片选择，由光电倍增管接收，经放大把信号记录下来。所以此种鉴定器系高选择性的质量速率式鉴定器。对含磷和硫的化合物的响应值很大，比氢火焰离子化鉴定器的响应值要高出三个数量级。

三、定性分析和定量分析

上述一系列试验准备工作的最终目的，是测定各组分的性质和含量。其数据是用一种“色谱图”表现出来。所以根据色谱图中每个色谱峰与分析的组分性质、含量之间的内在关系建立了定性、定量的各种分析方法。

（一）定性分析

在一定的操作条件下，能气化的各种组分均有一个特定的保留值。从这个保留值的数值即可确定它究竟是什么物质。定性分析最简单的方法就是用已知标准物质与未知物对照。如果一个未知物的峰和已知物的峰在同一位置上，则可认为这个未知物就是该已知物。但是在一种操作条件下作出以上结论还不十分可靠，如改变了操作条件，未知物和已知物依旧在同一位置出峰，则基本上可以肯定这个未知物就是该已知物了。操作条件的改变，一般采用改变色谱柱的固定相，故称双柱定性法。所用的两种固定相，其性质差别越大，测得的定性结果越可靠。对没有记载的未知物进行分析时，首先要根据保留值估计其可能的组分，然后再用大量的已知试样与之对照。定性分析的另一种办法就是利用其制备色谱的作用，收集其微量的单一组分后，再借助其它方法如红外光谱法、质谱法等来测定其结构。

（二）定量分析

定量分析是根据试样中某一组分的数量不同，而得出不同的峰面积（或峰高），以此为基础计算含量。其试验方法有如下三种。

1．内插法

此法是将已知纯样掺入分析试样中，测其峰面积（或峰高）大于分析试样的峰面积。通过峰面积的增大，即可计算出该分析试样组分的含量。

2．已知样校正法

此方法的原理是将配制系列的已知浓度的标准样作色谱测定，测出各系列浓度标准样的峰高（或峰面积），以峰高(cm)为纵座标，以各系列浓度(ml或mg)为横座标，制备出标准曲线图。然后在同样条件下，测定试样的峰高，根据其峰高的大小，即可从标准曲线图中查得其浓度含量。这种方法的优点是操作简单，计算方便，但其准确性取决于进样量的重现性和操作条件的稳定程度。

3．内标法

将一定量的纯物质作内标物加入试样中，然后进行色谱分析。测定内标物和某几个组分的峰面积（或峰高）和相对应答值S'，就可以求出这几个组分在试样中的含量。对内标物要求既能和试样互溶，又能和各组分在色谱图上分开，而且此色谱峰又位于预测组分峰的中间。

四、裂解气相色谱法

气相色谱法对于高分子聚合物如天然橡胶、合成橡胶等的分析是无能为力的。但在气相色谱仪前配以热裂解装置，就可完成对聚合物的分析。这就形成了色谱法的另一种专门技术，即裂解气相色谱法。它是将试样放在严格控制的条件下，经过热裂解形成小分子碎片（这些碎片通常是单体、二聚体及链断裂的分解产物），而后用直接或间接方法送进气相色谱仪中进行分离测定。由记录仪记录出一种裂解色谱图（由许多位置、高低、大小不同的色谱峰组成），称为裂解“指纹图”。每种不同的聚合物都有它的特征裂解“指纹图”。橡胶由于种类型号不同，其特征裂解“指纹图”亦不同。因此可以用已知的标准胶型，测出标准的裂解“指纹图”，然后与未知试样对照，此即定性、定量分析的基础。

本方法可以发挥气相色谱法的快速、灵敏度高、分离效能高之优点。对含有复杂填充剂的硫化胶，通常可不必经过复杂的分离手续，即可直接进样裂解分析。

裂解碎片除了表征聚合物的组成外，还可作结构方面的研究，或用来研究聚合物的裂解过程、热稳定作用、老化等。

本方法所需仪器设备简单，造价低，易于推广。在国内已有三种裂解装置进行批量生产。有管式炉裂解器、二氧化碳激光裂解器和居里点裂解器等。

（一）裂解装置

裂解装置并不十分复杂精密，但它的设计制造会直接影响裂解反应效果。因此人们十分重视它的研究改进和创新。大部分实验室都采用自制的。所以开展裂解色谱工作，首先遇到的是制造裂解装置的问题。

1．对裂解装置的要求

图 2-2-3 试样在热裂解器中温度的变化情况
1—理想情况；2—实际情况

① 能产生明晰的温度断面(见图2-2-3)，有明显的温度上升率和下降率，这可减少二次反应，以免色谱峰的复杂化。

② 有很小的反应体积，不致破坏色谱的分辨率。

③ 便于控制温度高低及持续时间，有利得到重现性。

④ 便于试样的安放，进样最好能连续化，避免换切时有大量空气进入色谱仪中，造成基线不稳。

2．各种裂解器

目前常用的有热丝裂解器、居里点裂解器、激光裂解器和管式炉裂解器四种。从加热方式来区分，前三种属于间歇型，后者属于连续型。间歇型裂解器共同的特点是，死体积小，系统冷，二次反应少，但试样放置、称量和残渣处理都比较困难。而连续型的则正好相反。以下仅介绍三种裂解器供参考。

（1）热丝裂解器　这种裂解器构造简单，它具有一个可调电压控制铂（或镍铬）丝温度的裂解探头，安装在载气流下的密闭裂解室内。将试样装入毛细石英管中，置于裂解探头的热丝之间，加一定的电压及用定时器控制裂解时间进行裂解。此裂解器亦属间歇型瞬间加热裂解，二次反应少。另一优点可连续选用不同的电压，使同一试样有不同的裂解温度下进行多点的热裂解。热丝裂解器见图2-2-4。

（2）管炉式裂解器　即采用管状裂解室的办法达到裂解环境，称为管炉法。试样放在白金小舟内，当管炉内达到所需温度至稳定平衡后，便可将试样推进裂解区进行裂解。

根据操作方便、裂解效果重现性好的原则，各试验室可以自行设计制作管炉式裂解器。除了石英裂解管，其它部件均可自己加工，并从实践中总结经验不断改进提高。

设计时应尽量使裂解炉膛短，这样高温热区狭小，可减轻二次反应。石英管内径要小些，一般为3～5mm。

a．简易连续进样裂解装置　其结构如图2-2-5所示。石英裂解管进样口部位用一个医用输液瓶胶塞密封。在塞上扎入一根长30cm，直径1.5mm的钢丝（上端磨尖缓慢扎入），而后将尖端弯成一个直角小钩，以此作为送样器。用白金片制成十几个小舟，小舟前端打一小孔，作送样器钩取之用。在试验前，将称量好的试样放在小舟内按顺序送入石英管排好（可放置十个左右）。再塞紧胶塞（应能承受0.2MPa（2kgf/cm²）以上的压力）。开动载气进行检漏及调节压力、温度、流速。待仪器稳定平衡后即可进样测定。用送样器钩住白金舟前端小孔，推进裂解区进行裂解。裂解后，拉出白金舟，放在冷区停留冷却后，即可送入贮存小舟的分叉支管中，下一个试样同法操作。这样可连续进样十几个，减少换样时造成大量空气进入色谱仪影响基线不稳的缺点，能提高工作效率。

图 2-2-4　热丝裂解器

1—电源；2—载气入口；3—电热丝及试样支持裂解室；4—连接色谱仪进样口

图 2-2-5　简易连续进样裂解装置结构

1—管式炉；2—石英裂解管；3—贮存小舟支管；4—钢丝送样器；5—载气进口；6—盛试样小舟；7—医用输液瓶胶塞；8—接色谱仪进样口；9—胶管（或磨口石英玻璃塞）

b．一次进样裂解装置　该装置结构如图2-2-6所示，裂解室为内径5mm的石英管，送样器前端焊接一放置试样的白金小舟，并接一热电偶，以测定裂解室内温度。

管式炉裂解器是比较老式的，然而至今仍被普遍采用。它可适用于各种状态的试样，对试样称量、残渣的称重及处理均很方便，其炉温可连续调节，稳定控制，所以比较经济实用。但它的主要缺点是二次反应比较严重。这一缺点尚可通过改变管炉的尺寸，减少试样量，采用低热容量的白金舟，加大载气流速等方法来改善。

图 2-2-6 一次进样裂解装置

1—管式炉；2—石英管裂解室（内径5mm）；3—送样器及热电偶；4—白金小舟；5—开闭阀；6—载气进口；7—低温保护炉；8—接色谱仪进样口

（3）居里点裂解器 居里点裂解器（如图 2-2-7）采用的是强磁体的居里点感应式脉冲加热法。强磁体被高频磁场感应后迅速升温至磁性转变点（居里点），失去磁性达到一定的温度。此居里点温度取决于金属物体的组成。因此采用不同组成的金属片或丝（Fe、Co、Ni及其合金），可组成150～1040℃范围内的试样负载体。将每种不同温度的负载体（片或丝）作为热源，根据试样的适宜裂解温度选用相应温度的负载体，将试样附着在该温度的金属负载体上，置于高频磁场中进行热裂解。这种裂解器仅用0.2秒即可达到平衡温度，用定时器控制热裂解时间，所以平衡温度精密度高、重复性良好。属于间歇型瞬间加热裂解，二次反应小。

图 2-2-7 居里点裂解器

1—石英管；2—试样负载金属片；3—高频线圈；4—色谱柱连接口；5—载气入口；6—高频电源

其它尚有为特殊要求而使用的紫外裂解器，它可以研究高分子聚合物如塑料、橡胶的光老化和防老化作用等。

（二）试验条件的选择

1．裂解温度的选择

同一种聚合物如果在不同温度下裂解，其“指纹图”差异很大，所以选择适宜的裂解温度是非常重要的。一般情况，温度低，则裂解速度慢且不完全，所得图谱峰小，高沸点物多；温度过高，则非特征图谱峰多、重现性差。因此要经过一系列裂解温度试验，选定一个最佳的裂解温度。在此温度下裂解，其“指纹图”中的特征峰要尽可能大，杂峰要小而少。如试样为多元体系，则应分别找出每一组分的最佳裂解温度，然后再适当调节选定。

2．色谱条件的选择

裂解色谱条件的选择大致同于一般色谱操作条件的选择。要求使特征峰有较好的分离效能，尤其是对多元体系，要使每个组分的特征峰都能分离开，且互不干扰并呈线性关系。由于高分子裂解产物碎片大小不一、沸程很宽，因此采用程序升温是十分有利的。

3．特征峰的鉴别

在“指纹图”中，哪些峰是特征峰，这要从高分子的裂解行为、实验条件和工作要求来确定。

以丁苯橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶（或异戊橡胶）为例：丁苯橡胶中苯乙烯、4-乙烯基

烯和丁二烯为主要特征峰；丁丁橡胶中4-乙基环已烯和丁二烯为主要特征峰；天然橡胶中异戊二烯及二戊烯（异戊二烯的二聚体）为主要特征峰。

试验结果表明，苯乙烯、丁二烯、4-乙烯基环已烯、异戊二烯及二戊烯都有较好的分离度，且峰高（或峰面积）与相应的聚合物进样量呈良好的线性关系。所以，选择以苯乙烯表征丁苯橡胶的特征峰，丁二烯或4-乙烯基环已烯表征顺丁橡胶的特征峰，异戊二烯及二戊烯表征天然橡胶的特征峰。由于丁二烯及4-乙烯基环已烯为顺丁橡胶和丁苯橡胶共有的特征峰，所以它们并非是一种胶型的特征峰。但是，从试验及理论上观察，顺丁橡胶产生的丁二烯及4-乙烯基环已烯量大于丁苯橡胶的，因此丁二烯及4-乙烯基环已烯特征峰对定性、定量分析都是重要的依据。分析时不但要观察“指纹图”中峰的保留值，而且还要计算峰高比（苯乙烯/丁二烯或4-乙烯基环已烯），才能肯定试样中是否还含有第二组分。这一点往往会被忽略，而造成判断上的错误。

（三）定性、定量分析举例

1．定性分析

按操作条件取相同量的已知胶与试样对照，其裂解“指纹图”如一致，即可认为试样为该已知的胶型。但为了使定性分析结果更为准确，需采用双柱法，再加以证实。

举例：对天然橡胶（或异戊橡胶）、丁基橡胶和丁腈橡胶三种胶类进行定性分析。

① 操作条件

固定相　GD×103，60～80目；

色谱柱　直径4mm，长2m；

柱　温　120℃；

载气氮，流速30～40ml/min；

桥　流　240mA；

鉴定器　热导池；

裂解温度　550±2℃

② 测定结果

a　天然橡胶（或异戊橡胶）的裂解“指纹图”见图2-2-8。

图 2-2-8　天然橡胶（或异戊橡胶）裂解“指纹图”

b．丁腈橡胶的裂解“指纹图”见图2-2-9。

c．丁基橡胶的裂解“指纹图”见图2-2-10。

2．定量分析

裂解色谱法的定量分析受实验条件的影响很大，因此操作条件的选择是一个关键问题。试样的形状、大小、厚度也会有影响，所以试样应与对照标准尽可能一致。

定量分析多采用标准曲线法。此法即取已知系列含量的标准胶样，测量其特征峰峰高（cm），以此为纵座标，以相应的含量（mg或百分比）为横座标，制成标准曲线。试验未知试样时，称取一定量的试样，测定其特征峰高（cm），即可从标准曲线中查到其含量。应注意此法要求试验条件必须稳定。

举例：对丁苯橡胶、顺丁橡胶、天然橡胶三元并用硫化胶进行定量分析。

图 2-2-9 丁腈橡胶的裂解“指纹图”

图 2-2-10 丁基橡胶裂解“指纹图”

（1）操作条件 采用SP2305A型色谱仪热导池鉴定器，其操作条件如下：

色谱柱 直径4mm，长2m

柱 温 120℃

固定相 阿皮松L15%，102白色担体60～80目

载 气 氮气，流速40mm/min

桥 流 240mA

裂解温度 550±2℃

衰 减 1/16，1/1

（2）分析步骤 称取已知含量的丁苯硫化胶、顺丁硫化胶和天然硫化胶，配比成一定进样量（1～5mg）的两个二元系列，即如下两个六组共混系列：

a．天然橡胶	0	20	40	60	80	100
丁苯橡胶	100	80	60	40	20	0
b．丁苯橡胶	0	20	40	60	80	100
顺丁橡胶	100	80	60	40	20	0

选择异戊二烯为天然橡胶的特征峰，苯乙烯为丁苯橡胶的特征峰，丁二烯为顺丁橡胶的特征峰。测定其特征峰的峰高，分别计算共混比R值，制备出两个共混比的工作曲线图，见图2-2-11和2-2-12。

图 2-2-11 天然橡胶与丁苯橡胶共混工作曲线

图 2-2-12 丁苯橡胶与顺丁橡胶共混工作曲线

再取相同量（5mg）的三元并用硫化胶试样，按相同操作条件测定各特征峰的峰高，计算求出$R_{天然橡胶}$和$R_{丁苯橡胶}$值，再从工作曲线查得两个二元共混比，即可计算出三元中各组分的百分含量。

天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶三元并用硫化胶的裂解“指纹图”见图2-2-13。

图 2-2-13 天然橡胶/丁苯橡胶/顺丁橡胶三元并用硫化胶裂解“指纹图”

第二节 高效液相色谱法[11～49]

一、概 述

高效液相色谱（High performance liquid chromatography），简称 HPLC，也称高速液相色谱。它是由高压技术与传统的液相色谱相结合，加上高效柱填充物、高灵敏检测器

和微处理装置所发展起来的现代化分析仪器。同气相色谱相比，高效液相色谱最大优点之一是能够分离分析热不稳定和非挥发性化合物。但是对小分子非极性物质的分离是比较困难的。由于HPLC具有高效、灵敏和适应性广等优点，已广泛地应用在科学研究和生产部门，成为一种重要的测试手段。

高效液相色谱根据所使用的固定相不同可分为液-固吸附色谱（LSC）和液-液分配色谱（LLC）两种。前者是以活性固体作固定相，后者是以液体涂渍在非活性固体载体上作为固定相。另一方面，根据保留机理的不同也可分为吸附色谱和分配色谱、离子交换色谱和排除色谱。排除色谱即凝胶渗透色谱（Gel permeation chromatography），又称GPC，是一种根据分子大小而实现分离和分析技术的测定仪器，主要用于聚合物的分子量及其分子量分布的测定。

有关高效液相色谱的理论和实践已有许多专著，本节对一般基本原理作一概述，着重介绍HPLC技术在橡胶工业分析上的应用，对GPC技术也进行简要的说明。

二、基本原理

（一）高效液相色谱的分离过程

HPLC是在气相色谱的基础上发展起来，两者的分离和分析理论十分相似，色谱过程的目的都是在于分离和定量混合物的组分。设欲分离混合物中有A、B、C三种成分，在选定的色谱条件下，用注射器或自动进样器将试液导入色谱流路中。流路中的液体（流动相）用高压泵输送。当试样随流动相进入填充有高效分离材料（固定相）的色谱柱时，由于被分离

图 2-2-14 色谱分离过程

组分的化学结构和物化特性的差异，各组分分子将以不同的速度沿柱子向前移动，如图2-2-14所示。在迁移过程中，各组分互相分开，最后随流动相一起按顺序离开色谱柱，被安装在柱子末端的检测器检出，信号经放大后，由记录仪记录或显示在荧光屏幕上。

（二）表征色谱分离的主要参数

正常的色谱图应是高斯型的分布，如图2-2-15所示。

图 2-2-15 表征色谱分离主要参数说明

t_0—死时间；t_{R1}—化合物A的表观保留时间；t_{R2}—化合物B的表观保留时间；t'_{R1}—化合物A的净保留时间；t'_{R2}—化合物B的净保留时间；V_0—死体积；V_{R1}—化合物A的保留体积；V_{R2}—化合物B的保留体积；W_1和W_2—分别为化合物A和B的峰宽；σ—高斯曲线的偏差

1．保留值

（1）保留时间（t_R） 各组分在固定相所消耗的时间。总保留时间为物质在固定相和流动相中所耗时间的总和如式（2-2-1）：

$$t_R = t_0 + t'_R \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

对所有的物质，死时间即溶剂的洗脱时间是相同的。色谱的保留时间是物质定性的尺度，它与物质分子大小和化学结构有关，而与样品的用量无关。

（2）保留体积 保留时间与流动相的流速的乘积即为色谱的保留体，如下式所示：

$$V_R = t_R F$$

在实践中，人们往往乐于使用保留时间，因为它能方便地由仪器直接取得，然而采用保留体积是比较准确的。

2．分离基础基因

（1）容量因子（K'） 容量因子的数学关系式见式（2-2-2）：

$$K = \frac{V_R - V_0}{V_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \qquad (2\text{-}2\text{-}2)$$

在液相色谱里，因为流动相的线速度低于5cm/s，所以容量因子K'可以认为与流动相的流速和柱子的长度无关。只要在等温吸附线的线性范围内和所有外部条件恒定下，K'也与样品用量无关。这是重复色谱分离的不可缺少的先决条件。

（2）分离因子 在相同的固定相上两个容量因子的比值称为分离因子，或称为选择性因子，见式（2-2-3）

$$\alpha=\frac{t_{R2}-t_0}{t_{R1}-t_0}=\frac{V_{R2}-V_0}{V_{R1}-V}=\frac{K'_2}{K'_1} \tag{2-2-3}$$

分离因子α是物质在特定的色谱条件下分离的度量。当$\alpha>1$时，物质能被分离；当$\alpha=1$时，表明被分离组分无热力学差异，不能被分离。在恒定温度下，α值受样品的化学特性和固定相、流动相的性质的影响。此外，固定相的流失和载体受污染都会引起α值的变化，因此必须定期用一定化合物测定α值，以便观察色谱柱分离性能的变化，采取相应的对策。

（3）有效理论塔板高度和有效塔式数　见式（2-2-4）和式（2-2-5）：

$$H_{eff}=H\frac{(1+K')^2}{K'}=\frac{L}{16}\left(\frac{W}{t_R}\right)^2 \tag{2-2-4}$$

$$N_{eff}=N\frac{K'^2}{1+K'}=16\left(\frac{t_R}{W}\right)^2 \tag{2-2-5}$$

式中　H_{eff}——有效理论塔板高度；

N_{eff}——有效理论塔板数；

H——理论塔板高度；

N——理论塔板数；

K'——容量因子；

t'_R——净保留时间；

W——峰宽。

柱子的状态保持恒定时，每种样品的H_{eff}和N_{eff}是不变的。H_{eff}和N_{eff}同分辨率有关，是表征色谱柱效的重要参数。

（4）分辨率　见式（2-2-6）：

$$R_s=2\frac{t_{R2}-t_{R1}}{W_1+W_2} \tag{2-2-6}$$

式中　R_s——分辨率；

t_{R1}——成分1的保留时间；

t_{R2}——成分2的保留时间；

W_1——成分1的峰宽；

W_2——成分2的峰宽。

如果把分辨率同其它参数联系起来，并假设邻近峰的峰宽$W_1=W_2$，即：

$$R_s=\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)\left(\frac{K'_2}{1+K'_2}\right)\sqrt{N_2} \tag{2-2-7}$$

或

$$R_s=\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)\sqrt{N_{eff}}\ ^{(3)} \tag{2-2-8}$$

式中　R_s——分辨率；

N_2——第二组分的理论塔板数。

式（2-2-7）和式（2-2-8）是色谱分析最重要公式，它把容量因子K'、分离因子α和塔板数N（或N_{eff}）同分辨率R_s联系在一起，是指导色谱工作者如何选择最佳分析条件的理论依据。

综上所述，在色谱柱和分析条件的选择上，与其说是要求R_s值越大越好，不如说是争取

获得两个或数个欲测定色谱峰彼此能分开而又节约时间的最佳分离。当 $R_s=1.5$时，称为6σ分离，这对一般定量分析是足够了。当$R_s=1$时，称4σ分离，这时两峰的距离 $W=4\sigma$，虽有2％重叠，但对定量分析基本上也是可以的。

三、实验技术

（一）高效液相色谱仪流程

高效液相色谱仪流程如图2-2-16。

溶剂槽2中的流动相经脱气装置1脱气后，由泵3以恒定流量把流动相送往阻尼装置5，消除脉冲得到平稳的流量。样品由进样口6注入。流动相将试样带入色谱柱7，分离后的组分由检测器8检出，信号由记录仪9记录下来，最后由微处理装置11进行数据处理。4是梯度洗脱装置，可进行两液或三液，以不同比例的梯度洗脱，以改善分离状况。10是样品制备，用以分离精制某些被测组分。

图 2-2-16 液相色谱流程

1—脱气装置；2—溶剂槽；3—泵；4—梯度洗脱；5—阻尼装置；6—进样；7—色谱柱；8—检测器；9—记录仪；10—分馏装置；11—数据处理装置

（二）泵

液相色谱所用的泵一般应能输出20ml/min，压力在29.42～49.03MPa范围。常用的泵有单程活塞泵、往复活塞泵、隔膜泵、可变冲程往复活塞泵和气体驱动置换泵等。

（三）色谱柱

色谱柱是色谱分析主要关键部件。一般HPLC常用直形不锈钢柱，内径2～1.6mm，长25～30cm。柱子的填充方法基本上有两种：固定相粒度>20nm时，用干法填充；固定相粒度<5nm时，常用匀浆法填充。

液-液色谱常用的载体基本上有下列几种：多孔载体，包括硅胶、硅藻土（如Chromosorb）和多孔硅球（如Porasil）；表面多孔或多孔薄层（如Zipax）。目前使用最多的是化学键合固定相，例如ODS（十八烷基聚硅氧烷）、Permaphase和Boundapak（单分子层聚硅氧烷）等。此外还有含各种官能团例如腈基、胺基、苯基等化学键合固定相。

液-固色谱的固定相主要是多孔固体物质，如硅胶和氧化铝等。

用极性固定相和非极性移动相去分离极性物质的色谱过程，一般称为正相色谱；反之，用非极性固定相和极性移动相去分离非极性物质的色谱过程标为反相或逆相色谱。

（四）检测器

液相色谱的检测器很多，常用的有紫外检测器和示差折光检测器，此外还有荧光检测器、微吸附检测器、迁移检测器、火焰离子化检测器、电化学检测器、电导检测器、电容检测器和放射检测器等。

（五）流动相

HPLC的流动相又称移动相，基本有水系、水-有机溶剂和有机溶剂系三种。作为HPLC移动相应具备以下基本要求：

① 有良好的化学稳定性，能溶解被测物但不与之发生任何化学反应，并且具有合适的分配系数；

② 不与固定相发生化学的或物理的作用；

③ 粘度较低，在0~10ml/min的流量范围内，柱压降不会太高；

（4）价格低，易精制；

（5）对检测器无干扰；

（6）容易回收，可重复使用。

合理选用流动相是提高分离度的关键。吸附色谱常用已烷、庚烷和异辛烷等非极性溶剂作为正相色谱的流动相，而二氯甲烷、二氧六环和四氢呋喃等溶剂多用来改善流动相极性，以达到最佳分离状态。反相色谱常用甲醇和乙腈作为流动相的基本成分，而水、二氯甲烷和四氢呋喃常用作极性改性剂。对非极性或弱极性的样品，乙腈-水和甲醇-水两种体系的洗脱效果相近；对同系物进行梯度洗脱时，乙腈优于甲醇。但对极性同系物如酰胺和酮类等的分离，甲醇稍强于乙腈。

离子交换色谱常用酸、碱或盐的水溶液作为流动相。通过改变溶液的pH值和离子强度的方法来提高分离度，获得最佳分离状态。

凝胶色谱的流动相应能很好地溶解样品，粘度低，并能使柱填充物聚苯乙烯凝胶适度溶胀，以便造成立体排除所要求的适宜的细孔。几种凝胶色谱用的溶剂及其物性如表2-2-1所示。

表 2-2-1 凝胶色谱常用的流动相

溶剂	沸点 ℃	粘度(20℃) mPa·s	折光指数 (20℃)	闪点 ℃
四氢呋喃	66	0.51 25℃	1.4070	14
1,2,4-三氯苯①	213	1.89 25℃	1.5717	94
邻二氯苯①	180	1.26	1.5515	66
甲苯	110.6	0.59	1.4961	4
N,N-二甲基甲酰胺②	153	0.90	1.4280	58
二氯甲烷	40.1	0.30	1.4242	—
1,2-二氯乙烷	81	0.84	1.4443	13
N-甲基吡咯烷酮②	202	1.65	1.470	95.4
间甲酚	202.8	20.8	1.544	94
苯	80.1	0.652	1.5011	27
二甲亚砜	189	—	1.477	95
全氯乙烯	121	—	1.505	—
邻氯代酚	175.6	4.11	1.5473 40℃	—
四氯化碳	76.8	0.969	1.4607	—
水	100	1.00	1.330	—
三氯乙醇	73.6	1.20 38℃	1.291	40.6
氯仿	61.7	0.58	1.4446	—

① 常作高温凝胶色谱流动相，宜加抗氧剂。

② 吸湿性强，如含百分之几的水分对聚苯乙烯凝胶(500Å以下)有损害，影响分离。

四、液相色谱在橡胶工业分析上的应用

（一）有机配合剂的分析

1. 试样的制备

色谱分析前，通常需要把生胶、混炼胶或硫化橡胶中含有的防老剂、促进剂、软化剂等

有机配合剂从样品中分离出来。

（1）甲醇沉淀分离法　这种方法适用于生胶和未硫化的混炼胶样品。先用苯将样品溶解，再用甲醇将聚合物析出。具体操作简介如下：称取胶样2.0g，剪成约5×5mm小块，放入盛有50ml苯的三角瓶中，微热并搅拌使之全部溶解。冷至室温，在搅拌下慢慢加入25ml甲醇。过滤分去沉淀物，用50/50（V/V）的甲醇-苯溶液洗涤沉淀，洗液与滤液合并。在45℃下蒸去溶剂，残余物用适量苯溶解并转入10ml的容量瓶中，以苯定容，供分析用。

（2）溶剂抽提法　将胶样剪成大约5×5mm小块，用滤纸包好，放于索氏抽提器的杯中，用丙酮或丙酮/氯仿（1/1，V/V）混合液进行抽提。软质胶需连续抽提8小时，硬质胶需连续抽提48小时。抽提液经浓缩后移入容量瓶中，用抽提溶剂定容。如只做定性分析可不必定容。

2. 定性分析

在给定的色谱条件下，用基准物（或已知物）和未知物的色谱特征峰的保留值或容量因子K'进行对照鉴定。用K'进行定性便于制表和计算，因为它与洗脱速度和柱截面积无关。如果两者的保留值或K'一致或十分近似，可认为是同一物质。如有疑问，必要时还须结合其它分析方法，例如元素分析、UV、IR、NMR、MS、GC-Ms或GC-FT-IR进行验证试验。

3. 定量分析

液相色谱的定量分析方法与气相色谱十分相似，都是基于被测组分的浓度与峰面积或峰高成正比例的关系进行计算。不同的是因为液相色谱的高反压作用，很难重复注入同样多的试液。为了消除进样引起的误差，常用内标法定量。所谓内标法即在试液中加入已知准确数量的基准物质，该物质在试液中是不存在的，并且在色谱图上位于被测组分的前后不远地方不与其它峰叠加的空位置上出现。样品中被测组分的含量按式（2-2-9）计算：

$$Y\% = \frac{f_a A_y(\text{或}H_y)W_{int}}{A_{int}(\text{或}H_{int})W_s} \times 100 \qquad (2\text{-}2\text{-}9)$$

式中　Y——欲测组分含量；

f_a——响应因子；

A_y——欲测组分y的峰面积；

H_y——欲测组分y的峰高；

W_{int}——内标物的质量，g；

A_{int}——内标物的峰面积；

H_{int}——内标物的峰高；

W_s——样品质量，g。

4. 应用实例

（1）硫化橡胶中促进剂的分析

例一

a. 分析条件　色谱柱A（正相）Nucleosil 50-5（硅胶），长20cm，内径4mm，流速2ml/min；色谱柱B（反相），Lichrosorb RP-18-5μm（C_{18}改性的硅胶柱），长25cm，内径4mm，流速1ml/min。不同的促进剂采用的流动相如表2-2-2所示。

b. 结果　由表2-2-3可知，复环的苯并噻唑类和单环的噻唑类促进剂用A柱或B柱即正相和反相均能获得良好的分离。二硫化二苯并噻唑（DM）在硫化过程中有一部分转化成2-硫醇基苯并噻唑锌盐（MBT）。因此DM的分析必须测定MBT。DM因为溶解度小，硫化橡

胶中未反应的DM的测定比较困难。次磺酰胺类促进剂在硫化过程分解成相应的胺和噻唑化合物，因此可用被检出的胺和噻唑化合物推断所使用的硫化促进剂。

表 2-2-2 促进剂分析的流动相体系

促进剂类别	A 柱	B 柱
杂环类	二异丙醚/氯甲烷(50:50,V/V)	甲醇/水/碳酸铵(70:30:2V/V/W)
秋兰姆类	二异丙醚	甲醇/水/碳酸铵(70:30:2,V/V/W)
二硫代氨基甲酸盐	二异丙醚	甲醇/水/碳酸铵(70:30:2,V/V/W)
胺类	—	甲醇/水/碳酸铵(70:30:2,V/V/W)
胍类	—	甲醇/水/碳酸铵(70:30:2,V/V/W)

表 2-2-3 杂环系促进剂LC的分离结果

促进剂名称	保留时间,min		紫外波长 nm	促进剂名称	保留时间,min		紫外波长 nm
	A柱	B柱			A柱	B柱	
2-硫醇基苯并噻唑	1.2	3.2	325	2-硫醇基噻唑啉	2.5	3.0	241
2-硫醇基苯并咪唑	2.1	3.2	303.5(244)	2-硫醇基咪唑啉	12	2.75	257(241)

秋兰姆类促进剂无论是正相或反相柱子均能获得较好的分离。二硫代氨基甲酸盐类促进剂正相柱（A）分离得较好，见表2-2-4。秋兰姆类促进剂在硫化过程中可生成相应的二硫代氨基甲酸锌，后者和秋兰姆均可生成相应的胺类化合物，这在促进剂的鉴定时，必须给予充分注意。

表 2-2-4 某些促进剂的LC分析结果

促进剂名称	保留时间, min		促进剂名称	保留时间, min	
	A 柱	B 柱		A 柱	B 柱
硫化四甲基秋兰姆	9.8	3.8	N-乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	1.45	3.7
二硫化四甲基秋兰姆	6.2	4.7	N-二乙基二硫代氨基甲酸锌	1.7	3.3
二硫代二甲基二苯基秋兰姆	1.6	22.5	N-二甲基二硫代氨基甲酸锌	3.3	3.0
二硫化四乙基秋兰姆	1.8	12.9	N-戊基甲基二硫代氨基甲酸锌	1.8	3.5

硫化橡胶中胺类化合物大多是促进剂和防老剂的分解产物。因为胺类化合物是强极性的，需用反相柱分离，在流动相中用酸或碱来调节极性以获得最佳分离状态，表 2-2-5 为B柱的分离结果。

表 2-2-5 胺类的LC分析结果

胺化合物名称	保留时间,min	胺化合物名称	保留时间,min
二甲胺	3.3	吗啉	3.6
二乙胺	3.3	乌洛托品	2.9
二丙胺	3.0	苯胺	3.6
二丁胺	4.7	N-甲基苯胺	5.0
2-乙基环已胺	7.0	N-乙基苯胺	8.2
环已胺	3.8	二环已胺	5.5
N-乙基环已胺	4.0		

胍类促进剂是属碱性化合物，用B柱进行分离是比较适合的，若干胍类的分析如表2-2-6所示。

表 2-2-6 胍类促进剂的保留时间（B柱）

胍类促进剂名称	保留时间，min	紫外波长，nm	胍类促进剂名称	保留时间，min	紫外波长，nm
甲苯胍	3.3	286	二-邻甲胍	4.1	251
二苯胍	3.9	257	三苯胍	10.6	259

例二

a．分析条件　柱子ODS（Permaphase）1m×2.1mm，流动相二氧六环/水＝7.5/92.5，流速0.44ml/min，检测器UV254nm。

b．结果　如图2-2-17所示。

（2）橡胶中防老剂的分析

图 2-2-17　促进剂TMTM和TMTD的LC谱图

例一

a　分析条件　日立硅胶柱3010#；4.6×250mm；流量1ml/min；室温；检测器UV254nm；流动相名称和比例见表2-2-7。

b．结果　14种防老剂分离结果如表2-2-7所示。6种防老剂的LC谱图如图2-2-18所示。

例二

a．分析条件　色谱仪：岛津LC-4A；ODS反相柱φ4.6(内径)×250mm；流动相MeOH/H_2O＝81/19；流量0.8ml/min；检测器UV254nm；柱温40℃。

b．结果　防老剂A(PAN)、4010和4010NA在ODS柱上都能很好的分离，见表2-2-8和图2-2-19。

例三

a．分析条件　Kieselgel Si-60硅胶柱30cm×φ0.65cm（外径）；固定相粒度10μm；流

表 2-2-7 防老剂分析流动相

化学名称	防老剂商品名称	流动相：甲醇	甲醇/三氯甲烷(V/V) 90:10	200:5	250:4	正己烷/乙醇 90:1	正己烷/异丙醇 97:3
N-苯基-α-萘胺	A	6′50″	4′	6′2″	6′23″	7′4″	5′
N-苯基-β萘胺	D	8′55″	4′	7′30″	7′45″	10′43″	6′42″
2-硫醇基苯并咪唑	MB	1′29″	1′52″	1′21″	1′47″	—	2′6″
N-环己基-对乙氧基苯胺	CEA	4′	—	3′25″	3′30″	—	—
酚类	NKF	2′28″	1′55″	—	2′26″	—	—
N-异丙基-N′-苯基对苯二胺	4010NA	3′12″	—	2′48″	—	—	—
N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基对苯二胺	4020	4′12″	—	—	—	10′25″	—
N-环乙基-N′-苯基对苯二胺	4010	5′34″	—	—	4′55″	—	—
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	264	2′20″	—	—	2′15″	—	—
2,2-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚	2246	2′56″	—	2′36″	—	—	—
2,2-硫代双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚	2246—S	3′47″	—	3′30	—	—	—
2,2-二硫代双(4-甲基-6-叔丁基)苯酚	2246—2S	6′12″	—	5′16″	—	—	—
N,N′-二苯基对苯二胺	H	6′20″	—	5′27″	—	—	—
3,5-二特丁基羟基苄吗啉	354	2′28″	—	—	—	—	—

图 2-2-18 几种常用防老剂色谱图

1—对苯二酚二苄醚 (DBH)；2—N-环己基对乙氧基苯胺 (CEA)；3—苯基-β-萘胺(D)；4—苯基环己基对苯二胺 (4010)；5—N,N′-二苯基对苯二胺(H)；6—2-硫醇基苯并咪唑 (MB)

表 2-2-8 防老剂D、4010NA和4010在ODS柱上的保留值

防老剂名称	保留时间，min
4010NA	3.7
PAN(防老剂A)	4.0
4010	6.6

图 2-2-19 防老剂4010、4010NA和PAN的LC谱图

量2ml/min 梯度洗脱，已烷/异丙醇 (98/2→90/10)。已烷/二氯甲烷 (75/25→30/70)。已烷/二异丙醚 (75/25→25/75)；检测器UV见表2-2-9。

b．结果 胺类和酚类防老剂的极性差异较小，在同一波长下防老剂的保留时间十分接近，Gross[25]等人根据不同防老剂具有不同的紫外最大吸收波长的特性，对14种防老剂进行

了LC测定结果如表2-2-9所示。

表 2-2-9 不同UV波长下防老剂的保留时间（min）

防老剂	流动相体系			检测器波长	防老剂	流动相体系			检测器波长
	己烷/异丙醇	己烷/二氯甲烷	己烷/二异丙醚	nm		己烷/异丙醇	己烷/二氯甲烷	己烷/二异丙醚	nm
T_{12}	2.3	2.3	2.4	227	4030	5.3	—	—	257
PAN	2.5	3.5	3.6	253	MBT	6.3	—	—	325
B_3	2.55	—	2.5	284	T_2	6.35	12.3	—	290
B_5	2.7	4.6	—	281	MBI	7.0	—	—	303
D_{21}	2.75	2.5	2.9	276	T_6	7.8	11.5	5.0	247
PBN	2.9	4.1	4.0	310	D_8	11.15	—	18.8	261
4020	4.2	—	7.6	290	B_4	11.3	—	19.8	279

注：T_{12}——1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯；
B_3——顺(2-羟基-3-环己烷-5-甲基)苯基甲烷；
B_5——顺(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基)苯基甲烷；
D_{21}——2,6-二叔丁基-4-羟基甲苯；
PAN——*N*-苯基-α-萘胺；
4020——*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺；
PBN——*N*-苯基-β-萘胺；
T_2——2-叔丁基-4-羟基苯甲醚；
T_6——4,4'-硫代-双(3-甲基-6-叔丁基)苯酚；
MBI——2-硫醇基苯并咪唑；
MBT——2-硫醇基苯并噻唑；
4030——*N*,*N'*-二(1,4-甲戊基)对苯二胺；
B_4——2,2'-双(4-羟基-苯基)丙烷；
D_8——4,4'-二羟基联苯。

表 2-2-10 ODS柱防老剂的分析

防老剂名称	保留时间 min	检测器波长 nm	分析条件
D_8	1.2	261	柱子：Nucleosil 10—C_{18},250mm×φ4mm(内径)；流动相：甲醇/水/丁醇＝82/18/1；流量：2ml/min
MBI	1.2	303	
MBT	1.35	325	
B_4	1.45	279	
T_2	1.65	290	
PAN	3.45	253	
PBN	3.55	310	
4020	4.30	290	
T_6	4.95	247	
D_{21}	6.6	276	
B_5	11.0	281	
4030	24.0	357	
B_3	30.4	284	
T_{12}	73.2	277	

图 2-2-20 混合配合剂的分离谱图

1—防老剂MB；2—邻苯二甲酸二丁酯；3—防老剂D；4—硫黄

软化剂大多数为非极性的化合物，用极性的LC柱分析防老剂时有干扰作用，因此Gross等人用反相柱测定了上述14种防老剂，其分析条件和保留时间列于表2-2-10中。

（3）硫黄、增塑剂和防老剂的分离

a．分析条件　色谱柱：日立3011#(硅胶) φ4.6×500mm；流动相：无水乙醇/二氯甲烷＝4/1；流量：1ml/min；柱温：室温；检测器波长UV254nm。

b．结果　硫化橡胶中存在的防老剂MB、硫黄和增塑剂邻苯二甲酸二丁酯经溶剂抽提后进行LC分析，在上述的条件下可得到良好的分离，见图2-2-20。

（4）增塑剂的分析

a．分析条件　TSK Gel LC-310 1.0mm×60cm；流动相：异辛烷/异丙烷=1/99；流量：0.9ml/min；检测器波长UV254nm。

b．结果　7种邻苯二甲酸酯类增塑剂的分离如图2-2-21所示。

图 2-2-21　增塑剂的LC谱图

1—未知物；2—邻苯二甲酸十三酯；3—邻苯二甲酸二庚酯；4—邻苯二甲酸二正丁酯；5—邻苯二甲酸二丙酯；6—邻苯二甲酸二乙酯；7—邻苯二甲酸二甲酯

图 2-2-22　正石蜡烃软化剂的LC谱图

（5）软化剂的分析

a．分析条件　装置：HLC-801；色谱柱：TSK Gel G200H；流动相：四氢呋喃。

b．结果　橡胶中所用的软化剂大部分是石油系油类，其中含有石蜡烃、萘系和芳烃系多种化合物，定量测定是十分困难的。用上述的测定条件获得正石蜡烃软化剂的分离，见图2-2-22。

（二）橡胶分子量及其分布的测定

凝胶渗透色谱（Gel permeation chromatography），简称GPC，是液相色谱的一种形式。与分析型的液相色谱相比，溶质分子的滞留是由于分子渗透到柱填充物充满溶剂的微孔，较大的分子根据其体积大小，从整个或一部分微孔中被排除，而先于小分子从柱中洗脱出来，由检测器检出，信号经放大后由屏幕显示或记录成谱图。通过标准物绘制校正曲线，求出相应的参数由数据处理程序或按分子量计算式计算分子量，绘制分子量分布曲线。

例一　SBS热塑性弹性体分子量及其分布的测定

a．测定条件　装置：岛津LC-4A，C-RZAX数据处理器，GPC数据处理程序；柱子：HSG-40H，30cm×7.9mm（内径）；流动相：THF；流量：2ml/min；柱温：40℃；检测器：UV254nm；试液浓度0.3%；溶剂：THF；进样体积：80μl；标准物：窄分布聚苯乙烯（$\overline{M}_w$400～1700000）。

b．结果　图2-2-23为TR-200C SBS的微分和积分分子量分布曲线。测得的重均分子量$\overline{M}_w$=103506。

例二　SBR分子量及其分布的测定

a．试验条件　装置：Waters 200型凝胶色谱仪；色谱柱：4根串联的填充苯乙烯和二乙烯基苯交联共聚的半刚性多孔胶粒柱；流动相：甲苯；流量：0.8～1ml/min；检测器：

示差折光仪；柱温：61℃；试样浓度0.2%甲苯溶液；进样体积：2ml；进样时间：2～3min；每个级分为5ml。

b．结果　根据聚苯乙烯普适原理换算得SBR分子量校正方程$\lg M_{SBR}=11.7672-0.2416V_e$（PS和SBR的$K$，$\alpha$值分别取文献值即$K_{PS}=1.91\times10^{-2}$，$\alpha_{PS}=0.68$，$K_{SBR}=2.95\times10^{-2}$，$\alpha_{SBR}=0.75$），应用$\overline{M}_W=\frac{\sum H_i\cdot M_i}{\sum H_i}$和$\overline{M}_n=\frac{\sum H_i}{\sum(H_i/M_i)}$计算式，进行重均和数均分子量及其分布的计算。图2-2-24为两种SBR的分子量分布图。

图 2-2-23　SBS分子量分布曲线

图 2-2-24　分子量分布曲线
——日本丁苯橡胶；——国产丁苯橡胶

例三　甲基乙烯基硅橡胶分子量及其分布的测定

a．测定条件　装置：日立635HPLC；色谱柱：Shodex A-806，$\phi8\times500$mm；流动相：THF；流量：1ml/min；检测器：RI；检测池温度：32℃试样浓度：0.2%；进样体积：200μl。

b．聚苯乙烯和硅橡胶核正曲线　分别称取分子量为4000～2 000 000的PS样品0.0200g，放于10ml的容量瓶中，用THF充分溶解后，以THF定容。分别按顺序在Shodex A-806柱子上分离，记录峰顶的保留体积，以$\lg M$对V_e作图（见图2-2-25）即为聚苯乙烯校正曲线。

精确称取1.000g甲基乙烯基硅橡胶，用100ml甲苯溶解后，以甲醇为沉淀剂，在25℃的恒温水槽中进行分级沉淀，所得的各个级分分别用甲苯溶解，配成0.2%试液。以一点法测定其粘度，按式（2-2-10）计算每个级分的分子量。

$$[\eta]=\sqrt{\frac{2(\eta_{SP}-\ln\eta_r)}{C}}=\frac{\eta_{SP}}{0.5405\times G} \qquad (2\text{-}2\text{-}10)$$

$$[\eta]=KM^{\alpha}$$

式中　$K\doteq15\times10^{-4}$；

$\alpha=0.66$；

η_r——相对粘度；

η_{sp}——增比粘度；

M——分子量；

$[\eta]$——特性粘数；

C——甲基乙烯基硅橡胶浓度，g/ml；

G——样品质量，g。

每个级分在上述相同条件下，进行Shodex A-806柱的洗脱，记录每个级分最高峰的保留体积V_0，以V_0对$\lg M$作图，得硅橡胶的校正曲线如图2-2-25所示。

c．硅橡胶分子量的测定　称取0.050g甲基乙烯基（或甲基苯基）硅橡胶，以苯溶解于25ml的容量瓶中，充分溶解，定容配成0.2%试液，过滤后按a测定条件进行Shodex A-806柱洗脱，得GPC谱图如图2-2-26。

图 2-2-25　硅橡胶和PS标样的校准曲线

图 2-2-26　硅橡胶的GPC谱图

将GPC谱图分割成10个等份，量出各等份的峰高H_i，按H_i的洗脱体积V_i在校正曲线上查出$\lg M_i$，算出M_i。分别按式（2-2-11）、（2-2-12）、（2-2-13）计算出重均分子量、数均分子量和分布宽度指数d。

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma H_i}{\Sigma \frac{H_i}{M_i}} \tag{2-2-11}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\Sigma H_i M_i}{\Sigma H_i} \tag{2-2-12}$$

$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \tag{2-2-13}$$

实验结果列于表2-2-11。

表 2-2-11　硅橡胶分子量

样品名称	序　号	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	样品名称	序　号	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
甲基乙烯基硅橡胶	17	730 000	2 200 000	3.01	甲基苯基硅橡胶	18-3	752 300	2 144 000	2.85
甲基乙烯基硅橡胶	17-8	1 976 500	6 115 900	3.09	甲基苯基硅橡胶	18-5	550 700	1 538 400	2.79
甲基乙烯基硅橡胶	17-10	1 047 100	3 685 200	3.52	甲基苯基硅橡胶	18-7	816 000	2 232 000	2.74
甲基乙烯基硅橡胶	17-15	817 900	2 728 600	3.34	甲基苯基硅橡胶	18-9	953 000	2 267 000	2.38
甲基乙烯基硅橡胶	18-1	698 500	2 051 400	2.94	甲基苯基硅橡胶	18-12	891 300	2 305 600	2.59

例四　树脂的分析

a．橡胶工业常用古马隆树脂作为软化剂，有液体和固体两种，铃木雄一等人曾用下列分析条件测定古马隆和改性苯酚树脂的分子量分布，如图2-2-27和图2-2-28所示。

图 2-2-27　古马隆系树脂的HPLC图

图 2-2-28　改性苯酚树脂的HPLC图

测定条件　色谱柱：ϕ0.95cm×60.96cm（2根），G3000H6，G2000H8；流动相：THF；流量：1.5ml/min；压力：441.27×10⁴Pa；温度：室温；检测器：RI。

b．叔丁基苯酚甲醛树脂分子量分布的测定　图2-2-29为叔丁基苯酚甲醛树脂分子量的微分（Ⅰ）和积分（Ⅱ）分布图。

测定条件　装置：岛津LC-4A（带GPC数据处理程序）；色谱柱：HSG-40H，HSG-20H，HSG-15H三根串联，每根长30cm，内径7.9mm，流动相：THF；流量：1.5ml/min；检测器：UV254nm；柱温：40℃；试样浓度：0.3%(THF)；进样体积：20μl；标准物质：PS($\overline{M}_w$400～10^7)。

图 2-2-29　叔丁基苯酚甲醛树脂分子量分布图

第三节　薄层色谱法[50～61]

一、基本原理[50,51]

薄层色谱法又称薄层层析法，它是把吸附剂均匀地分布在一块玻璃板或聚酯膜片上形成很薄的吸附剂层，层析作用就在这薄层上进行。这种方法是近30年来发展的一种新型的微量、快速的分离和鉴定技术。进入60年代以来，发展尤为迅速。在生物化学和天然有机物的研究中，应用这种方法已取得了卓越的成效。这种方法，除了具有纸层析所具有的特点外，尚有纸层析所不及的优点。首先，分离迅速，一般分离在10至数10分钟内即告完成，而纸层析完成分离需10至20小时甚至要长；其次，检出灵敏度高，一般比纸层析高10倍左右；再次，能采用强腐蚀性的显色剂等等。最近20年来国内外利用薄层色谱这一工具对橡胶配合剂、硫化橡胶抽出物的分析鉴定，进行了不少试验研究工作，并取得了成效。

薄层色谱法的种类与柱色谱法一样，有吸附法和分配法两类。其原理与柱色谱相同。吸附法常用的吸附剂有硅胶和氧化铝。分配法的支持剂常用纤维素和硅藻土。目前在橡胶配合剂的分离鉴定中，主要采用吸附法薄层色谱，吸附剂以硅胶应用为最广泛，氧化铝亦有所采用，均能得到较好的效果。

吸附法薄层色谱的原理是当被分离的混合物质A、B滴在薄层板吸附剂上，展开剂由吸附剂薄层的毛细管作用缓缓上升，吸附的混合物成分A、B就随着展开剂的上升，连续不断发生溶解、吸附、再溶解、再吸附的现象。由于展开剂和吸附成分A、B溶解能力和吸附能力的不同，成分A、B随着展开剂上升一段距离后，如果A被吸附得较弱，B较强，则在薄层上较高的位置能看到A的斑点，较低的位置是成分B的斑点，因而使混合物中A、B达到完全分离。在试验条件固定的情况下，展开剂与测试的物质在薄层上移动距离之比值是一定的，这就是用薄层色谱定性鉴定某些未知物的依据。

在硅胶粉中，加入13%的煅烧石膏粉，就成了薄层色谱用的吸附剂——硅胶G。石膏（有时用淀粉或羧甲基纤维素钠）在此作粘结剂。用硅胶G涂制的薄层板谓之“硬板”，它具有一定的强度，吸附剂本身之间及对玻璃板之间都有一定的粘附，能直立于玻璃缸中展层，喷显色剂时不致被气流吹散，应用起来较为方便。氧化铝一般都不加胶粘剂，制成的薄层板谓之“软板”，这种薄层板吸附剂之间较为疏松，展层要取近水平方式，喷显色剂时要注意喷雾器的方向和距离，防止吸附剂吹散。

二、试验技术[50,51]

（一）吸附剂

专为薄层色谱用的硅胶G国内已有生产，如一时不能获得，可以自行制备。硅胶G的制备方法是先将层析用的硅胶，经球磨机磨细；另取化学纯的硫酸钙在140℃烘烤4小时，制成煅石膏，磨细。两者分别通过200目筛，将硅胶和石膏以87∶13(重量份)的比例混合均匀，就配成了含13%的硅胶G，存于瓶中备用。

（二）薄层板的制备

把吸附剂涂铺在玻璃板上成厚度均匀的薄层就叫铺层。铺层的方法有干法和湿法两类。

1. 干法

氧化铝和硅胶可用干法铺层。干法铺层比较简单，用两端带有套圈的玻璃棒，把吸附剂均匀地铺在玻璃板上，见图2-2-30。套圈可以用胶布、塑料膜、塑料管或橡皮管制成，其厚度即为薄层的厚度。用此法铺层时两手用力要均匀，否则薄层厚度就不一致。吸附剂颗粒太细，推动玻璃棒时会使颗粒随玻璃棒一起移动，以150～200目的颗粒较好。

2. 湿法

把吸附剂、胶粘剂（有时不加）和水先调成糊状后再铺层。

湿法铺层的薄层、吸附剂之间较紧密，展开后斑点集中、较小，所以分离效果较好。加加入胶粘剂后薄层比较牢固，便于使用。

常用的胶粘剂有煅石膏、羧甲基纤维素钠和淀粉。通常煅石膏的用量为吸附剂的10～20%，羧甲基纤维素钠为0.5～1%，淀粉为5%。煅石膏与吸附剂相混合即可，羧甲基纤维素钠要用水配成0.5～1%溶液后使用，淀粉要加水再在85℃水浴上加热成糊状后使用。

涂硅胶薄层板的方法：取1份硅胶G于烧杯中，加2～2.5份蒸馏水，用玻璃棒调成糊状后涂于玻璃板上。玻璃板一般用20×20、20×10或20×5cm等尺寸，并预先用洗液除去可能

存在于板上的油污。湿法铺层的方法有：①用一种专门设计制造的涂布器铺层，涂布器有手动型和自动型两类，后者的涂层更为均匀，每次能铺20×20cm薄层板10块，吸附剂厚度为0.25或0.5mm；②用一个简易涂布器（见图2-2-31）铺层，它是用4片有机玻璃粘合成的一个框，框的底部三面是平的，一面留有空隙，空隙的高度即为薄层的厚度，倒入吸附剂糊状物后，立即推动涂布器，即可涂布出均匀的薄层；③用倾倒法铺层，这种方法不需用涂布器，只要量出一定体积的吸附剂糊状物，倒在玻璃板上轻轻摇动，使糊状物均匀分布在玻璃板上，放在水平的桌面上凉干，即得到均匀的薄层。

铺好的薄层板在空气中放置20～30分钟即可固化，再放入烘箱中，在105～110℃烘烤30～60分钟，烘除水分，使吸附剂活化。

活化后的薄层板，一般不再测定活性即可供鉴别橡胶配合剂使用。有人提出对硅胶G薄层板要有如下要求：①用苯展开对二甲胺基偶氮苯、苏丹红G、靛酚蓝混合物，三者应分离清楚，且R_F值应分别为0.58、0.19及0.08左右；②薄层应具有适当的机械强度，在展开和喷显色剂时不致脱落；③毛细管状态良好，上升10cm所需时间在30分钟以内。吸附剂的吸附能力与含水量有关，为了不使活化后的薄层板重新吸水，使用前应保存在干燥器中。

图 2-2-30 用两端套塑料环的玻璃棒在玻璃板上涂布薄层板
1—调节薄层厚度的塑料环（厚度0.8～1.0mm）；2—均匀直径的玻璃棒；3—玻璃板；4—防止玻璃滑动的环；5—薄层吸附剂

图 2-2-31 自制薄层涂铺器

图 2-2-32 薄层层析条件选择图

（三）展开剂

吸附剂对其它分子的吸附能力，主要取决于被吸附分子的极性，极性愈大，愈能被吸附；极性愈小，吸附越少。一般说分子中双键、叁键、共轭双键增加，分子极性增加。芳香族较脂肪族易被吸附，不饱和烃较饱和烃易被吸附。脂肪族中碳链长的比碳链短的易被吸附。多环芳烃环愈多，愈易被吸附。能形成氢键的物质较易被吸附。

展开剂的展开能力同样与极性有关，极性愈大，展开力愈强。被分离物质能否达到完美的分离，与展开剂的选择是否适当相关。通常要根据被分离物质的性质在试验中选定。一般可用两种或两种以上极性不同的溶剂相混合来调节，以适合于分离的要求。图2-2-32表示了被分物质、吸附剂、展开剂之间的关系：待分离物质如果是极性的，薄层板要选择低活性的（Ⅰ级），而溶剂要选择强极性的；如果待分离物质是非极性的，薄层板需要选用高活性的（Ⅰ级），而展开剂应选择低极性的。此关系可作为选择展开剂和吸附剂的一般规则。

溶剂的极性与介电常数有关，介电常数愈大，极性愈大。一般常用的展开溶剂的介电常数如表2-2-12所示。

表 2-2-12 溶剂的介电常数

溶 剂	介电常数	溶 剂	介电常数	溶 剂	介电常数
水	81.0	乙酸乙酯	6.5	甲苯	2.4
硝基苯	36.1	乙酸正丁酯	5.2	苯	2.3
乙醇	25.8	氯仿	5.1	四氯化碳	2.2
丙酮	21.5	氯苯	4.9	环己烷	2.0
吡啶	12.5	乙醚	4.4	己烷	1.9

（四）显色剂

表2-2-13列出了薄层色谱鉴定橡胶配合剂时常用显色剂的配制方法、性质和用途。

表 2-2-13 薄层色谱鉴定橡胶配合剂常用显色剂一览表

显色剂名称	配制方法	性质和用途
2,6-二氯苯醌氯酰亚胺	配成0.1%乙醇溶液：取0.1g 2,6-二氯苯醌氯酰亚胺溶于100ml 95%乙醇(或甲醇)中； 缓冲液：取23.4g四硼酸钠和3.3g氢氧化钠，加水至1.5L	此试剂又名吉普氏试剂。用于胺、酚类防老剂显色。用时可先喷缓冲液，也可不喷缓冲液。此试剂不稳定，应在使用前新配
过氧化苯甲酰	5g过氧化苯甲酰溶于100ml苯中	作胺类防老剂显色剂，以新配为好
重氮苯磺酸钾	取25g对氨基苯磺酸，溶于125ml 10%氢氧化钠中，冷却后滴加100ml 10%亚硝酸钠，再滴加60ml 2:1盐酸充分搅拌，反应温度保持在8℃以下，生成之重氮盐用冰水洗涤，再用乙醇、乙醚洗涤、空气干燥。此盐在棕色瓶中置于冰箱内可保存数月。用时，取0.5g重氮盐溶于100ml 25%乙酸中	用时新配，此盐干燥时有爆炸性，应注意安全，用于胺类防老剂显色
多伦试剂	取1ml 5%硝酸银，滴数滴2mol/L氢氧化钠，再加1:1氨水，使沉淀溶解，然后以五倍量95%乙醇稀释	作酚类防老剂显色剂。用时新配，放久会产生爆炸性，银盐沉淀，用毕即将器皿清洗干净
硝酸铋	取硝酸铋5g，溶于95ml 0.5mol/L硝酸中	作促进剂M显色剂
硫酸铜	取2g结晶硫酸铜溶于98ml水中	作秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐显色剂
铂试剂	称取1.036g含六分子结晶水的铂氯酸，溶于1.5L水中，制成0.002mol/L溶液。以此溶液16份加1mol/L碘化钾1份，再加2mol/L盐酸1.6份相混而成。用前可用丙酮适当稀释	作噻唑类促进剂显色剂
溴酚蓝	取50mg溴酚蓝，溶于100ml甲醇中	作胍类促进剂显色剂
次溴酸钠	在10%氢氧化钠中滴加溴，使呈黄色为止。使用时再用水稀释1倍	作胍类促进剂显色剂。用时新配，放久失效
茚满三酮	取0.2g茚满三酮，0.5g乙酸镉，2ml乙酸，依次溶于100ml乙醇中	用于能产生胺类的促进剂的显色
甲醛-硫酸	1体积甲醛溶液加入4体积浓硫酸	作防老剂、促进剂显色剂，120℃加热1小时显色
磷钼酸	10g磷钼酸溶于100ml乙醇中	作酯类增塑剂、酚类防老剂显色剂。105℃加热10分钟显色
香草醛-硫酸	取3g香草醛溶于100ml无水乙醇中，再加0.5ml浓硫酸	作酯类增塑剂显色剂。加热至120℃显色

续表

显色剂名称	配制方法	性质和用途
叠氮化钠-碘	取3.5g叠氮化钠，溶于100ml 0.05mol/L碘溶液中	作硫黄的显色剂，用时现配
亚硝酸钠-盐酸	在玻璃缸中加入固体亚硝酸钠，滴加6mol/L盐酸后，立刻产生氧化氮气体，用以薰显	作胺类防老剂显色剂
碘	在密闭玻璃缸中加入碘屑以碘蒸气薰显	是通用显色剂，与有机物生成黄色至棕色斑

（五）分析步骤

待分析的试样中加少量挥发性溶剂如丙酮、苯、乙醚等，溶解后用毛细管吸取样液点于薄层板上，原点离下端边缘为1.5cm左右，原点相互间距离为1.5～2cm，展开剂浸入深度为0.5cm左右，原点直径不应超过2mm。试样量一般有10μg已足够。试样量过大，会导致分离不清、斑点重叠等现象。

展开操作在密闭玻璃缸中进行，其方法如图2-2-33所示。缸中要由被展开溶剂的蒸气所饱和。为加速饱和，可在缸壁贴一张被展开溶剂湿润的滤纸。展开溶剂的上升高度可在薄层板上用铅笔在预定距离作一记号。一般展开操作使溶剂上升10～15cm。有色物质在薄层板上可见到各色斑点。有些无色物质在紫外光照射下能产生不同色彩的荧光，所以首先可在紫外线荧光灯下观察，然后再喷显色剂使斑点显色。喷显色剂时，可采用医用喉头喷雾器或各种式样的玻璃喷雾器。

从展开溶剂移动距离和物质斑点移动距离计算R_F值（亦称作比移值）：

$$R_F=\frac{\text{原点至斑点中心距离}}{\text{原点至展开剂前沿距离}}$$

影响R_F的因素较多，如薄层的厚度、吸附剂的粘度和活性、展开溶剂的组成和挥发性、点样量等，故薄层色谱的R_F值重现性和精确度不如纸色谱。薄层色谱鉴定试样的成分是采用与已知物对照的办法。将被鉴定的物质和已知的对照物分别点在同一块薄层板上，调节点样量，使展开后的斑点大小大致相同。根据展开后的R_F值和喷显色剂后斑点显出的颜色，就可确定待鉴定的未知物与对照的已知物是否是同一物质。

图 2-2-33 展开操作方法

1—双向展开；2—单向展开；3—近水平展开

三、应　　用[52~60]

在橡胶工业的生产和科研工作中，经常会遇到许多分析检验方面的问题。例如，寻找产品质量问题的原因，了解某些产品中的某些成分，产品表面喷霜物的鉴定等等。橡胶制品种类繁多，采用的各类配合剂范围极广，添加在制品中的各类配合剂，经硫化及在环境中的老化，又发生了复杂的化学反应，所以橡胶制品中配合剂的分析鉴定一直是比较困难的工作。

薄层色谱的出现为橡胶配合剂的鉴定提供了一种有效的工具。在这以前，已有人用纸色谱作了这方面的工作。有些处理方法在薄层色谱中仍然适用。目前薄层色谱在橡胶工业中主要用于防老剂、促进剂的鉴定，其次是某些硫化剂和软化剂的鉴定。

以下分别介绍薄层色谱法鉴定这些物质的一般法则（在硫化胶分析的章节中已详细的叙述了各种配合剂的薄层色谱鉴定的操作处理方法和数据表格可以参阅）。

（一）防老剂的鉴定

防老剂品种很多，一般可将各种防老剂在薄层板上用某一选定的展开剂展开，根据R_F值的大小划分成几个组，每组另换一种展开溶剂，作展开，分离。待鉴定的防老剂以同样方式展开，根据每次展开后的R_F值和显色剂显出的颜色，就可初步判断出被鉴定的是何种防老剂，然后进一步用已知防老剂作对照试验，就能作出可靠的鉴定。

根据R_F值分组，是一种可供采用，但并非必须采用的方法。在具有一定实践经验后，由展开后防老剂斑点的R_F值和显色剂显现的颜色，通常就能作出较准确的估计。再用已知防老剂作对照，就能证实鉴定结果。要按具体测试对象，结合橡胶工艺方面的知识，灵活运用这一鉴定方法。

（二）促进剂的鉴定

促进剂的鉴定，一般是先作初步试验，即在一种展开剂中展开后喷以不同的显色剂，使各类促进剂显出它们的特征颜色，从中确定试样中含有哪几类促进剂，然后用更适合该类促进剂的展开剂展开，鉴定。

（三）硫化剂的鉴定

除了用高能辐射硫化外，橡胶硫化都要加有硫化剂。不同的橡胶采用的硫化剂也不同，硫黄是最常用的硫化剂。用薄层色谱鉴定硫黄并不困难，在硅胶G薄层板上，以正庚烷作展开剂，叠氮化钠-碘作显色剂，在棕色背景上显出白色斑点，其R_f值为0.7。

硫化剂在硫化过程中要消耗和分解，如本身或其分解产物能在硫化胶中保存一定的残留量，只要选用一种适合它们的展开剂和显色剂，原则上就可以用薄层色谱来鉴定。

（四）增塑剂的鉴定

增塑剂有利于橡胶加工，并能改善制品的某些性能。曾有人对塑料增塑剂（主要是酯类化合物，其中有些也用于橡胶加工中）的薄层色谱行为作过研究。专门用于橡胶工业中的增塑剂的薄层色谱鉴定也有人作过研究，可参阅本篇有关章节。

（五）其它

薄层色谱在橡胶工业中，除用于鉴定配合剂外，还应用于其它更多方面。例如：有人用它作为颗粒橡胶中蓖麻油含量的生产操作控制。方法如下：在硅胶G薄层板上，分别滴加标准蓖麻油和试样，用石油醚:乙醚:冰醋酸(63:37:1)展开，磷钼酸显色(150℃，10分钟)，呈蓝色斑点；比较斑点面积，计算蓖麻油含量。

五氯苯酚是天然胶乳中的防腐剂，也能用比较斑点面积的方法计算其含量。它是在硅胶G薄层板上，以三氯甲烷:乙酸(100:1)展开，用硫酸铜-吡啶显色剂显出深棕色斑点。

天然橡胶与合成聚异戊二烯橡胶的区别，可用薄层色谱法来完成。方法的依据是天然橡胶中含有谷甾醇，合成聚异戊二烯橡胶则不含此物。在硅胶G薄层板上，用石油醚(40～60℃):乙醚(1:1)展开，以磷钼酸(105℃,10分钟）显出蓝色斑点。

有人试验过用薄层色谱作为鉴别高聚物的手段。其原理是将高聚物热解产生的烯烃与乙酸汞反应，使生成烯烃加成产物。再用薄层色谱分离，鉴别这些加成物。虽然热解气相色

谱、红外光谱能快速、可靠地鉴别高聚物，而薄层色谱法也可作为鉴别高聚物的一种手段。

由于薄层色谱法不需要昂贵的设备，操作简便，易于掌握，故在一般工厂试验室中都能采用，便于推广应用。

四、薄层色谱扫描仪定量法[50~51]

（一）概述

薄层色谱扫描仪是近年发展起来的可以直接在薄层板上对斑点成分作定量分析的仪器。用一定波长（可见光或紫外光），一定强度的光束照射薄层上斑点，用光度计测量透射或反射光强度的变化，从而测得斑点中成分的含量。薄层色谱扫描仪结构示意图见图2-2-34。

图 2-2-34 薄层色谱扫描仪结构示意图（双波长型）

测定时薄层板以一定速度由原点向前沿方向移动，当薄层板上的斑点移经狭缝时记录仪即记录其吸光值，并扫描出吸收曲线峰，每个峰代表斑点中一种成分，由峰面积即吸光积分值便可算出斑点中组分含量。最常用的硅胶G薄层板，它是不透明的，要用反射方式测量。图2-2-34是双波长型薄层色谱扫描仪示意图，它具有样品光束和参比光束两个单色器，测量时把样品光束调整到被测物质的最大吸收波长，参比光束调整到最小吸收波长，两光束以一定速率交替扫描被测物斑点，这样可消除薄层板厚度不均匀引起的基线波动，改善测量精度，这类扫描仪还具有用小光点作锯齿形扫描消除了斑点形状差别引起的误差。

（二）测定方法和应用范围

（1）用薄层板涂布器涂制20×20或20×10cm，厚度为0.25mm的硅胶G薄层板，为增加吸附剂的粘合强度可用0.15～0.2%羧甲基纤维素钠溶液来调制浆液。其它吸附剂可参照硅胶G涂制方法。待涂层固化后将薄层板放入110℃烘箱中活化1～1.5小时后，取出放在干燥器中备用。

（2）确定被测物质的最大和最小吸收波长，可查阅有关光谱图集或在薄层色谱扫描仪上实际测量。

（3）将被测物质的标准物用溶剂配制成适当的浓度，这与被测物质在选定波长的摩尔吸光系数有关，摩尔吸光系数大的物质可配稀些，反之则要配浓些，通常在0.5～5mg/ml之间。用色谱进样器或毛细管点样管点样，经展开，扫描，用吸光积分值与含量作出工作曲线，应该是一条通过原点的直线。

（4）用相同方法作试样的测定，试样中一般都含有大量其它成分，要选择适当的展开

剂使被测物质与其它成分分离清晰，为消除因展开距离差异对吸光积分值的影响，在试样的同一薄层板上点上被测物质的标准物，根据试样和标准物的吸光积分值之比求出试样中被测物含量，但应注意被测物质的含量不应超出工作曲线的线性区域。方法的精密度用C. V%表示可达0.5～2%。

薄层色谱扫描仪定量法在天然药物的分析，医药产品、食品的检验，氨基酸、蛋白质类、脂肪生化物质的分析中已被广泛应用。在橡胶行业中可用于测定混炼胶和硫化胶中的配合剂含量，研究各种防老剂在橡胶老化过程中的消耗速度，硫化过程中硫化剂、促进剂的变化情况等，在科研工作和生产质量控制中都能应用这种测定方法。

主要参考文献

〔1〕 中国科学院大连化学物理研究所，《气相色谱法》，科学出版社，1972年。
〔2〕 中国科学院甘肃化学物理研究所编著，《填充气相色谱》，燃料化学工业出版社，1973年。
〔3〕 中国科学院化学研究所色谱组编著，《气相色谱手册》，科学出版社，1977年。
〔4〕 吉林化学工业公司研究院编，《气相色谱实用手册》，化学工业出版社，1980年。
〔5〕 成都科技大学分析化学教研室编，《分析化学手册》第四分册，化学工业出版社，1984年。
〔6〕 北京橡胶工业研究所，橡胶工业，3,48(1976)。
〔7〕 Cole, H. M., Rubb. Chem. Tech., 39, 259(1966).
〔8〕 Krisben, A., Anal. Chem., 44, 494(1972).
〔9〕 Tsuge, S., Anal. Chem,, 49, 348(1977).
〔10〕 柘植新，日本ゴム协会志，54, 621(1981).
〔11〕 Kirkland, J. J., "Modern Practice of Liquid Chromatography", Wiley Interscience, New York, 1971.
〔12〕 C. F. 辛普森主编，许征帆译，周同惠校，《实用高效液相色谱法》，中国建筑工业出版社，1979年。
〔13〕 H. 恩格哈特著，杨文澜、马适林译，马林群校，《高效液相色谱法》，机械工业出版社，1980年。
〔14〕 山路功，日本ゴム协会志，55,264(1982)。
〔15〕 Gross, D. et al., Kauts. Gum. Kunst., 30, 81(1977).
〔16〕 Camphell R. H. et al., Rubber Age, 101, 47(1965).
〔17〕 Wise, R. W. et al., Rubb. Chem. Tech., 35, 68 (1962).
〔18〕 Gaeta, F. J. et al., Rubber Age, 101, 47(1969)
〔19〕 Kreiner, J. G. et al., J. Chromatog., 14, 315(1964).
〔20〕 Duries, J. R. et al., Journal of the IRI, 2, 86(1968).
〔21〕 Kreiner, J. R., Rubber Chem. and Technol., 44, 56(1971).
〔22〕 Nagasawa, K. et al., Rubber Chem. and Technol., 42, 38(1969).
〔23〕 Auler, H., Rubber Chem. and Technol., 37, 550(1964)
〔24〕 Fiorenza, A. et al., Rubber Chem. and Technol. 41, 42, (1968).
〔25〕 Mann, J., Rubber Chem. and Technol., 25, 350(1952).
〔26〕 Majors, R. E., J. Chromatog. Sci., 45, 338(1970).
〔27〕 Snyder, L. R. et al., "Introduction to modern Liquid Chromatography", Wiley Interscience, 1974.
〔28〕 Sullivan A. B., Rubber Age, 102, 41(1976).
〔29〕 Kirkland, J. J. et al., J. Chromatog. Sci., 8, 309(1970).
〔30〕 Ane, W. A., et al., J. Chromatog., 42, 319(1969).
〔31〕 山本义公，日本ゴム协会志，50, 791(1977).
〔32〕 周青山、焦志民，高效液相色谱在橡胶工业分析上的应用，1986(未发表)。
〔33〕 马艳梅，橡胶工业，8,31(1985)。
〔34〕 Robert, B. W. et al., J. of Polymer Science, 15, 29(1980).
〔35〕 Gross, D. et al., Kautsch. Gummi. Kunstst., 29, 74(1976).
〔36〕 Mann, J., Trans. Inst. Rubber Ind., 27, 232(1951).
〔37〕 Fiorenza, A. et al., Rev. Gen. Caoutch. Plast., 41, 995(1965).
〔38〕 Fiorenza, A. et al., Mater. Plast. Elastomer, 31, 1045(1965).

〔39〕 Uchytil, B., J. Chromatog., 93, 447(1974).
〔40〕 Protivova, J. et al., J. Chromatog., 88, 447(1974).
〔41〕 Protivova, J. et al., J. Chromatog., 92, 361(1974).
〔42〕 Campell, R. H. et al., J. Chromatog., 12, 178(1963).
〔43〕 Wins, A. M., et al., J. Appl. Polym., 19, 1243(1975).
〔44〕 Berger, K. G., et al., Analyst, 85, 341(1960).
〔45〕 Pasteur, G. A., Analystical Chemistry, 49, 363(1977).
〔46〕 Proceus, R. R., J. Chromatog., 92, 201(1974)
〔47〕 北京橡胶工业研究设计院，橡胶工业，10,1(1980).
〔48〕 陈国鑫等，特种橡胶制品，3,64(1983).
〔49〕 铃木雄一，谷英治，日本ゴム协会志，51, 172(1978).
〔50〕 姚乾元，化学通报，8, 9(1962)。
〔51〕 中国科学院药物研究所，《薄层层离在中草药分析中的应用》，1～73页，科学出版社，1982。
〔52〕 Van Den Neut, J. H., Plastics, 31, 66(1966).
〔53〕 Kreiner, J. G., J. Chromatog., 44, 316(1969).
〔54〕 Davies, J. R., J. Chromatog., 35, 513(1968).
〔55〕 Braun, D., Kunststoffe, 52, 2(1962).
〔56〕 Hasse, H., Kautsch. Gummi Kunstst., 21, 9(1968).
〔57〕 Palstuska, G., Gummi Asbest Kunstoffe, 22, 718(1969).
〔58〕 Davies, J. R., J. Chromatog., 35, 43(1968).
〔59〕 Davies, J. R., J. Chromatog., 30, 126(1967).
〔60〕 Davies, J. R., J. Chromatog., 28, 451(1967).
〔61〕 周同惠等，《纸色谱和薄层色谱》，135～155页，科学出版社，1989年。

第三章　显微技术分析方法

第一节　光学显微镜法[1~3]

一、分　　类

光学显微镜是利用普通光线经透镜成象放大后来观察和研究物体细微结构的光学仪器。由于它投资少、操作简便，目前已在橡胶工业中获得广泛应用，成为人们深入研究各种橡胶基础理论和加工应用技术的不可替代的有力工具。

就光学显微镜所用的光源来说，可以把它分为二大类：可见光显微镜和不可见光显微镜。可见光显微镜是利用光谱中380～760nm波长范围的可见光部分成像的，而非可见光显微镜是利用光谱中的非可见光部分成像。按其所采用照明技术、成像技术和镜体构造的不同又可以进一步细分如下：

- 光学显微镜
  - 可见光显微镜
    - 反射式光学显微镜
    - 透射式光学显微镜
      - 明视野显微镜
        - 普通透射光学显微镜
        - 相差显微镜
        - 干涉相差显微镜
        - 偏光显微镜
        - 荧光显微镜
      - 暗视野显微镜
    - 特种用途显微镜
      - 倒置显微镜
      - 实体显微镜
      - 比较显微镜
  - 不可见光显微镜
    - 紫外光显微镜
    - 红外显微镜
    - X射线显微镜

目前，用于橡胶工业较多的是透射式和反射式光学显微镜两大类，至于其它显微镜虽是近20多年来新发展起来的，但均属特殊用途显微镜，目前在橡胶行业中应用还较少。

二、基 本 原 理

（一）光学显微镜

普通光学显微镜工作的基本原理是借助于透镜的成像特性。根据几何光学，当光线经过一薄透镜后它的成像过程可以用图解表示，如图2-3-1。

图 2-3-1　通过一个薄透镜的像形成

o—物距；i—像距；H—主平面；F_1和F_2—焦点；f—焦距；AB—物体；A′B′—成像

从示意图中可以归纳出：

① 平行于光轴方向的入射光经透镜后在像的一侧通过透镜的第二焦点F_2；

② 通过物体一侧焦点F_1的入射光经过透镜后以平行于光轴方向离开透镜；

③ 通过透镜光学中心的光线不发生折射。

根据这一原理，物体AB经透镜后将成像于A′B′，这时物距o、像距i和透镜焦距f之

间的关系可以用式(2-3-1) 表示：

$$\frac{1}{o}+\frac{1}{i}=\frac{1}{f} \tag{2-3-1}$$

当透镜二边介质折射率不同时，式（2-3-1）应表示为：

$$\frac{n_1}{o}+\frac{n_2}{i}=\frac{n_1}{f_1}+\frac{n_2}{f_2} \tag{2-3-2}$$

式中 n_1、n_2——物体空间和像空间中介质的折射率；

f_1、f_2——物体空间和像空间透镜的焦距。

从图2-3-1利用三角形相似定理可以证明透镜的放大倍数M为

$$M=\frac{A'B'}{AB}=\frac{i-f}{f}=\frac{f}{o-f} \tag{2-3-3}$$

由此可以得知透镜放大倍数与透镜的焦距、物距关系如下：

物距 o		像
$>2f$	$M<1$	倒立缩小的实像
$=2f$	$M=1$	与实物大小相同的倒立实像
$f<o<2f$	$M>1$	倒立放大的实像
$=f$	$M=\infty$	在无穷远处成像
$<f$	$M>1$	正立放大的虚像

在一般光学显微镜中把物镜与样品之间距离控制在$f<o<2f$之间，所以通过透镜观察物体时可以见到倒立的放大实像。对光学显微镜来说，一般由物镜和目镜所组成，物体经物镜放大后得到倒立放大中间像（实像），再由目镜进行二次放大，最终形成进一步放大的倒立虚像为肉眼所观察。它的总放大倍数是物镜和目镜放大倍数的乘积。

在实际应用中比放大倍数更本质地反映显微镜性能的是它的分辨率。人们曾经认为只要有足够大的放大倍数，显微镜所看到的物体似乎可以无限地减少。从几何光学角度出发，确实显微镜放大倍数可不断增大，但在实际观察中发现，当放大倍数增加到一定限度后，再继续增大，显微镜的放大倍数所观察到的图象是模糊的，实际上得到的是一个放大的模糊像。这是由于光的波动性所致，单纯使用光直线传播的几何光学是无法解释显微镜放大倍数上的这种限制。因此表示显微镜性能不仅要有放大倍数，还应有它的分辨率，所谓显微镜分辨即它所能区分细节的能力。对人的眼睛来说，通常认为合理的分辨率是在离开物体25cm处能够分辨物体的最小细节为0.2mm。根据光的波动原理，Abbe首先证明了对于二个在黑暗背景上的自发光点，如果它们的所射图案靠的不是太近，它们将会被分辨，形成图象的最高分辨率，即最小可分辨距离δ满足以下关系式：

$$\delta=K\lambda/NA \tag{2-3-4}$$

式中 K——常数通常介于0.6～0.8之间；

λ——所用光的波长；

$N\cdot A$——物镜的数值孔径（定义为$N\cdot A=n_0\sin\theta_0$，其中n_0是样品和物镜之间介质的折射率，θ_0是物体到样品上所张的半角——孔径角）。

可以看出，显微镜的最小分辨距离与所用光的波长成正比，而与物镜的数值孔径成反比。在以可见光为光源的普通光学显微镜中，若波长以$\lambda=550$nm计，则常用数值孔经物镜的最小可分辨距离δ如表2-3-1所示。然而这些值仍然是理论值，它与实际δ值之间仍存在

着一定的差别。这是由于任何一个透镜，即使是最清洁的球面形状的透镜也不同程度存在像差和色差，不能形成完美的物体像。再加显微镜最小分辨率还同时与样品厚度、欲观察样品反差大小等因素有关。

表 2-3-1 不同孔径物镜的最小分辨距离δ（λ=550nm时）

物镜的数值孔径 $N\cdot A$	物镜的放大倍数	物镜所能达到δ范围 μm	物镜的数值孔径 $N\cdot A$	物镜的放大倍数	物镜所能达到δ范围 μm
0.10	3～5 ×	4.10～5.50	0.80	40～60×	0.51～0.69
0.20	8～12×	2.00～2.75	1.25	60～100×	0.33～0.44
0.30	10～16×	1.35～1.83	1.32	100×	0.31～0.42
0.60	25～40×	0.67～0.92			

对光学显微镜来说，在各种单色像差中最主要的是球面差和场曲率。球面差是由于光通过球面透镜时透镜各部位厚薄不一折射率不同，因而所成像不能完全聚焦在一个平面上，使看到的像变得不清晰。场曲率是指一个与透镜光轴垂直的物体通过透镜成像时，像的最好聚焦面不是一个平面，而是一个弯曲的表面。除了球面差与场曲率之外，还有慧形像差、像散和像拐歪曲等像差，但对光学显微镜而言，它们的影响没有球面差和场曲率那样大。另外，光学显微镜中的色差只发生在多色照明的情况下，由于透镜对不同波长的光具有不同的折射率，因而波长较短的光在更靠近于透镜的地方聚焦，这样发射白光的一个点的像不是一个白色像点，而是一个沿着光轴方向散开的光谱，这种色差会严重地损害像的质量。为了提高物镜的分辨率，目前已出现各种可以对物镜的像差和色差进行矫正的物镜，按设计制造中对像差、色差矫正的程度分为：消色差、半复消色差、复消色差、平面消色差和平面复消色差等五大类。

（二）相差显微镜

在普通光学显微镜中所观察到的样品像的反差主要是由于样品中不同结构部位对光吸收差异所引起的，即光通过样品后样品不同部位可不同程度地改变光的振幅，于是各个结构结节显示出不同的亮度，这种振幅变化是人眼所能觉察到的，也可以形成照相材料上的反差。当光通过一个具有不同折射率的透明物体时，光的振幅并不发生变化，但光的传播速度却发生了变化，在折射率较高的介质中传播速度降低，即出现了相位差，如图2-3-2所示，但相位变化是人眼所不能觉察的，也无法形成照相材料上的反差，因此在普通光学显微镜中观察到的是均匀的一片。从图2-3-3 a 中可以看到光在振幅物体中的变化和像的形成。物体像Y_B是照明光Y_A和衍射光Y_C干涉的结果。但在相位物体中光通过时仅波位移了90°，如图2-3-3 b 所示，若把直接光相位位移90°则可得到图2-3-3 c 所示，曲线B就表示了一个振幅像。因此通过直接光90°的位移，把不可见的相位像变成可见的振幅像，把介质折射率或厚度的差异变为光强度的差异，这就是相差显微镜所依据的光学原理。在相差显微镜中通过安装在集光器下的相环（或称环状光阑）和与之相对应的装在物镜后焦面上的相板把直接光位移了90°。如果相板允许直接光提前1/4波长，产生正相差，折射率比周围介质大的物体的像显得较暗，若相板把直接光延迟1/4波长，则发生相反类型干涉，产生负相差，这时折射率比周围介质小的物体显得较暗。

图 2-3-2 光通过物体内的振幅变化和相位变化

a—光通过振幅物体；b—光通过相位物体；c—在相差中的相位物体

图 2-3-3 相差显微镜原理示意图

A—集光器下的环；B—在物镜上的相板

（三）偏光显微镜

根据光波动理论，任一束自然光都可以分解为垂直光传播方向的矢量振动，并且各方向上振幅都相等，称之为非偏振光，而仅在一个固定方向上振动的光称之为线性偏振光。

当介质中原子在三维方向上分布是完全相同时，对于在不同方向上通过介质的光束其折射率都是相等的，这种物质称之为各向同性物质，但像晶体以及许多高分子材料都表现出在不同方向上折射率并不相同的特点，这种物质称之为各向异性物质或双折射物质。当一束自然光通过双折射物质时光被分成在二个互相垂直方向上的偏振光，在偏光显微镜中就是利用折射材料的这种特性产生平面偏振光，图2-3-4表示了尼科耳棱镜中平面偏振光产生的机理。目前已开始使用刀形起偏器，它是利用象电石晶体等能够强烈吸收正常光线并透过异常光线的二色物质的基础上。

在偏光显微镜中通常配备有检偏镜和起偏镜，起偏镜多装在集光器下，也有和集光器合在一起的偏光集光器。检偏镜多固定在显微镜镜筒内或在目镜筒的上端。起偏器和检偏器中有一个可以旋转，当起偏器和检偏器的振动面平行时视场变得最亮，当二者成90°时，即起偏器和检偏器处于十字交叉情况下，没有光线通过，整个视场完全变黑。如果把双折射标本引入光路的十字棱镜之间则由于双折射标本对从起偏器射来的偏振光的折射作用仍有部分光量通过，当标本在载

图 2-3-4 尼科耳棱镜中平面偏振光产生机理

A—通过各向同性材料的光束；B—通过各向异性材料（例如方解石）的光束；C—通过尼科耳棱镜的光束

物台上旋转时物体的亮度将从最大值到零发生四次变化，因此旋转样品台到一定角度时可以看到标本的最亮的像。

（四）暗视野显微镜

与普通明视野显微镜不同的是，暗视野显微镜是以廷德尔效应为基础的，通过特殊的集光器使照射样品的直接光不能进入物镜，只有被样品表面所反射或衍射的散射光进入物镜，因而在黑暗的视野中形成物体明亮的像。暗视野显微镜具有较高的分辨力，一般地说，用暗视野显微镜可以分辨小到0.004μm以上的微粒，而普通明视野显微镜最小可分辨距离仅达0.3μm左右。必须指出，尽管暗视野显微镜具有很高的分辨率，但它的像主要是由在具有不同折射率的界面上产生的散射光所形成的，因此所得物体像是不可靠的，它不能表明物体的真实结构，只是勾划了向上的光的轮廓，证明物体的存在和运动。

三、制样方法

用于显微镜观察的样品必须经过一定的准备过程才能在显微镜下形成清晰的像。在反射式和透射式照明中，对样品的光学要求有很大区别，在反射式显微镜中像是由样品的反射光所形成的，而透射式显微镜中像是由透射光所形成的，这时反射光对于成像不仅无益而且会降低像的清晰度。

反射式显微镜观察用样品的制备过程比较简单，只要取清洁样品表面并切成适当大小的块即可。在橡胶工业中通常遇到的胶料喷霜表面的观察或磨耗、龟裂表面的研究都可以按此方法制样。观察时保持入射光与磨纹或龟裂方向垂直一般都可获得满意的观察效果。在测定硫化胶或混炼胶中填料分散状态时，采用新鲜切面进行观察，切出的胶料厚度要尽量一致以便在一个大的视野范围内准确聚焦，同时保持入射光与刀痕方向平行可消除刀痕对观察结果的影响。

各种粉料样品作透射式光学显微镜观察时只需将少量样品均匀撒布在载玻片上，遇粉料结团时可在载波片上滴加适当溶剂或石蜡油，盖上盖玻片轻揉至粉料均匀分散后直接观察，也可以用少量溶剂或水借助超声波搅拌器将其制成均匀分散体后点样观察。

但对块状橡胶要制得适于透射光学显微镜用样品，必需经过一定程序的处理和制备过程，才能获得具有适度反差的合格试样。从光学角度出发，用于透射显微镜观察的样品除应有足够的透明度外还应控制其厚度，使之和显微镜的场深相适应。如厚度为3～7μm时，用低倍物镜10×观察时则场深对整个观察切片厚度是完全足够的。当使用高倍物镜100×观察时，场深仅是整个切片厚度的一部分，这时上下移动细调可以得到切片的总体印象，因此5～7μm的常规切片应是在低放大倍数和高放大倍数理想情况之间的调和。因为在实际工作中物体的细微结果不总是第一重要的，其次在很薄的切片中样品的某些立体关系就看不到了。但若样品切片过厚，则不仅分辨力受到损失，还会引起样品中不同层次间的互相重迭，影响观察。对定量测定炭黑在胶料中分散度的样品，由于需在高倍下观察，切片厚度应控制在2～3μm范围内。一般混炼胶或硫化胶都可在胶料硬化条件下用普通光学切片法制得厚度合适的切片（各种让胶料硬化的方法详见电子显微镜试样制备一节）。对混炼胶或熔融挤压成片的试样也可以采用在载玻片上热挤压成膜的办法制样，只要适当控制加热温度和挤压压力大小可以获得满意的观察效果。对某些可溶试样可借助溶液成膜法制样。但采用熔融或溶液制膜法所观察的结果是样品在熔融或溶解后的状态而和样品原始状态有一定差别。

为了获得好的观察效果，厚度合适的样品还必须具有足够的反差。对测定填料在胶料中

分散度的切片，其反差通常是足够的，不必另作处理。但对众多共混样品的切片，由于不同聚合物材料都是透明的，在普通透射光学显微镜中反差是很少的。除采用相差显微镜可以使折射率不同的二种透明材料呈现出肉眼可以观察到的振幅像外，目前最有效可给显微镜样品带来较好反差的方法是染色。由于观察对象的多样性，因此染色方法也需根据所研究对象而改变。如在生物染色法中广泛采用的高锰酸钾染色法可以用于具不同不饱和度聚合物并用体系的染色，但要求试样不能添加炭黑，使它的应用受到很大限制。对近来人们十分感兴趣的聚氯乙烯共混改性体系可以采用吡啶染色法，经染色后聚氯乙烯呈红色而氯化聚乙烯呈黄色，丁腈橡胶、EVA和粉末丁腈橡胶等不显色，因此很容易获得光学上满意的反差。目前随着新的并用体系的不断涌现，各种新的染色技术也在不断发展之中。

四、应　　用

（一）测定胶料中各种填料的分散状态

1．反射法测定胶料中炭黑或其它填料的分散状态

反射法测定胶料中炭黑或其它填料的分散状态所依据的原理是：炭黑或填料在胶料中的分散程度直接与胶料新鲜切面的粗糙程度相关。通常按胶料切面不同粗糙度分为五个或十个等级并拍出作为参比的不同分散等级标准照片，具体测定时将欲测定胶料的切面与标准照片相比较，从而确定胶料中炭黑或填料的分散等级。为了精确起见亦可以借助手柄放大镜或低倍双目显微镜进行。由于方法简便，省时，适于在工厂中作为定性评价胶料混炼水平的方法，然而受放大倍数的限制，它只能粗略估计填料的分散水平，无法定量或精确了解炭黑在胶料中的分散状态。为此可以采用透射光学显微镜法或电镜法加以弥补。

2．透射法测定胶料中炭黑的分散状态

本方法可以定量测定炭黑在胶料中的分散度，已为许多国家所采用。测定必须使用2～3μm的胶料薄切片，这可以采用硬化后胶料进行光学超薄切片制得。为了进行定量测定需在透射光学显微镜的目镜上如有目镜分划板，然后在70～100倍放大倍数下计算在整个目镜分划板10^4个小方格中炭黑聚集体（≥5μm）占据半个方格以上的格数，分散度结果表示如式（2-3-5）：

$$分散度\% = 100 - \frac{SU}{L} \qquad (2\text{-}3\text{-}5)$$

式中　U——炭黑聚集体（≥5μm）占据半个方格以上的总格数；

S——溶胀因子，由溶胀前后样品截面积之比求得；

L——胶料中炭黑所占体积百分数，由式（2-3-6）求得：

$$L = \frac{胶料相对密度 \times 炭黑质量}{炭黑相对密度 \times 胶料质量} \times 100 \qquad (2\text{-}3\text{-}6)$$

按此方法测得的炭黑分散度与反射法目测定性评估炭黑分散级别相对应关系大致如表2-3-2所示，而炭黑分散度值与胶料强力、磨耗性能有密切关系，胶料物性和炭黑聚集体计算法测定的分散度对立关系如表2-3-3所示。

3．胶料中其它无机填料分散状态的观察

橡胶中各种无机填料多为无机结晶性物质，它们的光学性质与橡胶有较大差异，因此在薄的光学切片中可以利用暗场像的方法进行观察。另外由于结晶物质一般在三维方向上原子排列的不对称性都属于双折射物质，因此也可以通过偏光显微镜观察到它们，尤其是在胶料中加入炭黑后用偏光显微镜仍可以清楚看到这些结晶无机填料的存在和分布状态。

表 2-3-2　反射法和透射法测定结果对立关系

反射法定性评估分散级别	透射法测定炭黑分散度
1	70
2	80
3	91
4	96
5	99

表 2-3-3　炭黑分散度与物性对立关系

炭黑分散度，%	物理性
≤92	很差
92～95	〃
95～97	中等
97～99	〃
≥99	很高

（二）胶料表面喷霜的研究

混炼胶或硫化胶的喷霜是一个使广大配方工作者感到头疼的问题，喷霜的出现大多由于橡胶混炼工艺掌握不好或某种有机配合剂用量过大所造成。日常遇到的喷霜物大多是硫黄、防老剂、石蜡、硬脂酸等。根据它们在胶料表面析出结晶形状的不同可以进行喷霜物的初步鉴别。图2-3-5表示了硫黄和促进剂喷霜物的形态。一般地讲，用光学显微镜仅能大体辨别

图 2-3-5　胶料表面喷霜的显微照片

A—部分硫化胶表面的硫黄喷霜；
B—硫黄喷霜中夹带有大颗粒促进剂晶体的喷霜形态；
C—霉菌引起的"喷霜"形态；
D—由于应力松弛氧化导致表面失去光泽的"喷霜"形态

喷霜物的组成，对它的最终定性仍需其它方法的配合，如采用薄层色谱法等进行定性鉴别。在研究胶料喷霜时需特别注意有时从外观看与普通喷霜相同，胶料表面发白，而实际上是由于胶料表面发霉所造成，如图2-3-5 C所示；也有的是由于应力松弛氧化而使胶料表面失去光泽所引起。同时受光学显微镜放大倍数的限制，在观察石蜡喷霜时由于石蜡喷出微晶尺寸极小，不易直接由光学显微镜看清石蜡喷出的形态，这时需借助扫描电镜可以看到石蜡喷出的微晶形态。

（三）在纤维骨架材料取向研究中的应用

橡胶工业中大量使用的各种天然或合成纤维作为骨架材料，它们都具有一个共同的结构特点，即经拉伸后它们的基本结构单元都相对于纤维轴发生择优取向。这使这些单元处于最佳的应力承受位置并产生三级结构的规整性，因此纤维的取向程度对其最终使用力学性能有很大关系。

利用双折射法测定高聚物的取向度是利用高聚物在拉伸取向后平行于取向方向的折射率$n_{\parallel}$与垂直于取向方向的折射率$n_{\perp}$不一致，利用液浸法在偏光显微镜下可以直接测定高聚物的$n_{\parallel}$和$n_{\perp}$，双折射度的定义为：$\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$。在通常情况下可以用双折射度来描述纤维的取向程度。这时取向函数f可由式（2-3-7）给出：

$$f=\frac{n_{\parallel}-n_{\perp}}{n_1-n_2}\cdot\frac{\rho_c}{\rho} \qquad (2\text{-}3\text{-}7)$$

式中 n_1和n_2——分别为理想取向情况下平行和垂直纤维轴方向的折射率；

ρ_c——聚合物结晶密度；

ρ——试样密度。

由于理想取向样品不易得到，一般以实验结果得到的最大值来表示，ρ可由密度梯度管法测得。表2-3-4列出了不同拉伸程度的尼龙-66双折射与其弹性模量的相互关系。

表 2-3-4 拉伸对尼龙-66纤维性能的影响

拉伸比	双折射	弹性模量，GPa	拉伸比	双折射	弹性模量，GPa
1	0.0038	1.97	4	0.0590	4.59
2	0.0330	2.74	5	0.0638	5.77
3	0.0552	3.70	6	0.0690	6.74

必须指出，由双折射测得的取向度是高聚物晶区和非晶区两种取向的总效果，反映的是小尺寸范围的取向。另外，物质的折射率是由组成分子的价电子极化率所决定，而不同高聚物的官能团也不尽相同，所以产生的极化率也不相同，因此不能用双折射度大小来比较不同高聚物的取向程度，只能限于同一种高聚物不同试样之间比较其取向程度。

（四）在高聚物并用研究中的应用

由光学切片获得的2～3μm并用胶切片，只要两种橡胶折射率差别足够大，则在相差显

微镜中就可以看到它们之间的分散状态。图2-3-6表示TPO薄膜的二相分散状态，A为具有良好曲折性能的TPO薄膜，而B表示不耐曲折性能的TPO薄膜，二者的区别在于表面层聚丙烯富集形态的不同，由于在聚丙烯富集层中形成一层断断续续的乙丙橡胶相，所以增加了

图 2-3-6 TPO薄膜的二相分散形态

A—耐曲折；B—不耐曲折

薄膜的耐曲折性能。表2-3-5列出了常用聚合物的折射率，从该数据可以借以判断不同聚合物并用体系是否可以借助相差显微镜研究其二相分散形态。

表 2-3-5 几种常见聚合物折射率

聚合物	折射率	聚合物	折射率
聚四氟乙烯	1.35～1.38	$d=0.914g/cm^3$	1.51
聚二甲基硅烷	1.43	$0.94～0.945g/cm^3$	1.52～1.53
聚甲基丙烯酸	1.472～1.480	$0.965g/cm^3$	1.545
聚乙酸乙烯酯	1.47～1.49	天然橡胶	1.519
聚甲基丙烯酸甲酯	1.485～1.490	聚丁二烯	1.52
聚丙烯	1.49	聚丙烯腈	1.52
聚乙烯醇	1.49～1.53	合成异戊橡胶	1.5219
酚醛树脂	1.5～1.7	蛋白质	1.539～1.541
聚异丁烯	1.505～1.51	聚酰胺	1.54
丁基橡胶	1.5105	聚氯乙烯	1.54～1.56
氯化丁基橡胶	1.5103	聚苯乙烯	1.59～1.60
聚乙烯		聚偏氯乙烯	1.60～1.63
		聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.64

为了扩大光学显微镜在聚合物并用研究中的应用，目前还发展了许多专用的染色法与之相配合，可以大大扩大相差应用范围。图2-3-7是一组不同改性剂改性的软聚氯乙烯的相形态。在目前通用的各种聚氯乙烯改性剂中有许多折射率与聚氯乙烯十分接近，因此用相差无法观察它们的形态。图2-3-7（见书后插页正面）是采用吡啶染色法对改性聚氯乙烯冷冻切片进行染色后的显微照片，从中可以清楚看到它们的两相分散形态。从照片结果可判断Evaloy741、

P_{83}和CPE在软质聚氯乙烯中改性效果较好，而EVA、块状丁腈橡胶改性效果较差，即使薄通10次仍无法得到分散良好的共混体系。

近年来，随着图象分析技术的进步，它已与光学乃至电镜联用，对所观察的图象进行统计处理，可以获得定量化的结果。图2-3-8图解示意表示了图象分析系统与显微镜联用的框

图 2-3-8 图象分析系统与显微镜联用方框图

图。整个系统包括数据处理计算机，负责全部计算以及操作者和图象分析系统之间的对话，它允许以三种方式输入数据，即从光学显微镜、扫描电镜和透射电镜中输入。光学显微镜和扫描电镜可以直接进行观察，而透射电镜输入必须先经宏观取景器选取后再输入。输入时由扫描照相机扫描图象并根据图象灰度水平产生一个放大的可见信号，送到带分析软件的数据处理系统，控制面板允许操作者在监视器上对图象进行必要的修正，最后计算结果由打印机自动打出。目前采用这一技术可以对两相共混体系进行定量统计，不仅可得出平均分散相尺寸，而且可以同时得到：分散相尺寸的大小分布，分散相的形状因子，长短轴、边界周长、孔网边界等极其宝贵的数据，使对形态结构和共混体物性关系的探索大大推进了一步。这一图象分析技术同样可以用于炭黑在胶料中分散形态的研究工作，也取得了很多有价值的成果。

（五）帘线浸胶层或钢丝附胶状况的观察

帘线外层的RFL浸渍层可增进它与橡胶之间的粘合能力，因而浸渍层在帘线单丝间渗透深度与其使用性能有关。RFL浸渍层在帘线内部渗透情况可由光学显微镜法观察。通常应先用火棉胶液让帘线先硬化，再用环氧树脂或聚甲基丙烯酸甲酯进行包埋，切片。由于处理时RF已发生树脂化反应，使帘线外层浸渍层呈黄色，很容易与帘线区别开。通常在尼龙帘线中RFL浸渍液反能渗透到帘线最外面二、三层单丝范围之内，帘线中心部位仍无任何浸渍剂渗入。

钢丝帘线外附胶也可采用类似办法，但需事先用金相制样法制得平滑钢丝帘线断面，用反射式显微镜观察钢丝帘线断面中各单丝间附胶情况。

（六）在橡胶短纤维复合材料研究中的应用

橡胶短纤维复合材料的力学性能直接与短纤维在橡胶中的分散状态、取向、长径比以及粘合性能好坏直接相关。短纤维在橡胶中的取向程度可以用普通光学显微镜法观察。将混炼胶切片放培养皿中小心倒入适量溶剂静置让橡胶逐渐溶去，小心吸去溶剂后再添加新溶剂直至胶片干燥后表面可清晰看到原来纤维在混炼胶中的排列状况。图 2-3-9 表示由开炼机下片胶料表层和中心层纤维取向状态，可见用开放式薄通时实际上仍仅有靠近滚筒部分纤维的取向作用才是显著的。

A　　B

图 2-3-9　混炼胶中短纤维取向状况的显微照片

A—胶片表层　B—胶片中心层

第二节　电子显微镜法[4~9]

一、概　　论

光学显微镜虽可观察到过去人们使用肉眼所无法观察到的物体内部结构细节，但它的分辨率受到了作为成像媒介的光线的限制，根据光的衍射性质通常透镜的分辨本领为$\delta=0.61\lambda/n\sin\alpha$，式中$n$为物体所处介质的折射率，$\alpha$为孔径角，$\lambda$为光的波长，使用光学显微镜$n\sin\alpha$最大值为1.5，所以$\delta=0.5\lambda$即分辨本领为光波长的一半约200nm左右，与之相对应的最高放大倍数为1500。为了获得更高放大倍数，只能寻找波长更短的射线，电子和光一样具有粒子和波动两重性，电子的波长主要与它的运动速度有关，考虑了相对论效应后电子波长见式(2-3-8)：

$$\lambda=1.225/\sqrt{V(1+0.978\times10^{-6}V)}\ (\mathrm{nm}) \qquad (2\text{-}3\text{-}8)$$

式中　λ——波长；

V——加速电压。

通常选用加速电压为100kV时，相应的电子波长为0.37nm，比可见光短10万倍左右。对磁透镜而言，若考虑到像散、色差可以消除，而仅考虑衍射效应和球差时，磁透镜的分辨率δ由式(2-3-9)决定：

$$\delta=\sqrt{\left(\frac{1}{4}c_s\alpha^3\right)^2+\left(\frac{0.61\lambda}{\alpha}\right)^2} \qquad (2\text{-}3\text{-}9)$$

式中　c_s——球差系数；

α——孔径角。

由于电子波的λ很小，所以电镜的分辨本领有了很大提高。目前最好的电镜分辨本领已达到0.1~0.2nm。

二、电镜的结构及其原理

电镜的基本部分是由三部分组成：电子透镜系统、真空系统和供电系统。

电子透镜系统又包括三部分：

照明系统：由电子枪和聚光镜组成。

成象系统：包括有物镜、中间镜和投影镜，有的还带有衍射透镜。在扫描电镜中还含有扫描线圈、保证入射电子束和显像管的电子束作同步二维扫描。

观察系统：由荧光屏、光学观察放大镜及照相机等组成。在扫描电镜中由信号检测放大系统。显示荧光屏和照相机等组成。

在透射电镜中试样的放大成像过程与光学显微镜类似，由于电镜中的光源改为电子束，因而其透镜系统改为电子透镜。电子透镜是电子显微镜的基本部件，由它产生沿一光轴呈旋转对称的电磁场，当从轴上一点发出电子通过时会重新会聚在中心轴的另一点上。对电子射线而言，电磁场显示出这种透镜作用就如同光学玻璃透镜对可见光会聚成像一样。电子透镜一般分静电透镜和磁透镜二种，但静电透镜由于其像差大，所以在现代电镜中除电子枪外应用得很少。磁透镜可以分为短透镜和强磁透镜。短透镜由于电子受磁场作用的区域不大，聚焦作用不强，当改变线圈电流时可以改变磁场强度，从而改变其放大倍数，在电镜中它通常作为中间镜。在强磁透镜中，焦距很短，为了获得强磁场通常用软铁壳把线圈包起来，仅在透镜中心附近留一环状间隙，在间隙处就可以得到很强的磁场。在实际电镜中又在环状间隙处放一对内孔径为D，间距为S的圆锥形极靴，使磁场更集中，对称性更高，D和S愈小，则焦距愈短，保证了成像的放大倍数和质量。在电镜中物镜和投影镜由于需要高放大倍数，都采用此类磁透镜。

为了获得高的放大倍数，电镜中通常采用多级放大系统如图2-3-10表示了三级放大示意图。当聚光镜将电子束会聚在样品上，电子束穿过样品经物镜形成一级放大像，再经中间镜及投影镜作二级和三级放大，并在荧光屏上形成最终的放大像，它的放大率等于物镜、中间镜及投影镜放大率的乘积。越复杂的电子显微镜透镜的数目就越多。

图 2-3-10 电子显微镜的三级放大系统

1—样体；2—物镜；3—第一实像×100；4—中间镜；5—第二实像×2000；6—投影镜；7—终结像×200000

在扫描电镜中，它的成像过程与光学和透射电镜不同。它的成像过程首先是镜体内聚焦的扫描电子束从试样表面激发出各种信号（如二次电子、俄歇电子、特征X射线、背散射电子等）经检测放大后最终在镜体外的显像管荧光屏上形成一幅反映试样表面形貌、组成及其它物化性能的扫描图像。在扫描电镜中的透镜系统与透射电镜不同，它并不是将欲观察的试样成像，而是将电子束斑缩小聚焦在试样上。不同放大倍数的扫描图像是通过改变扫描线圈中电流来改变入射电子束在试样表面扫描范围来实现的。图2-3-11概要图解说明光学显微镜、透射电镜与扫描电镜成像原理的差别，归纳起来它们的主要特征如表2-3-6所示。

图 2-3-11 扫描电镜、透射电镜与光学显微镜成像的差别

a—(透射式) 光学显微镜; b—透射电子显微镜 (TEM); c—扫描电子显微镜 (SEM); a-1—灯(光源); a-2—聚光镜; a-3—试样; a-4—物镜; a-5—投影镜; a-6—屏幕; a-7—像, b-1—电子源; b-2—会聚透镜; b-3—试样; b-4—物镜; b-5—投影透镜; b-6—荧光屏; b-7—像; c-1—电子源; c-2—电子透镜; c-3—偏转线圈; c-4—扫描; c-5—试样; c-6—二次电子检测器; c-7—阴极射线管; c-8—像

表 2-3-6 各种显微镜特征比较

性能特征 \ 种类		光学显微镜	透射电子显微镜	扫描电子显微镜
分辨能力	简易型	5μm	10nm	0.2μm
	普及型	0.2μm	1nm	10nm
	高级特殊型	0.1μm	0.2nm	3nm
焦深		浅(500倍时2μm)	中等(500倍时500μm)	深(500倍时1000μm)
观察方式	透射	可能	可能	可能
	反射	可能	可能 (带扫描附件)	可能
	衍射	可能	可能	可能
	其它	若干	少	多
试样制作技术		容易	复杂	容易
试样种类		多	薄膜	多
厚度		厚	极薄	薄
大小		大	小	大
试样环境		大气	真空	真空
视野		大	小	大
色彩		有	无	无

三、制 样 方 法

(一) 透射电镜制样方法

1. 支持膜的制备

在透射电镜中通常把欲观察的试样 (极薄的切片或粉料) 放到预先覆盖有一层薄膜的铜网上，为了保证试样观察时透明性和结构的真实性，对支持膜要求厚度合适(通常为20nm)，在电镜下无可见结构，有一定机械强度，不与样品发生化学反应。常用的支持膜有火棉胶

膜、福尔马蒙膜(Formvar膜——即聚乙烯醇缩甲醛）和碳膜。

（1）火棉胶膜的制备　先将市售火棉胶溶液充分风干，必要时在真空下除去残存的有机溶剂，制得比较纯净的火棉胶；再用脱水过的乙酸正戊酯配制成2%溶液。在一干净蒸馏水表面上轻轻滴上火棉胶乙酸正戊酯溶液，液滴在水面上迅速扩展形成一薄膜。将干净铜网以适当间距放置在薄膜上，最后在铜网上放一张滤纸，待滤纸湿透并与铜网贴好后用镊子夹住滤纸一角，一边向上提起滤纸，一边反转，将贴有铜网的滤纸取出水面放在培养皿中在50～60℃烘箱中烘干即可。

（2）Formvar膜的制备　配制0.3%Formvar二氯乙烷（或氯仿）溶液，它不能在水面上自然扩展成膜，需按以下方法制膜。取光洁玻片在Formvar溶液中浸湿，取出自然风干后用刀片或针尖沿玻片边缘将膜划破，将玻片前端浸入蒸馏水中，待前沿的膜全部脱离玻片漂在水面后，再将玻片轻轻下压使整个薄膜平整地漂浮在水面上，然后按制作火棉胶膜一样的方法将其取出烘干面得。整个制膜过程可形象表示在图2-3-12中。此膜制作比火棉胶膜麻烦，但它的机械强度比火棉胶膜好，不易为电子束所击破，是目前最通用的电镜样品支持膜。

图 2-3-12　Formvar膜的制备

（3）碳膜的制作　将新剥开的云母片或浸有0.1%Formvar溶液的玻片放在真空喷涂仪的样品台上（距碳棒10～15cm左右），并在附近放一白瓷片，滴上一滴扩散原油，在真空下喷碳，碳以极细的颗粒喷镀在云母片或带膜的玻片上，喷镀碳膜的厚度可由瓷片的颜色估计，通常当瓷片显淡茶色时膜厚约为20nm，最适于透射电镜使用。取出云母片剪去边缘放入9:1的水/丙酮混合液中，使碳膜与云母片脱离，最后用铜网捞起。对喷涂在玻片上的碳膜，可将其浸在二氯甲烷或氯仿中，溶去胶膜后碳膜即可分离出，再将它转移到蒸馏水中待膜展开后用铜网捞起。由于碳膜机械性和化学稳定性高于火棉胶膜和Formvar膜，所以可减少样品的热漂移，适于高分辨率的样品观察用。也可在覆有10～20nm火棉胶膜上再喷上5～10nm的碳膜，可使膜得到加固。在高分辨观察中还可以使用微筛膜，其具体做法类似于Formvar膜，只是在溶液中加入一定量的甘油，并通过甘油加入量来控制微筛孔的大小。

2．粉末样品的制样方法

在橡胶工业中最常遇到用电镜观察各种填料的粒径如炭黑等。对炭黑而言最常见的办法是先将炭黑样品用丙酮洗去残留油后用扩散剂（如亚甲基二萘黄酸钠）或直接用有机溶剂

（如氯仿、乙醇等）在超声波下分散制成炭黑分散体，然后直接或用喷雾办法喷在已预先制好膜的铜网上，烘干即可。为了获得好的分散效果，可以在碳膜上滴加极稀的氯丁橡胶溶液，以改善碳膜对炭黑氯仿悬浮液的润湿性能，防止炭黑在溶剂挥发过程中再度聚集。对其它填料可以采用适当分散剂后用类似方法进行制样。

粉料样品还可以采用与火棉胶共同制膜，直接吹撒法或糊状法制样。

3．超薄切片法

无论对硫化胶还是混炼胶而言，要进行超薄切片的最大障碍是它们的玻璃化温度都远在室温之上，使切片操作无法进行。为使超薄切片顺利进行，首要条件是必须先让欲切样品硬化，为此人们曾尝试了各种物理或化学硬化的方法如辐射硬化法、化学反应硬化法、高速切片法等，但最成功获得实际广泛应用的是包埋法、硬质胶法和冷冻法三种。

（1）包埋法　目前使用最多的是甲基丙烯酸酯和环氧树脂二类。

甲基丙烯酸酯特点是粘度低、易渗透，包埋块硬度可调。其典型配方如下：

甲基丙烯酸甲酯（硬性）	1份（重量）
甲基丙烯酸丁酯（软性）	9份
过氧化苯甲酰（催化剂）	1～1.5%

调节甲酯和丁酯的比例即可调节其硬度，便于切片，但它对橡胶样品溶胀严重，且不耐电子轰击，所以只能观察到样品的大致图象。

环氧树脂是目前较广泛采用的包埋剂，它对样品的渗透性小，所以样品的变形小，且耐电子轰击，但样品往往需预硬化后才能包埋，同包埋块的切割性能不如前者。常见的典型配方为：

618环氧树脂	5ml	邻苯二甲酸二丁酯	1.5～2ml
顺丁烯二酸酐	2g	二乙基苯胺	0.4ml

采用不同牌号环氧树脂时需采用不同配方，具体配方可在电镜制样技术专著中找到。

（2）硬质胶法　把样留切成截面为1×2mm的长条状放入按硫黄/硬脂酸锌/次磺酰胺类促进剂（如CZ）比例为90/5/5的混合物中，在120℃下加热8小时让其转化为硬质胶，便于在室温下切片，同时由于不同胶种具有不同的硫化速率，所以在不同橡胶相中会有不同量的硫黄和锌，在透射电镜中会产生一定程度的反差，另外还克服了甲基丙烯酸酯包埋所造成样品溶胀的缺点，所以这一方法得到广泛应用。

（3）冷冻法　把样品直接用液氮冷冻至样品玻璃化温度以下，再用玻璃刀在超薄切片机上直接切片。由于未经任何其它化学硬化处理，所以所得切片真实地反映了样品中的原始形态，这是目前最理想的切片技术，唯一的缺点是必须配备昂贵的冷冻超薄切片机，同时为了获得好的切片还必须积累一定的操作经验，因而限制了它的应用。

4．复型法

对厚制品而言不能直接用透射电镜进行观察，必须采用复型技术把样品表面形貌用薄膜复印下来，再行观察。常见的复型技术分一级复型和二级复型。图2-3-13图解表示这种复型技术主要特点。但由此制得的复型其电子衬度很低，往往需经投影后来提高试样的衬度。采用复型技术需用薄膜复印样品表面细节，因而会降低对样品表面观察的分辨力。近年来由于扫描电镜技术的飞速发展，对厚制品表面形态观察可以直接使用扫描电镜进行，不必再采用既影响分辨力又麻烦的复型技术。

5．溶液制膜法

某些高分子材料可以直接采用配制适当稀的溶液，然后在清洁液面上成膜，再用铜网捞

起干燥后观察。必须指出，由溶液制膜法观察到的高聚物形态与溶剂品种的选择以及干燥成膜时溶剂挥发速度对测定结果都有影响，因此必须在严格制膜条件所得结果才是可比的。

（二）扫描电镜制样方法

利用扫描电镜观察橡胶、塑料、纤维等非导电高分子材料时，由于表面荷电现象会破坏对图象的观察和聚焦。通常这类材料在放入扫描电镜之前，需用真空喷涂仪或离子溅射仪在试样表面上蒸涂一层导电碳膜或重金属膜。这不仅可消除试样的荷电现象，还可增加试样表面的导热性，减少电子束对试样的损伤，提高二次电子发射率，改进图象质量。为此要求试样表面导电膜应均匀连续，其厚度约为20～30nm，对表面凹凸显著的试样，可适当厚些，以防在观察时出现局部荷电现象。也可以先喷一层5～10nm厚的碳膜，形成一连续导电膜，然后再喷重金属，可以有效地防止试样的荷电。

图 2-3-13 两种复型技术示意图

1—试样；2—经过镀膜的试样；3—从试样上分离的最终复型；4—用塑性材料喷涂的试样；5—从试样上分离的塑性材料的复型；6—经镀膜的塑性材料的复型；7—从塑性材料复型分离的最终复型

对欲观察的橡胶断裂面、磨耗表面、龟裂表面等样品可直接用导电胶粘好后喷碳或喷重金属观察。在橡胶共混研究中，为了揭示共混体系二相分散状态，往往需先经一定预处理使其二相结构充分暴露出来，常用的方法有化学刻蚀法、高真空热解法、离子溅射刻蚀法和等离子体刻蚀法等，可以根据所研究共混体系二组分的不同特性选择其中一种进行刻蚀，通常都可以得到较理想的测定结果。

对子纤维试样可以单丝并排放置，两端用透明胶带固定，边缘再用导电胶粘住，使样品和样品台二者导通，然后再蒸涂碳膜。难以单根并排放置的纤维也应尽量减少重迭，以防金属蒸涂效果不好。欲观察纤维断裂部位，可将断裂纤维用针穿入软木塞中，露出所要观察的断面，再用刀片切去不要的软木塞并用导电胶粘于样品台上，喷碳后观察。

对粉末状试样应先在样品台上粘上透明胶胶面朝上，如有双面胶纸则更理想，然后用吹撒法将粉末样品撒在胶面上，再用吸耳球吹干净浮粉。干粉末也可以直接喷撒在刚涂上导电胶的试样架上。

四、应　　用

（一）胶料中炭黑和各种填料分散状态的研究

光学显微镜受其放大倍数的限制，通常仅用于测定≥5μm炭黑或其它填料聚集体在胶中的分散状态。为更深入研究各种填料包括炭黑在胶中的分散状态必须采用透射和扫描电镜，采用透射技术时采用超薄切片一般都可以清楚看到炭黑在胶中的分散状态。结合采用适当控制染色技术可以看到炭黑在不同胶中的分散状态。

近年来利用不同胶具有不同热分解温度的特性，采用真空选择性裂解技术研究了天然橡

胶/顺丁橡胶和天然橡胶/丁苯橡胶并用体系中炭黑的分散状态，直接观察到炭黑在不同橡胶相中的分配状况。为获得好的观察效果，首先需切得0.1μm的薄切片放在钨网上，在真空350℃下进行选择性刻蚀，这时天然橡胶首先裂解被除去，处理后顺丁橡胶相显得比较暗，而天然橡胶相则比较透明图象明亮，因而可以看清炭黑在其中的分散状态。图2-3-14是经选择性裂解刻蚀后的电镜显微照片，从照片可以看出在炭黑直接加到二胶预混物中或将30份、60份炭黑加到顺丁橡胶中，则顺丁橡胶相的尺寸约为0.1～1μm之间，但若将90份炭黑预先加到顺丁橡胶中，则顺丁橡胶相增大至0.5～750μm。采用扫描电镜技术可以直接观察炭黑在胶中分散状况，由于扫描电镜具有放大倍数连续可变、景深大的特点，所以用扫描电镜既可在低倍下比光学显微镜更形象地观察到填料在胶中的聚集情况，而且可以在高倍下直接观察到炭黑分散的细节，图2-3-14表示一组分散水平不同的电镜照片，其中图2-3-15是高倍放大下观察胶料在胶中分散的细节。

图 2-3-14　加有60份N299炭黑的NR/BR（80/20）并用胶的透射电镜照片

A—炭黑加到预混的并用胶中；B、C、D—顺丁橡胶中预先加有不同量炭黑

（二）在高聚物并用研究中的应用

在聚合物并用体系的研究中分散相大小、组成及其界面相的结构对体系最终力学性能有很大关系，采用电镜技术可以提供最直观、全面的结构信息，为其它方法所不可比拟。目前电子显微镜的分辨本领对高聚物并用体系相结构的观察来说已经足够，问题在于通常高聚物都由碳、氢等轻元素所组成，不同高聚物对电子束的散射能力相差甚少，所以在透射电镜中往往得不到足够的反差，限制了电镜的应用。自60年代Kato首先将生物医学中应用的OsO_4染色技术移植到高聚物并用体系的研究中才取得巨大进展。四氧化锇由于具有强氧化性因而可以和不饱和橡胶中的$\rangle C=C\langle$双键结合，据推测其反应式如式(2-3-10)所示：

(2-3-10)

反应的结果在含有不饱和键的橡胶相内结合大量强电子散射能力的金属锇原子，与未染色部

图 2-3-15 分散水平不同的一组扫描电镜照片
A→E—填料分散程度好→差；F—高倍下观察填料分散状况

分形成强的反差。这一染色技术已广泛用于含有不同不饱和度高聚物并用体系的形态研究中，其中最典型和成功的例子就是揭示了高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的特征的蜂窝结构。图2-3-16是经OsO_4染色处理后在透射电镜下观察到的HIPS的典型蜂窝结构。这一特殊相形态使仅占体积分数6～8%的橡胶相包容了大量的聚苯乙烯相，使整个体系中分散相的体积达到20～30%，大大增强了少量橡胶的增韧作用。另一方面由于分散相包有大量聚苯乙烯，使分散相的模量比纯胶的模量成10倍的增长，保证了HIPS的模量不致于因有橡胶分散相而大幅度下降。这成为在研究形态结构和性能关系中的一个最杰出的典范。

进一步研究表明OsO_4除可和不饱和双链起反应外，还可以和含有—OH，—O—，$—NH_2$等官能团的化合物反应，因而使它的适用范围得到进一步扩大。有许多高聚物分子本身不含不饱和双键，但可以通过和某种特殊试剂反应引入各种官能团，然后再和OsO_4反应。这种二步染色法使电镜研究共混相形态的领域大大扩展了。如PVC/EVA共混体系中二者都不含有可与OsO_4反应的官能团，一般情况下是无法用OsO_4染色技术的，若让样品先在碱性溶液进行水解处理，则样品表面聚乙烯乙酸乙烯酯被皂化而生成—OH，它就可进一步与OsO_4反应而

产生强的反差。类似地对PVC/CPE并用体系，可以用双环戊烯预处理让CPE脱去氯化氢而生成双键，再第二步与OsO_4反应，而在同样条件下聚氯乙烯不发生变化，也可以得到好的反差。还有氯磺酸-重金属双重染色法对各种改性软质聚氯乙烯共混体系也是有效的，其作用机理是CPE、EVA、丙烯酸酯橡胶等在-5℃下可被氯磺化，接着再用乙酸铀或OsO_4进行第二次染色，在低温下聚氯乙烯却不被氯磺化，因此也可以得到很好的结果。含有羧基或酯基的高聚物可与联氨反应后也可与OsO_4反应增大其电子反差能力。

图 2-3-16 HIPS蜂窝结构的电镜相片

（三）在热塑性弹性体研究中的应用

采用OsO_4染色技术研究SBS热塑性弹性体发现，二相分离状态取决于S和B的相对组成，如表2-3-7所示。当采用溶液浇注膜制样时，成膜条件与最终形态有极大影响，如含有

表 2-3-7 SBS中二相分离状态与组成比关系

S/B组成比	<25/75	25/75～40/60	40/60～60/40	60/40～85/15	>85/15
形态：S区	棒状微区	棒状微区	交替层状结构	连续相	连续相
B区	连续相	连续相		棒状微区	球状微区

33%苯乙烯的SBS选用对B段溶解能力好的溶剂制膜时，则S成棒状微区，而B成连续相；但改用对S段溶解能力好的溶剂制膜时，则S、B成交替层状结构。此外制膜时蒸发速度、溶液浓度等对形态亦有一定影响。这表明溶液浇注膜仍不是理想的平衡状态，因此在表征其形态时应排除外界因素的影响，确定一种稳定的形态结构再研究诸如分子量、组成比、链段序列等因素对形态的影响才是有意义的。图2-3-17为SBS改性沥青共混物中SBS微相分离形态。

图 2-3-17 SBS/沥青共混物中SBS微相分离形态

对于机械共混包括动态硫化法制得的热塑性弹性体，可以在冷冻切片制得光滑表面后采用某些氧化剂进行选择性刻蚀或溶剂萃取法揭示其二相结构。图2-3-18是用溶剂萃取后TPO的形态，照片上的孔网为乙丙橡胶相被溶剂萃取后留下的，随着乙丙橡胶相比例增大，孔网增多，同时乙丙橡胶相亦有增大趋势。对PP/PE/EPR三并体系经过溶剂萃取后可清楚看到该三并体系的相态，见图2-3-19，由于该三并体系是让聚乙烯/EPR先混炼后再与聚丙烯共混，因此总发现分散有聚乙烯的乙丙橡胶作为分散相分散在聚丙烯的连续相中，当乙丙橡胶被溶剂萃取后聚乙烯就留在孔网中。

仔细观察PP/PE/EPR三并体系样品拉伸扯断后形态可以发现原来混有聚乙烯的乙丙橡

A B C

图 2-3-18 机械共混TPO二相分散形态
(孔网为乙丙橡胶相，其余为聚丙烯连续相)
A—PP/EPR=90/10; B—PP/EPR=75/25; C—PP/EPR=50/50

图 2-3-19 PP/PE/EPR三并体系的形态
(孔网为乙丙橡胶相，孔网中颗粒为聚乙烯其余为聚丙烯连续相)

图 2-3-20 PP/PE/EPR三并体系试样经拉伸软化后的形态

胶相是均匀分散在聚丙烯连续相中，经拉伸后乙丙橡胶相在聚丙烯连续相中发生塑性移动，所有乙丙橡胶相集中排列成大的网络结构，使材料从坚硬态变为柔软富于弹性材料，如图2-3-20。

（四）在微相分离研究中的应用

嵌段共聚物中的相分离不同于普通机械共混体中的相分离，因为分处二相的嵌段是以化学键相连的，其结点必处于二相界面处，这是一种二相分子间有化学键相连的相分离，通常称之为微相分离。由于OsO_4染色技术的成功，含有双键的嵌段共聚物二相间可产生强的反差，所以特别适于用电镜来研究其微相分离状态。为系统研究微相分离中的相界面作用，采用通常的SB嵌段共聚物由于界面相过于狭窄，电镜图象无法给出有用信息，因此改用三嵌段共聚物，二端分别为聚苯乙烯(PS)和聚异戊二烯(PI)，中间嵌段为苯乙烯和异戊二烯无规共聚物(S-Co-I)，通过中间嵌段可以控制界面宽度。样品经仔细控制的OsO_4染色后使显微照片的黑度正比于双键的相对含量，再用测微光度计测出光密度曲线，从光密度曲线可估算出界面相的体积分数V_{EM}，与小角X射线散射法所得结果十分相近，全部结果列于表2-3-8中。

（五）高聚物分子量的测定

许多高聚物分子量分布可以用其分子的电子显微图象来测定，方法的关键是溶剂的选择

和分散的方法，要保证高聚物分子从无定形线团变为紧密的球状分子。通常可以采用相应高聚物的θ溶剂，溶液的浓度应控制在1:10^6，并用喷雾法制样以保证每个雾滴仅有一个或没有橡胶分子，防止每个雾滴中有二个或二个以上的分子出现。为改进图象质量可以采用Pt-C投影技术。由电镜法测出的分子量可由式（2-3-11）求得：

$$\overline{M}=\frac{V\cdot\rho}{m} \qquad (2\text{-}3\text{-}11)$$

式中 $\overline{M}$——分子量；

V——电镜法测得的一个分子球的体积；

ρ——被测材料的密度；

m——质子质量。

电镜法测定高聚物分子量不象其它方法对高聚物分子量上限没有限制，最高可以超过10^6。为了测定分子量分布，要求统计的分子数目达到200～300。

（六）在短纤维-橡胶复合材料研究中的应用

采用扫描电镜技术很容易观察短纤维在胶料中的分散状况及其对复合材料力学性能的影响。图2-3-21是短纤维胶料扯断后断面的扫描电镜照片，其中A为短纤维均匀分散在胶中的状况，B为未分散好的短纤维聚集体，这是造成复合材料强力下降的一个重要原因。另一个影响其力学性能的因素是短纤维与胶之间粘合性能的好坏，图2-3-22是加与不加粘合体系的破坏界面。未加胶粘剂时纤维被拉出后表面十分光滑，加入粘合体系后橡胶与纤维的粘合状况得到很大改善，有的纤维表面被扯开，有的纤维与橡胶在扯断后仍保持良好粘合。

表 2-3-8 PS-(S-Co-I)-PI三嵌段共聚物界面相体积分数V及相界面宽度t随中央嵌段含量的变化

试样	V_{SM}	V_{SAXS}	t_{SAXS}, nm
SI—0		0.085	2.0
SI—5	0.24～0.29	0.20	6.9
SI—10	0.27～0.36	0.25	9.5
SI—20	0.51～0.57	0.48	12.7
SI—33	0.64～0.66	0.65	29.2

图 2-3-21 短纤维胶料试样扯断面上纤维的分散状态

A—均匀分散，B—不均匀分散

短纤维胶料的磨耗性能与短纤维的取向有关，图2-3-23为一组纤维取向不同的阿克隆磨耗表面。当纤维取向垂直于磨面时，磨纹上有许多橡胶粘附于纤维上使之不易磨损，因而改善了胶料的磨耗性能。当纤维处于磨面但垂直于磨纹时，短纤维穿过磨纹胶料，对阻滞胶料的磨蚀仍有一定作用。当纤维完全平行磨纹方向时，短纤维基本处于磨纹内部，对胶料的磨耗性能不起作用。这一结果与胶料实际阿克隆磨耗结果相吻合。

（七）在橡胶老化研究中的应用

扫描电镜用于研究胶料老化龟裂机制尤为合适。图2-3-24为一组SBS胶料经臭氧老化后的龟裂表面。在照片A放大的裂纹槽中有一外来的固体颗粒，它可能是该裂纹产生的起点。照片B为裂纹增长初期裂纹中断出现分支的情况，对某些共混体系若配合适当相暴露处理，有可能进一步研究共混形态对裂纹增长的影响。

A　　B　　C

图 2-3-22　短纤维-橡胶复合材料中胶粘剂对棉纱-纤维粘合界面影响

A—未加粘合体系；B、C—加有粘合体系

A　　B　　C

图 2-3-23　纤维不同取向对阿克隆磨耗表面的影响

A—纤维处于磨面但平行于磨纹方向；B—纤维处于磨面但垂直于磨纹方向；C—纤维垂直于磨面

图 2-3-24　SBS胶料经臭氧老化后的龟裂表面

（八）在胶料喷霜物研究中的应用

胶料表面喷霜物可以用扫描电镜观察，图2-3-25是国外轮胎胎面胶表面石蜡喷霜的形态，二者生长过程是很不一致的，而胶料表面石蜡喷出又正是它作为物理防护剂的必要条件，可见仔细观察不同胶料和石蜡品种对喷霜形态的影响，对研究石蜡的物理防护作用是有用的。采用扫描电镜对胶料表面的其它喷霜物如硫黄、防老剂、促进剂等也可以进行观察。图2-3-26是在石蜡喷霜的同时还同时喷出防老剂的形态。

（九）胶乳粒子粒径的测定

用电镜观察胶乳粒径大小必须先使胶乳粒子分散好，为增大反差胶乳粒子事先用溴或

A　　B

图 2-3-25　轮胎胎面胶表面石蜡喷霜和填料分散的扫描电镜照片

A—美国固特异9.00—20胎面胶　　B—日本东洋9.00—20胎面胶

OsO_4固定后（用蒸气熏或溶液染均可）再滴至铜网上干燥后观察。近来有作者提出采用冷冻干燥技术制样，克服了常温下干燥胶乳粒子易变形和聚集的困难，由扫描电镜拍得胶乳粒子分散性好，无变形，是一种值得推广的胶乳样品制样法。图2-3-27为冷冻干燥法拍得羧基丁苯胶乳扫描电镜照片。

图 2-3-26　胶料表面同时有石蜡、防老剂喷霜的电镜照片

（十）炭黑微观结构的测定

炭黑粒子内部准石墨微晶的排列方式直到用高分辨电镜拍得炭黑颗粒准石墨微晶呈同心排列的电镜照片后才获得彻底解决，从而揭示了炭黑粒子的生成机制。图2-3-28是半补强炉黑的高倍电镜照片，从照片可清楚看到在炭黑粒子中心有多个晶核，围绕这些核心无数准石墨微晶呈同心排列而形成炭黑原始颗粒。炭黑粒子表面这些同心排列的准石墨微晶对它的补强性能关系极大，若炭黑在惰性气氛下高温石墨化，整个炭黑表面同心排列的准石墨微晶连成比较完整的石墨层状结构，它在橡胶中的补强性能就完全消失了。

图 2-3-27　羧基丁苯胶乳×18000扫描电镜图

图 2-3-28　半补强炉黑的石墨微晶结构、280000×

主要参考文献

〔1〕 谷祝平，《光学显微镜》，甘肃人民出版社，1985年。
〔2〕 ASTM 2663—82。
〔3〕 Watters, M. H. and Kevt, L. N., Transaction Institute Rubber Industry, 38, 40(1960).
〔4〕 Julius Kruse, Rubber Chemistry Technology, 46, 2, 653～785(1973).
〔5〕 杜学礼、潘子昂，《扫描电子显微镜分析技术》，化学工业出版社，1986年。
〔6〕 洪涛等，《生物医学超微结构与电子显微镜技术》，科学出版社，1984年。
〔7〕 J. F. 拉贝克，《高分子科学实验方法——物理原理与应用》，科学出版社，1987年。
〔8〕 朱丽霞、程乃乾、高信曾，《生物学中的电子显微镜技术》，北京大学出版社，1983年。
〔9〕 Hess, W. M., Vegvari, P. C. and Swor, R. A., Rubber Chemistry Technology, 58, 2, 350(1985).

第四章　X射线衍射法、热分析法及核磁共振波谱法

第一节　X射线衍射法[1~4]

一、X射线衍射法的基本原理

自从劳厄1912年发现晶体衍射X射线现象以来，由于它在揭示微观精细结构方面的巨大潜力，使得X射线衍射技术在许多科学技术领域中获得了广泛的应用。从50年代以来，随着高聚物科学的迅猛发展，它在高聚物科学中发挥了巨大作用，成为人们深入探索物质结构—分子运动—物理性能三者之间相互关系的有力手段。

使用X射线衍射进行物质结构分析的基本原理是布拉格在仔细分析劳厄试验的基础上推导出衍射线方位、入射线波长和晶面间距三者之间定量关系。图2-4-1简略表示X射线在一组平行晶面上发生衍射时的情况。当衍射发生时，从一组平行的不同晶面反射的X射线其光程差必须是波长的整数倍，于是可以得到：

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2\text{-}4\text{-}1)$$

式中　n——衍射级数；

λ——X射线波长；

θ——入射线与晶面夹角；

d——平行晶面的面间距。

图 2-4-1　平行入射X射线在一组平行晶面的反射

根据式(2-4-1)，当X射线的波长确定时，衍射线的位置仅取决于每组平行晶面的面间距，即取决于晶体中单胞的大小，而衍射线的强弱则由单胞中原子的品种、数量和位置所决定。由于每种结晶物质都有其特定的结构参数（包括晶体结构类型、晶胞大小及晶胞中原子或离子的品种、数量和位置），因此没有任何两种不同物质可以给出衍射线条位置和强度完全相同的衍射图案，所以根据某一物质的X射线衍射图所得的$I/I_0 \sim d$值与ASTM所收集标准物质的衍射图相比较就可以确定待测物质的化学组成和它存在的形态。

从理论和实践表明，当样品中晶粒太小，特别是其晶粒小于100nm以下时，这时不能近似认为是无限多晶面的理想晶体，其衍射线发生明显宽化，从理论推导可以得出衍射线宽化

度β与晶粒平均大小D_{hkl}满足谢乐关系式：

$$D_{hkl}=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta_{hkl}} \tag{2-4-2}$$

式中 β——(hkl)衍射峰宽度（积分宽度或半峰高宽度）弧度；

λ——X射线波长；

k——形状因子；

D_{hkl}——晶粒在(hkl)法线方向上的平均大小。

这是利用X射线衍射法测定样品晶粒大小的主要依据。

当样品微晶大小介于2～50nm时，由于衍射线过于弥散使其精确度大大下降。这时可以用小角散射法测定。X射线小角散射和广角衍射现象不完全相同，而与可见光的衍射现象相似，当一束光穿过含有不透明粒子介质时，在入射线周围会产生衍射光线的圆环。若衍射角为ε，d为不透明粒子的直径，则

$$\varepsilon=\lambda/d \tag{2-4-3}$$

对于均匀球体模型从非晶相关散射理论可以推出小角散射强度与弧度ε之间的关系如下：

$$\log I=\log(Mn^2)-\frac{4}{3}\frac{\pi^2}{\lambda^2}\log cR^2\varepsilon^2 \tag{2-4-4}$$

式中 I——小角散射强度；

M——散射粒子数目；

n——每个粒子中的电子数；

R——粒子大小。

将$\log I$和散射角平方ε^2作图，从斜率可以求出散射球体粒子的半径R。当粒子大小非均匀分布时，从$\log I\sim\varepsilon^2$曲线还可以求出粒子大小分布。由于该法是基于粒子的外部尺寸而不是它的内部有序性，它只对电子密度差灵敏，所以可以适用于晶体和无定形样品，适用于电子密度有起伏的其它样品。

二、实验方法

X射线衍射法根据其所用样品分为单晶和多晶两大类。在橡胶工业中最常遇到的各种高分子材料、配合剂等都属于多晶材料，故本节仅介绍多晶样品所常用的照相法和衍射仪法。

（一）粉末照相法

粉末法通常采用经滤波或晶体单色器所得到的特征X射线和多晶试样进行衍射并由照相底片进行测定的。

根据相机构造原理的不同可以分为德拜-谢乐法、聚焦法、针孔法等，其中以德拜法应用最为普遍。图2-4-2是德拜照相示意图。入射X光经光栏准直后直接照射在粉末样品上，样品制成圆柱状安置在相机的正中心，并调至样品旋转时始终处于相机的圆心，所产生衍射线由安放在相机内的圆柱形底片记录，由于一般相机直径为57.3mm或114.6mm，底片中线上1mm相当于2°或1°的圆心角，因此可从底片上测量衍射线对距离求得该衍射所对应的衍射角θ，进而求得晶面间距d值。若同时使用黑度计测量各衍射线强度就可以求得欲测物质所特征的$I/I_0\sim d$值。

（二）衍射仪法

为了克服照相法费时、衍射强度不易准确测定的缺点，随着近代测试技术的进展，根据

图 2-4-2 粉末照相法示意图
a—底片对试样及入射光束的关系；b—底片摊平后的外貌
1—试样；2—底片

一种经过变化的聚焦法原理设计出可自动记录的衍射仪，图2-4-3表示典型的衍射仪构造和几何光路图。

图 2-4-3 衍射仪构造和几何光路图

从X射线发生器发出的光经狭缝光栏F后照射到样品上，由样品发出的衍射线通过限制光栏S后进入计数管计数，测定时样品台和计数管臂始终保持1:2关系旋转，从而保证计数管在整个样品转动过程中处于满足布拉格方程的方位上，由试样所发出的衍射束正好进入计数管中，衍射信号经放大、甄别、定标后由记录仪记录下来。

粉末X射线衍射法采用多晶样品，普通结晶或部分结晶高分子材料如某些低温或拉伸下的橡胶或尼龙、聚酯帘线以及橡胶工业用各种配合剂、填料等均属于多晶材料，可直接用于衍射分析。当直接用轮胎帘线作试样时，由于样品中微晶存在某种程度的择优取向，会得到呈一定角度分布的不连续衍射图案，从此可以测定高分子材料中的择优取向程度，但若要测定高分子材料的结晶度，择优取向的存在会影响对衍射线强度的测定，为此往往需将帘线切成很短的小段再压成小片以消除择优取向的影响。对普通粉末样品最好能全部通过325目的筛孔，当样品包含两个以上不同相对，需研细至全部通过200目孔，以免因不同相的不同脆度而被筛析分开。

与照相法相比较，衍射仪法具有下列优点：测量衍射线条强度的灵敏度高，在照相法中需有10 ～10^5个光子才可得到一条勉强可辨认的衍射线，但在衍射仪中只需比背景高出几个计数/秒就可以从所记录的衍射图中看到对应的衍射峰。另外衍射仪不用底片记录，无底片收缩校正等问题，因而测定方便、快速、准确。同时衍射仪有较大空间便于安装高低温、拉伸取向等附件，满足测定物质中连续相转变、择优取向等特殊要求。但由于衍射仪法测定不同衍射线强度时不是同时进行的，因此需要配备极为稳定的电源系统，整个设备复杂成本高。

三、X射线衍射在橡胶工业中的应用

（一）橡胶用各种配合剂的鉴定[5]

在橡胶工业中为了使胶料获得各种实用性能，添加了品种繁多的配合剂，其中大都以结晶形式存在，因而可以用X射线衍射进行常规分析。与普通化学分析法不同，它是通过每种晶体具有不同的衍射花样加以鉴别。当二种结晶性配合剂同时存在时，只要它们的主要衍射峰不重迭，就可以互不干扰地从橡胶中同时检测它们，而不必进行灼烧处理，因而更有利于直接测定出所加配合剂的原始形态和硫化混炼过程中的结构变化。

图2-4-4表示间苯二酚、六亚甲基四胺以及它们的分子络合物——胶粘剂RH在不同温度下结构变化情况。当RH在100℃、110℃和120℃加热30分钟后，其衍射图未见任何变化，当加热至130℃时RH特征衍射峰开始降低，而$2\theta=17.8°$的六亚甲基四胺特征衍射峰开始出现，说明RH在130℃开始树脂化反应并分解出过量的六亚甲基四胺。当RH加入胶料中，它的树脂化情况受硫化体系的影响，在普通硫黄促进剂硫化体系中，RH在100℃硫化35～55分钟后基本保持不变，但在140℃下加热30分钟，则RH完全消失；在加有活化剂的特殊超促进剂体系中，RH在100℃下硫化即可看到RH随加热时间而逐渐消耗情况，见图2-4-5。

图 2-4-4 间苯二酚、促进剂H和不同温度处理RH衍射图

Ⅰ—α-间苯二酚；Ⅱ—六亚甲基四胺；Ⅲ—RH经160℃×60min处理；Ⅳ—RH经140℃×60min处理；Ⅴ—RH经130℃×6min处理；Ⅵ—RH未处理；箭头处均为促进剂H

图 2-4-5 在不同促进剂体系中RH的变化情况

1—140℃×30min硫化；2—100℃×35min硫化；3—未硫化胶；4—100℃×80min硫化；5—100℃×70min硫化；6—100℃×60min硫化；7—未硫化胶

研究加有$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的胶料在硫化前后衍射图的变化情况发现：混炼胶在11.7°、23.5°和29.3°处有三个$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的特征衍射峰，硫化后这三个衍射峰完全消失，而在14.8°、25.8°和29.8°出现三个新的衍射峰，与ASTM卡片核对证实为$2CaSO_4 \cdot H_2O$，表明在硫化过程中$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的结晶水会进一步消失。这些实例表明衍射法可以作为研究硫化过程发生某些变化的辅助手段，是十分简便有效的方法。

除配合剂的物相鉴别之外，还可以根据衍射峰宽化情况利用谢乐方程测定配合剂晶粒的大小。这种方法特别适用于当配合剂的晶粒尺寸介于3～100nm的情况。通常认为活性氧化锌比普通氧化锌有减量使用增进粘合性能的效果，使用衍射线宽化法测定活性氧化锌晶粒大小约在20～30nm范围，若使用不同衍射线半高宽计算不同晶面法线方向上晶粒的尺寸还可定量估计平均晶粒的形状。另外还有用X射线衍射法研究某些各向异性填料如陶土、高岭土以及短纤维等在胶料中的取向效应。

必须指出，当配合剂加入量过少或其结晶可溶于橡胶时不能用衍射法进行鉴定，另外各衍射峰的强弱直接受胶料配方的影响，目前要进行定量测定还有困难。

（二）在炭黑结构研究中的应用

炭黑是橡胶工业最重要的补强材料，它在橡胶中的补强性能与其微观结构有密切关系。在为数众多的炭黑微观结构研究报道中，尤其在高分辨电镜技术发展之前，X射线衍射是人们借以揭示炭黑微观结构的主要手段。通过X射线衍射研究弄清了炭黑的微观结构，它可以描述为由旋转平面集团所组成的，每个集团由若干大致平行的石墨层堆砌而成，与普通石墨结构不同的是不存在石墨层间有规则堆积，因而被称为石墨准晶结构。自从高分辨电镜技术发展以来，人们已经直接拍摄出炭黑的石墨晶格象，进一步明确了炭黑中的石墨层集团在炭黑颗粒表面以同心圆方式排列，平行于炭黑颗粒表面，而在颗粒内部基本上呈无规取向。

从炭黑的X射线衍射图可以测得以下几个有关炭黑微观结构的重要参数。

1．平均层面间距d_{002}

d_{002}值由炭黑的（002）衍射峰的2θ角所决定，在进行必要的修正之后可以较精确地确定d_{002}值。从测定结果看，一般认为炭黑的（002）平面间距要比石墨所对应的间距要大一些，在石墨晶中d_{002}通常为0.3354nm，而炭黑通常介于0.348～0.356nm之间，取决于炭黑的品种。一般说来，粒子较小的炭黑趋于有较大的d_{002}值，这是石墨晶体中ABA…层面结构被破坏所致。

2．垂直于（002）层面方面的平均晶粒尺寸L_c

L_c值可以由炭黑（002）衍射峰的半高宽$\beta_{1/2}$利用谢乐方程式$L_c=k\lambda/\beta\cos\theta$求得，对炭黑而言形状因子$K$为1.84，为了准确求得$L_c$值，必须对实验所得$\beta_{1/2}$进行双线校正和仪器几何因子校正，求出真正的晶粒大小引起的半高宽β，方可代入谢乐方程求出L_c。以实际测定结果表明各种炭黑的L_c介于1.1～2.5nm之间，粒子越小则L_c也趋于较小值，其中以乙炔炭黑的L_c值最大。从炭黑（002）衍射峰轮廓的分析还可以进一步得到每种炭黑中不同层面数石墨层集团的分布情况。

3．平均石墨层平面直径L_a

传统的测量方法是由（10）＝维衍射峰的半高宽来测定的。

（三）在骨架材料分析中的应用

在高分子材料的X射线衍射研究中，结晶度和取向度是人们所关注的二个结构参数。因为高分子材料中非晶态的含量以及分子链或微晶的取向程度对材料的力学性能有极大的影响。

采用X射线衍射法测定聚合物结晶度是根据等质量的聚合物无论是以晶态还是非晶态存在时，都具有相同的散射X射线的能力，因而可以利用X射线衍射法测定结晶部分衍射峰的强度I_c和非晶态部分弥散峰强度I_a的相对比来决定晶态和非晶态的近似比例，即聚合物的结晶度。

对所有结晶聚合物而言，在通常情况下，聚合物的分子链或微晶呈无规取向，这时在X射线照射下所得衍射环强度呈均匀分布，但当聚合物材料受拉伸处理后，其分子链或微晶的某一晶轴会沿外力方向排列，表现出择优取向，这时聚合物的衍射环呈不连续的小圆弧，圆弧的长度反映出样品的取向程度。若将聚合物链视为硬杆则可以引入取向因数f_H来衡量其取向程度：

$$f_H = \frac{1}{2}\left[3\overline{\cos^2\phi_{c,z}} - 1\right] \qquad (2\text{-}4\text{-}5)$$

式中 f_H——取向因数；

$\phi_{c,z}$——聚合物链轴和纤维轴之间夹角；

$\overline{\cos^2\phi_{c,z}}$——聚合物中所有微晶绕纤维轴立体角的平均。

当链排列和纤维轴完全平行时，$\phi_{c,z}=0°$则$f_H=1$。

当链排列和纤维轴垂直时，$\phi_{c,z}=90°$则$f_H=-\frac{1}{2}$。

当分子链排列完全无规时，$f_H=0$，则可以求出$\phi_{c,z}=51.7°$。

为了更精确表示聚合物中某一晶轴的取向状况，目前已采用极图方法加以描述，可以一目了然看到晶轴的取向程度和分布。

尼龙、聚酯帘线是目前橡胶工业最常用的骨架材料，它们在制造和使用过程中要经受浸胶热伸张，高温硫化以及行驶生热等因素的作用，其微观结构要发生一定的变化，从而影响到它们的物理性能，成为影响轮胎质量的重要问题之一。使用广角和小角X射线散射法可以研究它们微观结构的变化，如研究经干热或湿热处理后尼龙-6帘线的结构变化。图2-4-6表示尼龙-6帘线热处理后拉伸强度和结晶度的关系。

图 2-4-6 尼龙-6帘线热处理与拉伸强度及结晶度的关系

A—热处理与拉伸强度关系；B—热处理与结晶度关系；

1—湿热伸张处理；2—干热伸张处理；3—湿热无张力处理

(1kgf=9.80665N)

当湿热处理温度从20℃提高到150℃时，帘线结晶度随处理温度升高而增加，但温度进一步提高时，结晶度显著降低，帘线拉伸强度也同步降低。当干热处理时，同样发现帘线拉伸强度下降与结晶度下降相对应，只是热处理温度必须超过200℃后才可观察到结晶度和拉伸强度下降的现象。从帘线衍射图样中还可以测定尼龙微晶取向程度，在湿热处理时，若帘线承受应力，则取向度并不随处理温度而变化；若帘线不承受张力，则取向度随处理温度升高而显著降低。在干热处理时，无论帘线承受强力与否，其X射线衍射图案以及由此测得的取向度变化要比湿热处理的影响小。从小角散射的结果看，经湿热处理后小角散射曲线从平坦变得尖锐，极大值向小角度方向移动，表明尼龙-6在经湿热处理后，由于晶核生长，使晶区与非晶区电子密度差增大，长周期增大。这些微观结构上的变化说明了尼龙-6帘线在湿热老化后拉伸强度急剧下降的原因。

在钢丝帘线的X射线衍射研究中发现钢丝帘线表面黄铜镀层的晶型和晶格畸变与帘线的粘合性能和耐锈蚀能直接有关。黄铜镀层的晶型可以用X射线衍射法进行鉴别，根据通常镀层Cu/Zn比范围，黄铜镀层可能以α-黄铜或β-黄铜形式存在，这时采用其它方法很难辨认它们，它们的差别在于一个是立方面心结构，另一个是立方体心结构，因而有完全不同的衍射图案。

从黄铜镀层衍射图还可以发现所有衍射线都有不同程度的宽化，为了判明这种宽化原因是晶粒细化还是晶格畸变所造成，可以采用以下简便方法判别。

根据谢乐公式由晶粒细化而导致衍射线宽化度β应满足式（2-4-6）：

$$\beta = k\lambda / D\cos\theta \qquad (2\text{-}4\text{-}6)$$

当入射X射线波长λ固定时，$\beta\cos\theta$值应接近常数。当衍射线宽化是由于晶格畸变所造成时，衍射线宽化度$\Delta\theta$应满足布拉格公式微分式，如式（2-4-7）：

$$\Delta\theta = 4\left|\frac{\Delta d}{d}\right| \mathrm{tg}\theta \qquad (2\text{-}4\text{-}7)$$

可见晶粒内部承受的应力$\sigma \propto E\cdot\Delta\theta\cdot\cos\theta$，因而同一衍射图所求出的$E\cdot\Delta\theta\cdot\cos\theta$应接近常数，表2-4-1列出实际测定经不同热处理拉拔钢丝镀层的计算结果，从结果可以看出所有样品的$E\beta\cos\theta$值接近相等，而$\beta\cos\theta$值则波动较大，因此可以判定衍射线宽化主要是由于拉拔或电沉积应力所引起的。

比较表2-4-1结果可以看到，拉拔后镀层经高温回火处理后其衍射线的宽化情况比未拉拔镀层经相应条件处理的要宽化得多，这表明拉拔处理使镀层晶格发生了比承受压应力更难以恢复的畸变。结合比较经不同热处理钢丝帘线与三种（普通、钴盐、树脂）粘合体系胶料粘合力测定结果（见图2-4-7），发现粘合性能随热处理温度上升而下降，这间接说明了镀层晶格畸变对粘合是有利的。

（四）在各种橡胶研究中的应用

用X射线衍射法研究橡胶材料最早可以追溯到1925年，研究的对象是拉伸的天然橡胶，在所得衍射图中发现：在弥散的无定形晕环上有结晶物质所特有的尖锐的干涉斑点，说明天然橡胶和其它一些弹性体的一个重要特点是仅在一定条件下发生部分结晶，结晶部分所占比例对胶料性能有很大影响，因而第一个有意义的工作是测定硫化胶中的结晶度。最初采用照相法测定不同拉伸比下结晶度的变化，但测量的精度较差，改用衍射仪测定后发现天然橡胶结晶度随拉伸比增大而提高。研究橡胶结晶度的一个典型例子是测定二元乙丙橡胶中丙烯含

表 2-4-1 拉拔前后黄铜镀层经不同条件热处理后衍射图数据

样品	处理条件	hkl	衍射角θ	β宽化度	βcosθ	E	Eβcosθ
未拉拔φ0.8单丝黄铜镀层	150℃×1h	(111)	21.45	0.28	0.26	1.59	1.13
		(200)	25.00	0.74	0.67	0.78	1.23
		(220)	36.60	0.64	0.51	1.26	1.10
	200℃×1h	(111)	21.40	0.24	0.24	1.59	0.97
		(200)	24.89	0.26	0.24	0.78	0.44
		(220)	36.50	0.40	0.32	1.26	0.68
		(311)	44.24	0.62	0.44	1.02	0.65
	300℃×1h	(111)	21.40	0.06	0.05	1.59	0.24
		(200)	24.91	0.12	0.11	0.78	0.20
		(220)	36.54	0.20	0.16	1.26	0.34
		(311)	44.25	0.25	0.18	1.02	0.26
	400℃×1h	(111)	21.40	0.02	0.02	1.59	0.03
		(200)	24.90	0.04	0.04	0.78	0.07
		(220)	36.51	0.03	0.03	1.26	0.05
		(311)	44.23	0.08	0.08	1.02	0.08
拉拔后φ0.147单丝黄铜镀层	未处理	(111)	21.41	0.24	0.22	1.59	0.97
		(200)	24.90	0.48	0.44	0.78	0.81
		(200)	36.57	0.54	0.43	1.26	0.92
	150℃×1h	(111)	21.42	0.22	0.20	1.59	0.89
		(200)	24.92	0.46	0.42	0.78	0.77
		(220)	36.56	0.54	0.43	1.26	0.91
	200℃×1h	(111)	21.41	0.24	0.22	1.59	0.97
		(200)	24.90	0.40	0.36	0.78	0.67
		(220)	36.57	0.58	0.47	1.26	0.98
	300℃×1h	(111)	21.40	0.10	0.09	1.59	0.40
		(200)	24.89	0.20	0.18	0.78	0.33
		(220)	36.55	0.26	0.21	1.26	0.44
		(311)	44.28	0.32	0.23	1.02	0.33
	400℃×1h	(111)	31.39	0.06	0.06	1.59	0.24
		(200)	24.90	0.12	0.11	0.78	0.20
		(220)	36.54	0.16	0.13	1.26	0.27
		(311)	44.31	0.22	0.16	1.02	0.23

量对其结晶度的影响，在二元乙丙橡胶的衍射图上可以看到在无定形晕环之上在$2\theta=21.2°$和23°处出现聚乙烯特征的（110）和（200）尖锐衍射峰，利用晶体衍射峰面积与总衍射线下面积乘1.235之值相比求出不同丙烯含量二元乙丙橡胶的结晶度，其结果列于表2-4-2。如果同时考察不同丙烯含量对乙丙橡胶物性变化的影响，当丙烯含量在0～25%摩尔比例逐渐增加时，其拉伸强度、定伸、动态弹性模量都逐渐降低，当丙烯所占摩尔比超过30%时，上述物性趋于稳定，唯低温性能可获进一步改善。这是由于聚乙烯分子对称性好，易于结晶，当引入丙烯后破坏了聚乙烯分子的有序排列，降低了结晶度，使拉伸强度、定伸等也相应降低。当丙烯含量超过20%以后已足以阻止聚乙烯分子的结晶，因此再进一步增加丙烯

图 2-4-7 钢丝帘线回火温度与粘合力的关系
1kgf=9.80665N

含量对乙丙橡胶的性能影响就小了。

在填充炭黑胶料方面曾研究了炭黑的品种、填充量、结构、分散性及表面活性对橡胶结晶的影响，通过X射线衍射法研究可以弄清：炭黑的分散性和微晶取向之间的关系；硫黄硫化和过氧化物硫化之间的差别；在应力作用下结晶作用的滞后现象以及结晶参数与橡胶性能之间的关系。

结合使用小角散射还可以进一步研究橡胶中结晶形态及其分布。从聚氨酯弹性体的广角和小角散射研究可以推知其二相结构，在拉伸前后都可以观察到聚酯或聚醚的结晶，仅在拉伸时才可发现聚氨酯橡胶中硬链段生成的结晶。在聚酯型聚氨酯橡胶中，所生成的硬链段结晶尺寸约2.5nm，并被10～20mm无定形区域所隔开。当拉伸时，柔软链段逐渐减少，而在拉伸松弛时，硬链段的取向作用大部分仍保留下来，这是聚氨酯弹性体高强度的一个重要原因。

表 2-4-2 二元乙丙橡胶中丙烯含量和结晶度关系

试样		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	PP-1	PP-2	PP-4	PP-4	PP-5
丙烯含量，mol%		9	20	32	39	53	35	33	34	37	48
结晶度，%	比容法	11	18	5	0	0	5	3	3	4	1
	X射线衍射法	25	11	1.0	0.6	0	1.4	0	0.4	0	0.8

X射线衍射研究橡胶的另一领域是测定橡胶的晶型及其转变。从目前关于结晶橡胶结构测定的报道可以证实有些结晶橡胶如反式聚丁二烯与反式聚异戊二烯均存在多种晶型，因而它的生成、熔融与转变情况对它的加工和力学性能有很大影响。如醇烯橡胶，从微观结构上看它含有大量反式-1,4-聚丁二烯，由X射线衍射证实，在室温下反式-1,4-聚丁二烯链节呈结晶状态。使用连续升温测定装置研究醇烯橡胶时发现：随升温过程迭加在弥散晕环上$2\theta=22.2°$处的结晶衍射峰从27℃开始逐减小，到40℃时完全消失。而在$2\theta=30°$外结晶峰约在30℃附近开始出现，当温度升至40℃时该结晶峰达最大，以后随升温而逐渐降低，直到90℃时才完全消失，这表明醇烯聚丁二烯橡胶在30～40℃间发生了晶型转变，从低温型转变为高温型，直到90℃时才完全熔融。由于在室温下它始终存在结晶，使醇烯橡胶成为在常温下刚性很强的橡胶，其混炼胶的强度也非常高，这是醇烯橡胶的一大特点。

第二节 热分析法[5,6]

一、概 论

热分析法是指在程序控温下测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。这是一门古老而又年轻的分析学科，它的发明距今已有一个世纪了，但是它的真正发展也只是在60年代之

后。近20多年来，随着热分析理论的进一步完善，仪器精度、灵敏度的提高，热分析微量化的进展，新的分析方法的出现以及它与其它仪器联用技术的发展，使热分析的应用范围愈来愈广泛。从目前各学科热分析应用所占比例来看，应用最多的是化学工业部门，其中又以研究高分子材料更为有效，因而在橡胶工业中深受人们的重视。

按照国际热分析协会的定义，可以按被测物质所需测定的物理性质对热分析技术进行分类。各种常用的热分析技术及其简称列于表2-4-3。除此之外，还有许多新发展的方法，如借助于对声、光、电、磁等性质的测量，只要这些物理性质或参数是温度的函数，都可以称之谓热分析。

表 2-4-3 几种主要热分析技术的分类

所测物质性质	热分析技术的全称	简称	所测物质性质	热分析技术的全称	简称
质量	热重法	TG	温度	差热分析	DTA
	微分热重法	DTG	热焓	差示扫描量热法	DSC
	逸出气体检测法	EGD	尺寸	热膨胀测定	TDA
	逸出气体分析法	EGA	力学性能	热机械分析	TMA

目前为了适应热分析深入各个领域的要求，常量法的热分析技术已不能满足实际需要，从实验效果考察，微量热分析也较常量热分析好。在微量热分析中，由于样品极微量，因而传热效果好，热过程更真实，避免了常量法可能造成的谬误。

在热分析仪程序控温中快速加热和冷却的技术有了新的进展，目前可达到的最大变温速率是100℃/s。在新的热分析技术方面，热机械分析法近来发展得较快，它可以把宏观的力学性能表示为温度的函数，从而研究各种聚合物形变、模量与温度的关系，确定聚合物的玻璃化温度、熔点等。

随着边缘学科的发展，热分析技术和色谱技术的联用已较盛行。使用热分析与质谱联用可以研究各种裂解反应，从热分析可以获得热失重及热量分析结果，而质谱仪从分析其尾气可以得知裂解物的组成。此外还有热分析与红外、热分析与电镜技术联用等，使热分析可以提供更多的信息，深入到各个研究领域。

二、热分析的原理和方法

热分析是测定样品某一物性参数随温度而变化的方法，它通常由转换器、记录器和温度调控器三部分组成。转换器是热分析仪的核心部分，它将欲测的物理量转换成电信号以便记录。由于所测物理量不同，不同的热分析方法要使用不同的转换器。在某些情况下，由于样品用量与形态的差别，或者环境介质的变化也要采用不同的转换技术。转换器给出的电信号经适当放大后由记录器记录，所得热谱图中横坐标表示测定的温度，纵坐标表示所测定的物理量。温度调控器可以按照实际需要使样品在一定的程序下进行热分析的升降温。

在热分析中目前主要测定的物理性质是质量、温度、热焓和力学性能，分别对应为TG、DTG、DTA、DSC和TMA等，不同的热分析方法，由于所测物理性能不同，它们具体测定的原理也有差异。

（一）差示热分析的基本原理

它是在相同的条件下加热或冷却样品和参比物，若样品不发生任何物理或化学变化，则

二者的温度保持相同，记录仪将不指出任何温差电动势；若样品发生吸热或放热效应，则样品的温度将滞后或超前于参比物的温度，记录器将指出与温差相对应的电动势。图 2-4-8表示典型的未硫化胶DTA曲线的示意图。从理论上讲，只要样品中发生了任何与热量有关的物理和化学变化，DTA总能测出这一变化。但在实际中情况往往要复杂得多，样品内部存在的温度梯度、样品周围环境的变化、样品与参比物热容的差别都将影响到DTA的结果。

图 2-4-8 混炼胶在氮气下得到的典型DTA或DSC曲线(在氧化性气氛下可观察到额外的氧化峰)
1—玻璃化转变；2—比热容；3—配合剂熔融；4—失水；5—结晶熔融或增塑剂挥发；6—硫化；7—热降解或氧化

为了测得准确和可重现的结果，正确地选择操作条件是很重要的，通常操作时应考虑的主要因素有以下几点。

1. 样品周围气氛压力的影响

对于放出气体或消耗气体的化学反应或物理变化，样品周围的压力对 DTA 峰位置有较大影响。

2. 稀释剂的影响

样品中掺用稀释剂可减少样品和参比物在热容和导热性能上的差别，从而减少基线的漂移，改善峰形，提高检出的分离度。

3. 样品用量的影响

使用过量的样品将使样品内的温度梯度增大，当发生热变化时，化学反应或物理变化不能在整个样品内同时发生，使DTA峰形增宽，既影响热变化温度的准确测定，又降低了与邻近热谱峰的分离度。目前倾向于使用微量样品，但要求仪器所用样品容器的热容量小和更灵敏的测量仪器。样品实际用量还取决于分析的目的，弹性体鉴别一般用量为0.2～0.15mg，而硫化胶中炭黑分析时用量为20～100mg，一般分析的用量介于10～30mg范围。

4. 样品粒度的影响

凡样品在升温发生热变化的过程中生成气体或有气体参与反应时，随着粒度减小，反应起始温度降低，速度加快。特别当样品粒度小于1μm时，这种影响变得更明显。对没有气体参与的热变化，通常粒度不能影响测定结果，只是细粒子样品在热传导性能上较好，可降低样品内部的温度梯度，有利于对样品的准确测定。

5. 程序升温的影响

升温速度越快，样品在单位时间的变化量亦越大，DTA峰也越高，但样品内的温度梯度随之变大，吸热或放热峰增宽，降低了与邻近DTA峰的分离度。为了获得尽量接近热力学平衡的峰顶温度，应尽可能采用较慢的升温速度，一般升温速率为10～30℃/min，而测定玻璃化温度要用较慢的升温速度（2～5℃/min）。

6. 参比物的选择

在DTA测定中，通常选用在测定温度范围内不发生任何物理、化学变化的物质作为参比物，其比热容和导热性能尽可能与待测样品接近。

由于选用不同操作条件会得到不同形状的DTA曲线，为了便于比较其所得数据，应详尽地注明实际测定的条件。

7. 样品热历史的影响

实验证明橡胶等聚合物的T_g、T_m和结晶度可随结晶操作、淬火温度及其它预处理条件的不同而变化。再加聚合物本身粘弹性特点，样品对测定前所经历的模压、压延、压出等表现出明显弹性“记忆”，其结果也影响对样品的测定。

（二）差示扫描量热法测定的原理

差示扫描量热法是直接测定样品加热过程的焓变。测定时把样品和参比物放置在相互绝缘但相同的热条件下，按给定的程序升降温，并始终保持样品和参比物的温差等于零。当样品中发生有热效应变化时，由装在样品和参比物底部的微加热器提供能量，维持二者的温度相同，微加热器所提供的能量由转换器转化为电信号后作为DSC曲线的纵坐标记录下来，横坐标仍表示样品的温度。

从理论上分析，DSC曲线真实地反映了样品发生的物理化学变化的动力学过程，所得峰面积正比于过程的焓变量，与DTA曲线相比，它更适于进行定量测定，可以提供有一定精度的热力学和动力学的数据。

（三）热重法测定的原理

热重量测定TG是连续地测定样品在加热过程中所引起的重量变化，常用的有变位法和零位法。在变位法中，天平梁的倾斜度正比于其重量变化，可使用差动变压器检出并自动记录所产生的信号，或者根据永久磁铁在螺线管中运动时，其运动速度与螺线管产生的电流成比例的关系检出重量变化的速度。在零位法中，当天平梁倾斜时，借助差动变压器给安装在天平系统中的永久磁铁以一定的电磁作用力，使天平梁迅速回到原有的位置，所施加电磁作用力与流过螺线管的电流大小成比例，通过测量电流强度的变化间接地记录样品的重量变化。

为进行动力学研究，微分热重量测定（DTG）是十分有用的，它可对样品中引起重量变化的过程有更深入的了解。最简便获取DTG曲线的方法是使用电容和电阻组成的微分电路和微分运算放大器，对重量变化所得的电信号微分并加以记录。当然DTG曲线也可以通过在TG曲线上划切线的办法求取DTG曲线，但容易引入人为误差。

在热重测定时需考虑到随温度上升，样品周围气体热膨胀引起的浮力变动问题。此外与DTA测定相类似，样品盘的形状、样品量、环境气氛压力和升温速度等也都会影响到TG的测定结果。

图 2-4-9 氯丁橡胶在膨胀和伸张时的典型热机械曲线

——Δl对温度曲线（TMA）

—·—·$d(\Delta l)/dt$对温度曲线

加热速度：5℃/min；负荷50g

1—加负荷伸张；2—张力

（四）热机械分析测定的原理

热机械测定法是测定样品尺寸随温度而变化的技术，测定时样品承受拉力（压缩或拉伸）、扭变力或弯曲力。若在恒定负荷下测定形变称之静态法，若在振动应力下测定形变称

为动态法。

从实验上考虑样品尺寸的变化可以用各种探针或样品架进行测定。在压缩应力测定中，探针施加一定负荷压在样品表面，随温度上升探针开始运动，当探针开始急剧运动的温度即为样品的软化点。在拉伸测定时，样品切成环状并钩在样品架上，然后测定样品拉伸变形随温度而变化的情况。图2-4-9是氯丁橡胶的TMA曲线。

和DSC、TG相比，TMA所用样品的制备更困难和费时。另外加热速度对TMA测定有很大影响，这是由于必须考虑到玻璃化转变的松弛与时间、温度的关系，以及在样品中产生温梯度的问题。通常采用的升温速度为2～10℃/min即可避免上述所提各种问题。

三、热分析在橡胶工业中的应用

（一）差热分析和差示扫描量热法的应用

从混炼胶在氮气下所得典型的DTA曲线(图2-4-8)可以观察到在低温区出现橡胶组分的玻璃化转变和结晶熔融，在室温～150℃区域通常可以观察到各种配合剂的熔融峰，但由于含量低很少用于定量测定。若橡胶中有水的话，在100℃左右可见到水的挥发吸热峰。达到硫化温度后可见到油和增塑剂的挥发吸热峰和硫化放热峰。由测定发现硫化放热峰的温度主要取决于所使用的促进剂类型。当温度进一步升高导致主链断裂和挥发性裂片的损失，它可能是放热的也可能是吸热的，整个指纹图很复杂，但可以作为对给定橡胶体系的鉴定。表2-4-4概括了可以由DTA/DSC研究得到的各种类型信息。

表 2-4-4 典型的DTA/DSC观察和它们的应用

温度范围	所发生变化	可应用的领域
−100～25℃	玻璃化转变	确定玻璃化温度、共混物相容性、共聚物的相均匀性
	结晶作用	结晶度的测定，弹性体的分析
25～150℃	配合剂熔融	原材料的纯度和分析
150～220℃	硫化作用	硫化作用表征、硫化质量控制分析
>220℃	热降解作用	弹性体鉴别、热稳定性
	氧化降解作用	弹性体鉴别、抗氧化稳定性、防老剂的评价

1. 低温应用

（1）弹性体的玻璃化温度T_g 玻璃化温度是高分子链段运动被激发后链段由冻结状态到具有足够能量以克服内旋转位垒的转变温度，这时高聚物的许多物理性质如比容、比热容、自由体积等都发生急剧变化。目前DTA和DSC已是成熟的测定T_g的技术，玻璃化温度在DTA曲线上表现为基线的突然变动，因此可以将开始偏离基线的温度T_0作为玻璃化温度，但它的重现性不好，在基线漂移时甚至无法确定起始偏离点。另一办法是作基线与斜线的延长线，二者交点定义为T_g。图2-4-10表示几种生胶T_g、T_m测定的情况。

由于橡胶玻璃化温度受其分子链柔性、几何立构因素和链间的相互作用力影响，因而可以通过T_g的测定了解橡胶的组成和结构。用DTA测定25个丙烯腈含量不同的丁腈橡胶的T_g，结果发现当丙烯腈含量小于35%时，可以看到二个T_g，表明存在有不相容的二相。但当硫化后，交联键把二相连结在一起的能力使DTA曲线上仅有一个T_g，然而这种能力在丙烯腈含量小于20%时又受到限制，因而在硫化胶中仍可观察到二个T_g。总之玻璃化温度可以作为各种聚合物研究的基础，包括产品的均匀性、质量控制、聚合物鉴别、增塑剂效率、硫化

程度、共混物的相容性、嵌段共聚物中相组成和超分子结构等等。

（2）共混物相容性的判断　当二种或二种以上高聚物共混时，根据互混组分的相容性可以是均匀的也可以是不均匀的。研究其相容性的方法之一就是确定共混物的T_g，通常认为在二个互混组分T_g之间出现单一的T_g表明它们是相容的，若仍可分别测得各组分的T_g，则它们便是不相容的。借此方法可以研究各种互混体系及填料对互混的影响。图2-4-11表示用DTA研究顺丁橡胶/丁苯橡胶共混体系所得的热谱图，对未硫化体系无论加炭黑与否，都可以观察到二个玻璃化温度，但过氧化物硫化后仅观察到一个接近顺丁橡胶T_g的玻璃化转变，这被认为是产生的交联限制了分子的运动所致。

图 2-4-10　天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶T_g、T_m测定

1—丁苯橡胶；2—氯丁橡胶；3—天然橡胶

图 2-4-11　填充ISAF与未填充ISAF的BR/SBR共混物在硫化前后的DTA谱图（样品先冷至-150℃，然后以30℃/min加热）

1—BR-SBR(未硫化)；2—BR-SBR(硫化)；3—BR-SBR-ISAF(未硫化)；4—BR-SBR-ISAF(硫化)

（3）弹性体结晶度的分析　结晶度是聚合物材料所特有的概念，对大多数聚合物而言，在一定条件下总是可以部分结晶的，使用DTA或DSC技术可以定量检测出结晶熔融焓，并进而计算其结晶度。以往结晶熔融焓多用于塑料的分析，只是最近几年才用于研究弹性体。

用DTA和DSC研究天然橡胶结晶行为，从DSC熔融曲线发现有二个熔融区域，从X射线衍射分析未见有不同的晶体结构，由透射电镜观察发现存在二种形态的球晶晶片。比较天然橡胶和异戊橡胶中这二种形式球晶晶片生长速率发现异戊橡胶中形成的低熔点晶片的比例比天然橡胶要大。这种多重熔融峰的现象在其它弹性体中也有发现。

研究顺丁橡胶/丁苯橡胶共混体系发现，可以通过分析丁苯橡胶干扰顺丁橡胶结晶程度来评价它们之间共混程度，图 2-4-12 表明平均熔融热随着互混时间的增加而减少。该法的

优点是可以用于填充的硫化胶，同样亦适用于一组分结晶而另一组分不结晶的共混体系，评价其互混的好坏。

图 2-4-12 平均熔融热（以分数表示）与互混时间的关系

图 2-4-13 胶料硫化前后DTA谱图

1—未硫化胶料；2—硫化胶料；3—硫化放热；4—硫化剂熔融；5—热降解

2. 硫化过程的表征和分析

使用DTA研究混炼胶或硫化胶时从热谱图可以获得体系的T_g、胶料中配合剂和高聚物结晶的熔融、整个硫化过程的放热反应和最终聚合物的降解。图2-4-13表明：

① 交联对聚合物T_g有明显影响；

② 在硫化胶谱图中硫化剂熔融峰和硫化放热峰都消失，说明硫化剂在硫化后因反应或分解而消耗掉；

③ 聚合物本身熔融峰受许多因素的影响，包括样品热历史影响；

④ 混炼胶中聚合物降解谱图可用于进行聚合物定性鉴别。

使用热分析技术研究弹性体的最典型例子是对海绵胶的分析，对海绵胶而言，最关键的因素是要求硫化网络形成温度与发泡剂降解生成气体的温度必须匹配，当匹配好时二者温度一致，反之匹配不好时在DTA谱图上将出现二个峰值。

在定量研究方面最先利用DTA确定一系列橡胶-硫黄混合物的反应热，发现硫化生成热在硫黄含量从7～13%范围内几乎成线性关系。金属氧化物并不明显影响反应热，但金属氧化物和促进剂的配合却会影响反应热，同时会随这二种配合剂的类别而变化。此外促进剂的类别及其用量对炭黑填充天然橡胶的硫化特性也有影响（见表2-4-5）。当促进剂NOBS用量分别为0.4、0.8、1.2、1.6、2.0时则T_p值对应为221℃、210℃、207℃、205℃和203℃。当硫黄用量增加时其T_p值不变但体系焓变却明显增加。

3. 高温应用

（1）橡胶的鉴别　在超过硫化温度以上（150～200℃）由于硫化胶的高温反应可以观察到吸热和放热反应发生。这时可能发生橡胶分子链的环化、断链或侧基损失等各种变化，因而对不同橡胶可以得到它们特征的热谱图作为胶型鉴别的基础。若用DSC鉴别丁苯橡胶/三元乙丙橡胶/氯化丁基橡胶三并胶时丁苯橡胶由370℃放热峰证实其存在，而氯化丁基橡胶和乙丙橡胶分别由438℃和484℃吸热峰而加以证实。同样在DTA曲线中也可以看到三个

表 2-4-5 噻唑类促进剂品种及用量对DSC硫化特性的影响

特性 / 促进剂品种	T_o,℃	T_p,℃	T_e,℃	ΔH_v,J/g	特性 / 促进剂品种	T_o,℃	T_p,℃	T_e,℃	ΔH_v,J/g
无	192	222	245	9.4	促进剂M	168	201	240	7.4
促进剂DM	168	201	238	6.6	促进剂NDBS	164	193	218	7.2

注：1. 表中T_o、T_p、T_e分别表示DSC曲线中硫化放热峰的起始，峰顶和恢复到基线时的温度。
2. 表中数据所用胶料配方为：天然橡胶100，HAF-LS 50；ZnO 5；硬脂酸 3；硫黄 2；促进剂 0.2(变品种)。

极大值。然而这种鉴别还不能认为是绝对的，有时尚需采用其它方法加以证实。

（2）橡胶中丁二烯含量的测定　含丁二烯组分的橡胶在加热过程中会发生环化反应，在丁苯橡胶的 DSC曲线中可以观察到环化反应的放热峰，峰的起始温度为260℃，峰 顶温度为380℃，测定苯乙烯含量从0～44%的丁苯橡胶发现放热峰面积正比于丁苯橡胶中丁二烯的含量，但丁二烯含量必须大于50%。油充丁苯橡胶中的油、硫化程度、炭黑填充以及试样在100℃下老化等对测定结果没有影响。在顺丁橡胶中环化热焓随顺式含量面变化。在丁腈橡胶中也观察到环化作用，但目前尚未准确至可定量测定的程度。这种方法的主要优点是在分析之前不必进行样品的预处理。

（3）防老剂在橡胶中防老化效果的评价　根据橡胶加入防老剂后提高氧化起始温度、降低氧化反应生成热或提高氧化反应活化能的程度可以对防老剂的防老化效果进行客观的评价。在测定聚丁二烯/防老剂264体系的DSC曲线时发现有二个主要放热峰，其中温度高的放热峰是聚丁二烯环化反应所引起的，而第一个放热峰与聚合物氧化反应有关。当增加防老剂264用量到某一限度后氧化反应放热峰温度明显提高，氧化反应生成热逐步下降，表2-4-6列出DSC分析所得到的结果。用DTA研究加有普通防老剂和反应性防老剂的丁腈橡胶发现：加反应性防老剂的丁腈橡胶经过甲醇抽提后氧化起始温度不变，而加普通防老剂的丁腈橡胶，其氧化起始温度下降约50℃。比较丙酮抽提前后天然橡胶热氧化过程也有类似情况，经丙酮抽提后，天然橡胶中某些可起防老化作用的物质被除去，结果氧化起始温度下降了约28℃，氧化活化能从107.8kJ/g降至80.5kJ/g。采用类似技术可以研究不同防老剂在橡胶中防老化效果。

表 2-4-6 防老剂用量对聚丁二烯热稳定性的影响

防老剂用量	DSC曲线中氧化放热峰温度，℃	氧化反应热，kJ/g	防老剂用量	DSC曲线中氧化放热峰温度，℃	氧化反应热，kJ/g
0.000	184	0.210	0.100	186	0.122
0.005	180	0.241	0.500	188	0.067
0.010	185	0.231	1.000	198	0.088
0.030	185	0.171	3.000	204	0.073
0.050	186	0.159			

（二）TG和DTG分析在橡胶工业中的应用

1. 在硫化胶分析中的应用

热重分析是最古老的热分析技术，但是真正将它广泛应用于硫化胶分析只是在微分热重分析发展之后。根据胶料中各基本组分的相对热稳定性和挥发性，有可能采用热重分析方法对橡胶中油、胶、炭黑、矿物填料和灰分进行有效和快速的分析。图2-4-14表明天然橡胶和

顺丁橡胶互混的轮胎胶料在氮气氛下加热失重的典型TG/DTG曲线，从TG曲线表明在150～510℃范围内有连续失重，其中包括油、增塑剂和橡胶热裂解的失重，但无法准确确定各组分失重。由DTG曲线可清楚显示出不同组分失重的情况，此时天然橡胶和顺丁橡胶的裂解峰仍有重迭，这给它们的定量带来一定困难，若仅考虑橡胶总量或体系为单橡胶体系时，DTG曲线无疑可以用于胶料中不同组分的定量分析。在使用热分析法进行橡胶组分分析时，必须考虑到对不同橡胶而言不仅它们最大裂解速率温度T_{max}不同，某些橡胶出现二个T_{max}，常见橡胶的特征T_{max}列于表2-4-7中。这些T_{max}值不仅与橡胶品种有关，还受橡胶中其它配合剂的影响，如和噻唑类相比次磺酰胺类促进剂会增大异戊橡胶第二阶段的失重。某些橡胶表现出有二个T_{max}多是由于橡胶在裂解时发生环化作用，而生成的环化物热稳定性好，因而要在更高温度下才能裂解，其结果在DTA曲线上出现二个T_{max}。某些含卤素橡胶还会发生脱卤化氢作用，如溴化丁基橡胶在221℃发生脱溴化氢作用，有2.2%失重，也会出现二个T_{max}。氯磺化聚乙烯还出现三步失重，分别对应为脱氯磺酰基、脱氯化氢和热裂解。

图 2-4-14 天然橡胶/顺丁橡胶胶料的TG/DTG曲线
加热速率：10℃/min
加热气氛：氮气
1—TG；2—DTG；3—天然橡胶；4—顺丁橡胶；5—油/增塑剂

表 2-4-7 常用橡胶在DTG曲线中T_{max}

橡胶品种	最大裂解速率温度T_{max}	橡胶品种	最大裂解速率温度T_{max}
天然橡胶	373℃	丁基橡胶	386℃
顺丁橡胶	460℃，372℃	溴化丁基橡胶	386℃，221℃
丁苯橡胶（不同牌号胶）	429～445℃，372℃	三元乙丙橡胶（包括二元）	461℃
异戊二烯橡胶	373℃	氯丁橡胶	454～455℃，375～382℃，265～280℃
氯化丁基橡胶	386℃，245℃	氯磺化聚乙烯	465～479℃，335～345℃，210～220℃

2. 胶料中油或增塑剂的分析

若橡胶中含有油或增塑剂且它们的挥发温度远低于橡胶的起始裂解温度，则可将它们与橡胶裂解失重分离开。若油或增塑剂挥发温度已接近橡胶裂解起始温度，应先用溶剂萃取法先除去油或增塑剂等再进行热分析，或者使用慢的加热速度，甚至让样品在275～300℃恒温一段时间，让易挥发的油类先挥发再进一步升温测定橡胶的裂解失重。当然在300℃前油的挥发并不完全，橡胶在300℃时也已有一定程度失重，橡胶中少数配合剂失重也会被合并在油失重中。尽管如此，300℃失重仍足以有效地用于橡胶中油填充量的定量控制分析。

采用DTG法还可鉴别橡胶中所用增塑剂的品种，在DTG曲线中增塑剂或油的T_{max}和其蒸馏沸程温度有线性关系，所以可以根据T_{max}确定所用增塑剂的品种。

3. 胶料中炭黑的分析

热分析法测定胶料中炭黑包括定性和定量二个方面。进行定量测定的基本原理是把空气或氧引入经550～500℃氮气氛下热裂解的样品，使之进一步氧化燃烧，燃烧前后的失重可认

为是胶料中原始炭黑的量。通常测定值要比理论值偏高2.9～6.5%，与管式炉法测定硫化胶中炭黑含量的情况类似，这是由于橡胶在550℃热裂解时总有少量碳化残渣留下，在氧化燃烧时和炭黑一块被氧化，使结果偏高。校正的办法有二，一是测定纯胶样品在相同试验条件下的炭化残渣量进行扣除。另一办法是分步裂解、氧化，从实验上扣除碳化残渣的影响。如测定丁腈橡胶中炭黑的含量，实验时把在氮气下550℃裂解得到残渣先冷至300℃，然后再通入空气并以10℃/min速率再次升温，由丁腈橡胶所生成碳化作用残渣在450℃氧化，而炭黑的氧化作用要在525℃下才发生，这有可能把橡胶碳化残渣与炭黑氧化燃烧失重区别开来。

用热分析法进行炭黑定性分析已有不少报道，其主要根据是炭黑的比表面积大小直接和炭黑的氧化速率有关，从原料炭黑和硫化胶热裂解回收炭黑各项物理性能看它们的比表面积有微小差别，但其吸油值却无有规律的变化，因而在热重分析中炭黑氧化速率可以反映出胶料中原始炭黑的比表面积。在研究诸如MPC、HAF、FEF、SRF和FT等在丁基橡胶中热重谱图，发现在炭黑失重15%时的温度和炭黑的表面积存在线性函数关系。也有的使用炭黑失重的20%、50%或失重结束时温度进行炭黑定性鉴别。进一步研究发现炭黑失重到一定程度的温度不仅和炭黑比表面积有关，还和胶料混炼工艺、促进剂类型、样品溶剂萃取与否、硫黄用量以及炭黑制造工艺和结构等因素有关，这影响了它的应用。

（三）热机械分析的应用

1. 玻璃化温度的测定

TMA法已成功地用于确定聚合物体系的各种性能，包括橡胶的硫化状态、收缩、弹性和玻璃化温度等。图2-4-9是氯丁橡胶的TMA曲线，从膨胀和针入度数据可以评定氯丁橡胶的膨胀系数和玻璃化温度。值得指出的是微分热机械分析DTMA对微小转变和松弛以及考虑具弥散转化区域的聚合物体系具有更高的灵敏度，易于得到可重现的结果。通常文献报道的T_g是从TMA曲线外推求得的T_{go}，而T_{gd}是直接从DTMA曲线中相应于尺寸随温度变化最大速率的温度。由此法求得T_g与DSC测得结果十分相近，表2-4-8列出用TMA和DSC在不同加热速率下测得的T_{go}。

表 2-4-8 由TMA和DSC确定的各种常用橡胶玻璃化温度①

	TMA（针入法）荷重5g			DSC			TMA（针入法）荷重5g			DSC	
升温速率，℃/min	2	5	10	5	10	升温速率，℃/min	2	5	10	5	10
IR(Vistanex L-100)	−62	−60	−60	−69	−69	SBR-1500	−51	−48	−43	−54	−54
IR(Vistanex L-80)	−69	−67	−58	−69	−68	CR-W	−41	−39	−38	−42	−40
IIR(EB-268)	−68	−65	−66	−69	−68	EPM(Vistalon404)	−61	−60	−60	−64	−64
NR（白皱片）	−65	−64	−64	−67	−66						

① 除DSC 5℃/min升温速率外，其余数据均为二次测定值的平均值。

TMA/DTMA法同样可用于研究增塑剂或油对橡胶玻璃化温度的影响。研究增塑剂用量对丁腈橡胶玻璃化温度的影响发现每增加10份苯二酸酯类增塑剂，其T_g降低约3～4℃，这种变化虽很小，但远在TMA测定灵敏度（±2）范围之内。

DTMA和拉伸测量对评价聚合物共混程度是一种灵敏技术。在共混物体系中，由于共混程度不一，往往有几个玻璃化温度，有时用其它方法检测不出来，但用TMA却可以重现地

测定它们玻璃化温度的微小变化。

2. 其它方面的应用

关于TMA的其它几种应用如弹性/蠕变恢复测量、模型收缩、橡胶热膨胀系数的测定等已见于文献，但具体数据却不多见。在研究TMA弹性恢复与模型膨胀数据发现二者有很好的相关性，因而有可能用TMA确定不同分子量级分丁基橡胶的流动特性，从而快速测定橡胶分子量。

另一个TMA的应用是确定聚合物的膨胀特性，所测得的橡胶膨胀数据重现性相当好。使用TMA还可以确定天然橡胶在压缩状态下内能的分布，首先测定2mm厚的天然橡胶样品在升温速率为5℃/min下确定自由膨胀和加负荷下热膨胀系数，然后在一系列恒定温度下测定压缩数据，所得内能分布计算值与其它方法所得值吻合得很好。

总的说来，TMA的应用至今仍不够广泛，一旦TMA技术能解决其简化和快速问题，它的实际应用定会得到进一步发展。

第三节　核磁共振波谱法[4,7,8]

一、基本原理

紫外-可见光吸收光谱来源于分子内电子能级间的跃迁，红外吸收光谱来源于分子振动-转动能级间的跃迁。而核磁共振波谱则是来源于原子核能级间的跃迁。在有强磁场存在时，某些元素的原子核由其本身所具有的磁性质决定可发生能级裂分；当吸收的辐射能量与核能级差相等时，就发生能级跃迁，辐射能量就被吸收，从而产生核磁共振（Nuclear Magnetic Rezonance缩写为NMR）信号。

元素的原子核是带电荷的粒子，和原子外层电子一样也有自旋现象。电荷的旋转会产生磁场，因而具有磁偶极矩，简称磁矩。实验证明，原子核的自旋量子数 I 与原子核的质子数和中子数有关，可以分为以下三类：

（1）当质量数和原子序数都为偶数（质子数为偶数，中子数也为偶数）时，$I=0$即没有自旋现象。如C^{12}、O^{16}等；

（2）当质量数为奇数（质子数为奇数，中子数是偶数或质子数为偶数，中子数为奇数）时，I为半整数，$\frac{1}{2}$，$\frac{3}{2}$……，如H^1，C^{13}等；

（3）当质量数为偶数而原子序数为奇数（质子数是奇数，中子数也为奇数）时，I为正整数，1，2……。如N^7、H^2等。

自旋$I=0$的原子核不产生磁矩，这类核不发生核磁共振，按照量子力学原理，原子核自旋是量子化的，其量子数I在外磁场作用下，自旋角动量有$2I+1$种取向，也就是说有$2I+1$个能级。当外来辐射的频率为ν的电磁波能量正好和两个核能级差ΔE相同时，低能级的核就会吸收电磁波跃迁到高能级，从而发生核磁共振吸收。相邻能级的能量差ΔE可用式（2-4-8）表示：

$$\Delta E=h\nu=\frac{h}{2\pi}\gamma H_0 \qquad (2\text{-}4\text{-}8)$$

式中　ΔE——能量差；

h——普郎克常数；

ν——共振频率；

γ——原子核磁旋比；

H_0——外加磁场强度。

关于核磁共振除了上述的量子力学解释外，还常采用经典的理论，当把原子核放入一磁场H_0中，由于核磁矩（即自旋轴）与外磁场方向成一定角度，自旋的核就受到一个力矩，在此力矩的作用下，磁矩就绕外磁场H_0作圆锥型转动。如图2-4-15所示。

图 2-4-15 原子核 $I=1/2$的拉摩尔进动

有磁矩的原子核在磁场中一方面自旋，一方面取一定的角度绕磁场转动，这种现象称为拉摩尔进动。不同的原子核有不同的进动频率。根据经典力学，拉摩尔进动频率ω由外加磁场的大小决定，可用式（2-4-9）表示：

$$\omega=\nu H_0 \tag{2-4-9}$$

式中 ω——拉摩尔进动频率；

γ——磁旋比；

H_0——外加磁场强度。

因为 $$\omega=2\pi\nu$$

所以 $$\nu=H_0\frac{\gamma}{2\pi}$$

与量子力学所得关系完全相同。

如果在一个体系中提供一能量，当其射频频率等于核的拉摩尔进动频率时，能量即由射频给予核磁子，处于低能级状态的核就可跃迁到高能级状态。这种跃迁是由原子核从射频场吸收能量而产生的。两能态之间跃迁现象就是核磁共振。所产生的共振现象引起的电不平衡，可由电子系统检测。由此得到的核磁共振谱是研究物质化学结构和反应过程的有力工具。

在大多数有机化合物中均含有碳、氢、氧三种元素，C^{12}与O^{16}核自旋$I=0$，不会发生核磁共振，因此通常所指的核磁共振波谱是指H^1的核磁共振波谱。当有机化合物中H的配布情况清楚后，该化合物的结构往往也就清楚了。而在核磁共振波谱图上化合物中各不同化学环境的氢核其吸收峰的位置是不同的，同时每类氢核的数目又与谱图中吸收峰面积成正比，因此就较容易地对该化合物中各氢核配布情况一目了然了。

二、核磁共振波谱仪

核磁共振波谱仪主要由磁铁、探头、谱仪三大部分组成。利用磁铁产生一个恒定的磁

场；探头放置在磁极间，用来检测核磁共振信号；谱仪内装有射频发生器和信号放大显示装置。其简单示意图如图2-4-16。

图 2-4-16 核磁共振波谱仪示意图

如果将试样放在两磁铁之间，并接受射频场的作用，在适当的射频频率和磁场强度时，就会吸收射频能量而产生感应信号，由接受线圈接受，后将信号经一系列放大、检波，最后谱图可显示在示波器或记录仪上。为得到核磁共振谱，可以用改变辐射电磁频率或改变磁场强度，但多采用后者较好。

富里哀变换核磁共振仪，是70年代开始出现的新型仪器，它是在一般高分辨核磁共振仪上加一个富里哀变换器，利用一个强而短的射频脉冲照在被测样品上，样品中产生的自由感应衰减信号是全部吸收频率的复杂组合，通过电子计算机把该信号用富里哀变换技术转换成普通的吸收图谱，脉冲富里哀变换仪每发射一次脉冲即相当于连续波的一次测量，因而大大缩短了每次测量时间，便于作多次累加，从而提高了核磁共振波谱仪的灵敏度，缩短试验时间，并且还使得核磁共振技术测定的核由H^1扩展到C^{13}、N^{15}等，使得核磁共振方法得到广泛应用。

核磁共振波谱揭示了分子的化学位移和超精细结构。

化学位移的产生是由于核外电子层对核的磁性有屏蔽效应，核周围电子云密度越大则对核屏蔽作用越强，而与氢核相连的原子或基团的电负性的强弱直接影响电子云密度的大小。因此对不同化学结构的原子核，外磁场的影响是不同的，共振频率的位置也不同，这种由于各种氢核所处的化学环境不同，而引起共振频率的位移现象称为化学位移。因此说化学位移是确定分子结构的一个重要信息。并以此来用于化合物中基团的鉴定。处在同一类基团中的氢核其化学位移相似，因而其共振峰在相同的范围内出现，也就是说各种基团的化学位移具有一定的特征。例如：$-CH_3$氢核的化学位移一般在0.8～1.5ppm，羧基在9～13ppm。自50年代末高分辨核磁共振仪问世以来已测定了大量化合物的质子（氢核）化学位移数值，从而建立了分子结构与化学位移的经验关系。图2-4-17为乙醇的核磁共振谱，其中三个吸收峰对应于分子中三类不同的氢，由于氧的电负性大，OH上氢核受电子屏蔽较小，所以其峰处在低场位置，各峰面积大小与各类氢原子数目成正比，在图2-4-17中各峰面积比为1:2:3，因而分别为OH，CH_2，CH_3。化学位移的表示方法可采用磁场单位高斯，也可用频率单位周/秒表示，但由于化学位移是很小的数值，且与磁场强度有关，因此常采用被测物质和标准物质的磁场强度或频率变化的相对值作为化学位移的数值，用符号δ表示，单位ppm。

$$\delta = \frac{\nu_{样} - \nu_{标}}{\nu_{标}} \times 10^6 = \frac{H_{样} - H_{标}}{H_{标}} \times 10^6 \qquad (2\text{-}4\text{-}10)$$

一般常用 $(CH_3)_4Si$（简称TMS）作标准。它只有一个峰，而且具有屏蔽作用高，化学惰性和磁各相同性等优点。以它的 δ 值为零，一般化合物的共振峰都出现在它右边，所以 δ 值带有负号，但有时文献上将负号省去，为避免正负号混乱，还可采用 τ 值来表示，如式(2-4-11)。

$$\tau = 10.000 + \delta \qquad (2\text{-}4\text{-}11)$$

上式中的 δ 为负值，τ 值大表示氢核受的屏蔽作用强。一般氢核的化学位移变化范围在10 ppm以内。

当使用高分辨核磁共振仪时，实际上得到乙醇的核磁共振谱为三组多重峰，如图2-4-18所示。出现这种精细结构的原因是由于分子中相邻氢核自旋偶合造成的，此种现象称为自旋分裂。质子有自旋，相当于一个小磁铁，可产生局部磁场，在外磁场中，氢核有两种取向与外磁场同向的起加强作用，而与外磁场反向的起减弱外场的作用。在乙醇分子中 $-CH_2-$ 上的两个质子在外加磁场中的自旋取向可以有 +1，0，-1三种组合，而 $-CH_3$ 的三个质子可以有 $\left(+1\frac{1}{2}\right)$，$\left(+\frac{1}{2}\right)$，$\left(-\frac{1}{2}\right)$ 及 $\left(-1\frac{1}{2}\right)$ 四种组合，因此 $-CH_3$ 的质子除受到外加磁场影响外，还受到其相邻的 $-CH_2-$ 质子三种不同自转取向的影响，由于这种自旋的相互作用，$-CH_3$ 的质子就可能有三种不同的局部磁场，因此使原来的甲基单峰分裂成三重峰。同理，$-CH_2-$ 的质子受其相邻 $-CH_3$ 质子四种不同自旋取向的作用，就产生了四重峰。因此，在分析核磁共振波谱时，应注意以下几点：①通过谱图中化学位移，可以了解化合物中氢核或其它磁性核的化学环境；②谱图中信号的强度，即峰面积反映了不同化学环境氢原子的数目；③谱图中单峰的分裂花样即谱图中各组峰分裂的数目，反映出邻近氢原子的数目；④谱图中各峰分裂的大小与相互作用的氢原子间几何构型有关。

图 2-4-17 乙醇低分辨质子共振谱

图 2-4-18 乙醇高分辨率质子共振谱

三、在橡胶工业中的应用

核磁共振波谱法在橡胶科学中的应用从50年代已经开始，近30年来有很大的发展。在橡胶分子结构、硫化反应，氧化反应以及填料的补强等方面已进行广泛的研究。下面简介核磁共振波谱法在橡胶研究中的应用实例。

（一）研究橡胶微观结构及鉴定硫化胶胶型

对顺丁橡胶顺反结构分析，乙丙橡胶第三单体烯烃的分析，并用硫化胶的分析，天然橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶并用胶料的分析，见图2-4-19和图2-4-20。

图 2-4-19 丁苯橡胶、顺丁橡胶并用共振谱

图 2-4-20 天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶三胶并用共振谱

实验时，先将待分析的胶料中加入六氯丁二烯，加热至160℃使之完全溶解（一般需约2小时），滤去炭黑后再进行核磁共振测定。对得到谱图进行分析。由于橡胶分子中各不同化学环境的质子都具有一定的特征共振峰，这可以从已知表中查出，如表2-4-9所示。根据测定得到的核磁共振谱图上出现各峰位置与上表进行分析即可得到橡胶分子结构。同时也可鉴定出橡胶的并用比例。

表 2-4-9 几种聚合物分子结构与NMR谱关系

聚合物种类	聚苯乙烯	顺式及反式-1,4-聚丁二烯	1,2-聚丁二烯	顺式-1,4-聚异戊二烯
分子结构				

（二）研究橡胶硫化和补强机理

未硫化的天然橡胶，丁苯橡胶在室温时的质子共振线宽为0.19×10^{-4}T（0.19Gs），和参比物水的线宽一样，因此可以认为聚合物分子中存在着“自由”旋转。而橡胶硫化后其质子共振线宽的影响如表2-4-10所示，可以认为，橡胶硫化后形成交联，抑制“自由”旋转，所以

表 2-4-10 硫化对橡胶质子共振线宽的影响 单位：10^{-4}T

试样	未硫化	硫化	填充炭黑		试样	未硫化	硫化	填充炭黑	
			30%	50%				30%	50%
天然橡胶	≤0.19	0.19	≤0.19		丁腈橡胶	0.38	0.51	0.57	
丁苯橡胶	0.19	0.27	0.57	0.67	丁基橡胶	0.38	0.42	0.91	

引起谱线加宽，有人提出，由于硫化对天然橡胶共振谱中线宽的增加比丁苯橡胶为小。因而认为硫化时在天然橡胶内形成的交联键接近于物理交联，而在合成橡胶中为化学交联。有人

曾利用核磁共振法研究橡胶的硫化机理，发现硫化影响甲基重新取向，要比链段运动大，为此，他们支持前人提出的关于硫化的初级过程不是形成交联，而是形成环状结构的推论，因为若交联是硫化的主要过程，则硫化应主要减少链段运动的自由度。

在橡胶中填加炭黑使谱线宽略微增加，见表2-4-10，天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的试验结果表明，加入炭黑并没有使谱线明显变宽，而只是讯号强度有些降低。以此得出结论，在橡胶分子和炭黑间只形成很弱的物理键，至于讯号强度减弱，认为是由于单位体积内质子数减少了的原因。

（三）研究橡胶多相体系

橡胶是由高分子化合物、低分子化合物以及各种填料组成的多相体系，而且使用硫黄等进行硫化，以至使橡胶形成复杂的高次结构。要了解这种多相结构的性质，必须摆脱以前那种仅仅从分子坐标分析直接导入整体状态的结论的方法，而应从构成多相体系的各种因素综合考虑。这些因素大体可以分为两类，一类是量的因素（构成要素的种类、数量、大小、状态），另一类是相的因素（构成要素的形态、分布状态、偶合作用和界面的结合）。用电子显微镜、X-射线衍射、光散射法等能得到关于相结构数据。用核磁共振波谱法可以获得关于量的数据。尤其是脉冲富里哀变换核磁共振仪的发展，加速了这方面的研究。用核磁共振波谱法研究胶料多相结构主要包括下列五个方面：

（1）研究橡胶的松弛现象和机理；

（2）研究橡胶与填料的相溶性；

（3）研究促进剂作用机理；

（4）研究加填料的硫化结构（如结合胶机理，硫化对橡胶主链运动的影响，加填料的硫化结构、多相结构等）；

（5）研究某些现象（如橡胶拉伸结晶的损坏，橡胶疲劳老化结构的变化等）。

核磁共振波谱法是研究橡胶微观结构的有力工具。但由于橡胶体系十分复杂，必须把核磁共振波谱与其它有关方法数据一起进行综合分析，才能得到正确结论。

主要参考文献

〔1〕 Klug, H. P. and Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., 1974.

〔2〕 Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley and Sons, Inc., 1969.

〔3〕 Masao Kakudo, "X-ray Diffraction by Polymers," Kodansha LTD, Elsevier Publishing Company, 1972.

〔4〕 游效曾，《结构分析导论》，科学出版社，1980年。

〔5〕 Edth A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press Inc. 1981.

〔6〕 Brazier, D. W., Rubb. Chem. Tech., 53, 437～511(1980).

〔7〕 清华大学分析化学教研室编，《现代仪器分析》(上)，清华大学出版社，1983年。

〔8〕 Wake, W. C., Tidd, B. K., and Loadman, M. J. R., "Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers", Third edtion, Applied Science Publishers, 1983.

第三篇　物理性能试验

第一章　硫化橡胶试验的试样制备

第一节　生胶试样制备

一、取　　样

标有相同等级和批号的一组成包橡胶，称为批。从批中选出能代表该批的一组成包橡胶，称为样品或样本。从样本成包橡胶中取出能代表该包橡胶的橡胶，称为份样。

根据ISO1795[1]，从批中随机选择样本包数有如下规定

一批成包橡胶的数量，包	样品成包橡胶的抽取数量，包
少于40	4
40～100	7
100以上	10

对组成样品的每个成包都要进行试验，分别提出报告，这个规则用于对生胶质量仲裁之用，对于生产质量控制没有约束。

从样品成包橡胶中选取份样时，要用不带润滑剂的刀切割，对胶块或橡胶而言，切割方向垂直于胶块量大的表面，而对其它形状的橡胶而言，切割方向则垂直于胶块表面。外包皮、聚乙烯包皮、包胶涂层或其它表面覆盖层，都必须从份样上除去。取下的份样如果不立即进行试验，在试验前应一直把它放在体积不大于份样体积1倍的密闭容器内，或者包在两层铝箔中。

二、生胶试样的制备

（一）天然橡胶试样的制备

根据ISO1796[2]称取样品准确到0.1 g，然后辊距固定在1.3±0.15mm、辊温保持在70±5℃下的开炼机上过辊10次，使样品均匀。橡胶在过辊后打成卷，将橡胶中掉出的任何固体物体放回橡胶中。第10次过辊前，把辊距调到用于下次通过时要求的距离，第10次通过后不再将橡胶打卷。并再次称重，准确到0.1 g。用两次称量差计算挥发物的含量。

天然橡胶的物理和化学试验以及门尼粘度和硫化特性试验可参照ISO1796进行。

（二）合成橡胶试样的制备

根据ISO1796，各类试验的试样制备方法如下。

1．化学试验试样的制备

从样本包中割取600～1500 g橡胶，若橡胶为碎块或粉料时，则任意取600～1500 g，称为份样。从份样中取250±5 g试样，用热辊法测定挥发分，若某些胶种用热辊法或辊筒烘箱法粘辊，取出有代表性的试样，直接采用烘箱法测定挥发分。化学试验的试样从测定过挥发分的试样中剪取。

2. 门尼粘度计测定粘度的试样

（1）丁基橡胶　直接从份样中割取一块无气泡的橡胶，剪切成厚约6mm、直径50mm的4个试样，直接进行粘度试验。

（2）其它合成橡胶　从份样中割取250±5g试样，将试样通过开炼机10次。丁腈橡胶的辊距为1.0±0.1mm；氯丁橡胶的辊距为0.4±0.05mm；其它合成橡胶的辊距为1.4±0.1mm。辊温：顺丁橡胶和乙丙橡胶为35±5℃；氯丁橡胶为20±5℃；其它合成橡胶为50±5℃。

3. 硫化特性试验的试样

进行硫化特性试验的试样，按照胶种配方需要量直接从份样中取出。按胶种规定的标准混炼程序进行混炼后，取样进行试验。

第二节　硫化橡胶试验的试样制备

为了研究配方、检查原材料的质量、考核和提高产品的质量、控制生产工艺等的需要，制备硫化橡胶试样，进行各种物理性能试验。

硫化橡胶试验的试样是通过配料、混炼、硫化等工艺过程制备而成的。

本节主要参考GB6038[3]、ISO2393[4]和ASTM D3182[5]。

一、配　　料

配料是按照配方设计的需要，将各种原材料，包括生胶和各种配合剂进行称量，以供给混炼工序。为了使混炼工艺易于进行，使配合剂均匀地分散于橡胶里，需要对生胶和某些原材料进行加工。生胶的塑炼参照第一节中“生胶试样制备”条件进行。各种配合剂都要进行分析检验，符合国家标准的规定。对于树脂等高熔点固体块状配合剂，进行粉碎过筛。容易吸潮的配合剂要进行干燥处理。炭黑在称量前，将它放置在堆积深度不超过10mm，尺寸适当的敞开容器中，在温度为100^{+10}_{0}℃的烘箱里加热2小时，炭黑经过上述处理后，贮存在防潮的密闭容器里。为了便于复试，缩短领料时间，减少影响因素，各种原材料应有一定的贮备量，贮存的容器上应有明显的标签，写明配合剂的名称、贮存的最早时间。在规定的条件下妥善保管。原材料批次变更时，还要及时分析检验，合格的方可按原条件使用。如有规格变化，工艺上应相应变更工艺条件。

根据ISO2393，配料时橡胶和炭黑称量精确到0.1g，硫黄和促进剂精确到0.02g，氧化锌和硬脂酸精确到0.1g，其它组分称量的精确度为±10%。而GB6038为促进剂的称量精确到0.02g，硫黄、氧化锌和硬脂酸的称量精确到0.1g，其它组分称量的精确度为±0.01g，其余同上。故应该置备有200g、1000g的天平和2kg、10kg的台秤。为了保证称量的准确，规定每台天平和台秤量大称量范围不超过其满标值的70%。同一个配方中各个配合剂的称量如未超出此项规定范围，应尽量在同一个衡器上称量。天平、台秤必须定期校正。

配料时首先按配方核对基本配合量与实用配合量的比例计算有无差错，其总量是否正确。基本配方以生胶或生胶加代用品（如充油丁苯橡胶中的油）的量为100份，其它各种配合剂以相对的份数来表示。各主要胶种的基础配方可参考表3-1-4中各胶种所对应的标准。

根据试验项目里规定的试样数，模具的容积、胶料的密度以及流胶量（5～10%），可以用式（3-1-1）求出试验胶料的总质量。

$$Q = V \cdot r \cdot n \times (1.05 \sim 1.10) \qquad (3\text{-}1\text{-}1)$$

式中　Q——胶料总质量，g；

V——模型容量，cm^3；

r——胶料密度，g/cm^3（它的数值是配方中各个成分密度乘以该成分在配方中的百分率之和）；

n——试样数目；

1.05～1.10——流胶量系数。

为了保证良好地充模，实际填入模具的胶料量应比计算的总质量增加5～10%，才能使胶料在模型中得到足够的压力，防止试样内部产生气泡，影响试验数据的准确性。

一般情况下，对于试验室用开炼机，标准混炼批次的克容量应是基本配方胶料质量的4倍。但还要考虑炼胶机的容量。橡胶实用配方以生产中采用炼胶机的容量来规定配方的总质量，然后按基本配方的相对份数来计算生胶和配合剂的质量。

炼胶的容量不应超过选定炼胶机的最大容量，实验室标准开炼机最大容量为3.29 L，约为3kg。于是在决定批次时，对天然橡胶最低不低于200 g，最高不超过1200 g；合成橡胶最低不低于200 g，最高不得超过800 g。

密炼机标准批量，以g计，应等于普通开炼机容量（cm^3）乘以胶料的密度。

二、混　　炼

混炼就是在机械作用下，使各种配合剂均匀地分散到生胶里的工艺过程。因为各种配合剂分散的均匀程度对硫化胶的物理性能影响很大，因此在混炼过程中，必须严格掌握工艺的操作要点。同时根据配方中配合剂性能及数量的不同，以一定的辊距和适宜的辊温、混炼的时间、挡板间距及加料顺序等进行混炼，以得到物理性能均一和良好的胶料。

（一）设备

目前，一般试验室混炼所使用的设备大致可分为两种：开炼机和密炼机。

1．开炼机

开炼机主要工作部件为前后并列的两个空心辊筒。辊筒表面具有较高的硬度和一定的光洁度。辊筒里面可通入冷却水或蒸汽，以调节温度。前辊通过手动可以水平移动，以调节辊距。GB6038规定：调准范围为0.2～0.3mm。辊距调准在0.2～0.5mm范围内，允许公差为0.05mm。由1至3mm范围内其允许公差是±0.10mm。测定辊距的方法，准备宽约10±3 mm，长度至少是50mm，厚度比被测定辊距厚0.25～0.50mm的铅条两块，其成分以纯铅为最好。同时准备门尼粘度（ML1+4，100℃）为50以上，尺寸大约为75×75×6.5mm的混炼胶料一块。调节辊温为炼胶所要求的温度，一般为55±5℃的条件下，将胶料从辊筒中间部，两条铅条在辊筒的两端，距挡板约25mm处垂直加入。用百分表测量从辊筒间通过的铅条的厚度，即为辊距。辊距应定期进行测量，通常3～6个月测量一次，并在测定后检查和修正刻度盘上的数值。

GB6038规定试验室标准开放式炼胶辊筒外径为155±5mm，该机应装备有能调整距离至280mm的导向装置（挡板），以便在辊筒间隙之上保持橡胶。这样可用调节挡板之间距离的方法适应小容量的胶料。炼胶机通过机械结构使前后辊筒有不同的转速，称为速比，标准试验室炼胶机慢辊与快辊的标准速比是1.0:1.4。慢辊（前辊筒）转速为24±1r/min，试验室开炼机规格见表3-1-1。若采用其它速比的炼胶机，为了取得可以比较的结果，需要改变混炼程序。目前最新式的开炼机采用无级变速装置，可以任意调节前后辊筒的速比。

表 3-1-1 试验室开炼机标准规格

规格＼标准	GB 6038	ISO 2393	ASTM D3182	规格＼标准	GB 6038	ISO 2393	ASTM D3182
辊筒直径，mm	155±5	150±5	150～155	挡板距离，mm	280	250～280	250～280
慢辊转数，r/min	24±1	24±1	24±0.5	速比	1:1.4	1:1.4	1:1.4

使用饱和蒸汽或冷却水调节辊筒温度，标准规定炼胶温度控制在规定温度±5℃的范围内。

2．密炼机

密炼机的主要工作部分为混炼室，混炼室内有不等速相对回转的两个转子。转子是空心的，可以通蒸汽或冷水以调节温度，同时密炼室也做成夹套型，以进行调温。转子表面有特殊的突棱，以增加对胶料的捏炼作用，提高混炼效率。上面有可以上下移动的上顶栓，提起时便于投料，压下时起到密闭密炼室的作用。

GB 6038中尚未列入试验室密炼机，ASTM D3182中采用两种试验室密炼机，一种为标准试验室密炼机，一种是标准试验室微型炼胶机。ISO2393的修订草案征求意见稿中，已选用试验室用密炼机，由于生产中密炼机转子的多样化，试验室用密炼机也采用了啮合型和非啮合型两种转子的密炼机。试验室标准密炼机非啮合型有两种，啮合型一种；微型密炼机仅非啮合型一种，详见表3-1-2和表3-1-3所示。

表 3-1-2 试验室用密炼机规格

规格＼标准	ISO 2393, 2/DP①			ASTM D3182
	非啮合型		啮合型	
	A_1	A_2	B	
混炼容量，L	1.17±0.04	2.0	1.0	1.17±0.04
慢速转子速度(快速)，r/min	(慢速)77±10 (快速)110±10	48±10 —	55	77
转子速比	1.125:1	1.2:1	1:1	1.125:1
转子真端与密闭室距离，mm	(新) 2.38±1.18 (旧) 3.7	4.0±1.0 —	$2.5^{+0.08}_{-0.05}$ 5.0	$2.4^{+0.8}_{-0.3}$
上顶栓压力，MPa	0.24～0.35	—	0.3	1.27±0.06kN
转子镀铬层厚度，mm	—	—	—	0.20±0.02
功率(快速转子)，kW/(r/min)	0.13	—	0.227	—

注：填充系数为75%，密闭室内有效容量为0.085±0.001L。

① ISO 2393, 2/DP为ISO 2393-1973(E)修改草案征求意见稿(1986)。

表 3-1-3 微型密炼机规格

规格＼标准	ISO 2393, 2/DP	ASTM D3182	规格＼标准	ISO 2393, 2/DP	ASTM D3182
转子类型	非啮合型	—	转子转速，r/min	快转子60^{+3}_{-0}	60^{+3}_{-0}
混炼胶容量①，L	0.064±0.001	0.064±0.001	转子速比	1.5:1	1.5:1

① 填充系数为75%，密闭室内有效容量为0.085±0.001L。

表 3-1-4 主要橡胶在开炼机上混炼时的辊温

胶种 \ 辊温	辊温，℃								
	ISO2322[6]	ISO1658[9]	ISO2302[11]	ISO2303[13]	ISO2475[15]	ISO2476[17]	ISO4097[20]	ISO4658[22]	—
	ASTM D3185[7] D3186[8]	ASTM D3184[10]	ASTM D3188[12]	ASTM D3403[14]	ASTM D3190[16]	ASTM D3189[18] D3484[19]	ASTM D3568[21]	ASTM D3187[23] D3848[24]	ASTM D3958[25]
丁苯橡胶（乳液、溶剂法）	50±5	—	—	—	—	—	—	—	—
	50±5	—	—	—	—	—	—	—	—
天然橡胶	—	70±5	—	—	—	—	—	—	—
	—	70±5	—	—	—	—	—	—	—
丁基橡胶	—	—	45±5	—	—	—	—	—	—
	—	—	50±5	—	—	—	—	—	—
聚异戊二烯橡胶	—	—	—	70±5	—	—	—	—	—
	—	—	—	70±5	—	—	—	—	—
氯丁橡胶	—	—	—	—	50±5	—	—	—	—
	—	—	—	—	50±5	—	—	—	—
顺丁橡胶（包括油充注）	—	—	—	—	—	35±5	—	—	—
	—	—	—	—	—	40±5	—	—	—
乙丙橡胶	—	—	—	—	—	—	35±5	—	—
	—	—	—	—	—	—	23±5	—	—
丁腈橡胶	—	—	—	—	—	—	—	50±5	—
	—	—	—	—	—	—	—	50±5	—
卤化丁基橡胶	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	40±5

注：在美国材料试验学会标准中，除采用开炼机外，还采用小型密炼机和微型密炼机。小型密炼机只在顺丁橡胶、乙丙橡胶和聚异戊二烯橡胶中应用，炼胶温度多采用同类橡胶配方的排胶温度，如顺丁橡胶和聚异戊二烯橡胶为170℃；乙丙橡胶为150℃。而微型密炼机大多胶种都采用，温度皆为60±3℃。

目前密炼机采用翻斗出料的方式，比较容易出料。

密炼机机械化程度高，劳动强度小，混炼时间短，生产效率高，减少粉剂飞扬。但由于热量排除困难，混炼时温度较高，不能在密炼机里加入硫化剂和临界温度较低的促进剂。一种配方混炼结束后，清洗比较困难。

（二）混炼程序

开炼机的混炼是在一定的工艺条件下，在炼胶机上先将橡胶压软，使之均匀地包住辊筒，按一定的加料顺序，使配合剂在剪切力的作用下相互混合，以得到均匀的混炼胶料。

加料顺序对混炼操作和胶料质量有很大影响。不同的胶料，根据所用原料的特点，采用一定的加料顺序。通常加料顺序为：生胶（或塑炼胶）⟶硬脂酸和液体软化剂⟶小料（促进剂、活化剂、防老剂等）⟶补强剂、填充剂⟶硫黄（硫化剂）。各主要胶种的具体混炼操作方法，可参考表3-1-4中各胶种的标准。

混炼时一般使胶料包在前辊上。在混炼过程中，辊筒温度始终保持在规定温度的±5℃范围内。经常用表面测温计测量辊筒表面中间部位的温度。在测量炼胶过程中的表面温度时，可以把胶料迅速地从炼胶机上移开，使用精度为±1℃的表面测温计进行测量。

表3-1-4中所列为几种主要橡胶在混炼时所采用的辊温。

辊距的调节是根据容量及胶种确定，在标准试验室炼胶机上，辊距与容量的关系可参考表3-1-5。如果天然橡胶与合成橡胶并用，比例相等时，并用的总量可按天然橡胶的容量和辊距。如果合成橡胶量大于天然橡胶时，总容量应按合成橡胶的容量和辊距。小容量混炼，在不调节混炼周期和辊距的情况下，用减小挡板之间距离的方法。如不调节挡板之间距离，则必须调节辊距及混炼周期。调节原则是，混炼时在两辊之间必须保持适量的堆积胶。

表 3-1-5 炼胶时容量与辊距

容量,g	辊距,mm		容量,g	辊距,mm	
	天然橡胶	合成橡胶		天然橡胶	合成橡胶
300	1.4±0.2	1.1±0.2	1000	3.7±0.2	—
500	2.2±0.2	1.7±0.2	1200	4.3±0.2	—
700	2.8±0.2	2.1±0.2			

切割翻炼时，按标准规定作3/4拉割，操作方法是由右向左，或由左向右割取包辊胶料宽度的3/4，然后将割胶刀停留在该处，直到积胶全部通过辊筒时，将割下的胶料推向辊筒左边或右边续入。如此往返拉割，左右拉割一次称一刀。操作时应从两边交替进行，连续作3/4拉割，两刀之间间隔时间允许20秒。

经破碎后的塑炼生胶，按胶料的容量调节辊距，进行热炼，并使胶料包在前辊(慢辊)上，按照规定的割刀次数进行切割翻炼，直到生胶表面光滑和积胶形成连续滚动时，方可加入配合剂进行混炼。天然橡胶和合成橡胶并用时，必须合炼均匀，含有再生胶的配方，应先把再生胶破碎，按照再生胶热炼工艺条件先进行热炼，薄通4次后，再与炼好的生胶掺合。当积胶和炼胶机表面上还有明显的游离粉末时，不应拉割胶料。应将散落在炼胶机盛料盘上的混合粉料仔细地收集起来，全部放在胶料里。加完一种或几种配合剂后，进行几次切割翻炼。全部加完配合剂后，将辊距调节到0.5mm，让胶料不包辊的条件下通过炼胶机，这种工艺俗称薄通。胶料薄通时，进行打卷或打成三角形胶包。

混炼结束后，胶料应进行称量，纯胶配方最大损耗为配方总量的0.3%，一般胶料为0.6%，炭黑及易飞扬填料的胶料为0.1%，超过此规定应报废。

最后，混炼胶料按照试样要求厚度下片，放置在平整、洁净、干燥的金属板上冷却至室温。然后在23±2℃条件下，停放22～24小时，并防止吸潮。胶料需要返炼时，应按返炼的辊距、辊温和返炼时间的要求进行。胶料下片厚度可参照表3-1-6进行，下片后应注明胶料名称或编号、压延方向和硫化条件。

表 3-1-6 普通胶种胶料下片厚度

试样名称	多次压缩变形①	哑铃形试样用试片	阿克隆磨耗	多次压缩生热	冲击弹性	高温强度和有效弹性	格拉西里磨耗	门尼粘度	邵坡尔磨耗
出片厚度 mm	2.0±0.5	2.4±0.2	3.5±0.2	4.5±0.2	4.5～7	6.5±0.2	6～7	8±2	3.5±0.2

① 用薄胶片卷成圆形胶棍。

三、硫　　化

橡胶硫化是在一定温度、时间和压强条件下，橡胶分子间进行交联的过程。橡胶经过硫化，性质起了本质的变化，长链状分子变成立体的网状结构的分子。原来的塑性消失，弹性增加，并提高了物理机械性能。硫化的好坏，对制品的质量影响很大，因此严格掌握硫化条件是十分重要的。

硫化时应使橡胶试样各部位都达到最适宜的硫化程度，橡胶硫化决定于硫化温度、时间和模腔内胶料所受到的压强。按照GB 6038规定，模具型腔面积上施加压强应不低于3.5MPa。

（一）设备

制备橡胶物理性能测定用试样的硫化设备是平板硫化机，它是由多层空心的加热板构成。最上层一块是固定的，其余各块可以上下移动，通过液压传递，可以压紧放在各层之间的模型。供给硫化时所需的压强。热源大多数用蒸汽加热，也可用电热加热。在各块平板之上，放置直尺水银温度计，指示硫化时的温度。

（二）硫化平板温度和校正方法

常用饱和蒸汽使平板达到所需要的硫化温度。一般硫化温度范围是130～160℃。操作人员以控制饱和蒸汽的压强来控制硫化温度。表3-1-7列出饱和蒸汽压强和温度的对照表。

表 3-1-7 饱和蒸汽压强和相对应的温度

表压强 kPa	近似温度 ℃	表压强 kPa	近似温度 ℃	表压强 kPa	近似温度 ℃	表压强 kPa	近似温度 ℃
0	100	20.69	134	33.95	147	45.50	156
3.43	109	22.04	136	34.42	148	46.88	157
6.86	115	23.44	138	35.89	149	48.25	158
10.40	121	24.81	139	37.26	150	51.68	160
13.83	125	26.18	140	38.68	151	55.11	162
15.20	127	27.56	141	40.01	152	58.64	164
16.57	129	28.92	143	41.38	153		
17.95	131	30.36	144	42.76	154		
19.32	133	31.68	145	44.13	155		

另一种是用电热加热的平板硫化机。没有用蒸汽加热，温度均匀性好，往往在电热源附近温度较高。因此在有条件时，尽量采用蒸汽加热的平板硫化机。

当使用蒸汽加热时，在蒸汽管道引出端安装疏水器，或装调节阀门，以保持在操作时蒸汽压强下蒸汽连续通过热板。如用硫化罐，将蒸汽口设置在略低于蒸汽室的位置，以保证良好地排除冷凝水。

平板硫化机平板温度的测定，测定时将热电偶排列在热绝缘橡胶板内，按多点矩形排列法；测温点的横、竖行与热板边缘的距离，应根据热板的大小均匀分布在平板上，测温点的数量最少为 9 点。引出导线应按长短不同，采用补偿的方法使热电偶的特性差降为最低。橡胶板的厚度为10～20mm，硬度（邵尔A）为65～70，面积应使与热板边缘各相距 50mm。可以开有放置热电偶的沟槽，也可用平板。平板对热电偶的布置更为灵活。有的在一块橡胶板两面布置热电偶，这样可测出上下热板之间的温度值，如图3-1-1，详细参见GB6038。

平板硫化机热板温度应是均匀的，各测点之间的误差不大于1℃。当各点温度与中心点的温度差超过规定时，应调整测温点的分布范围，从而测量出被测平板的温度均匀的范围，以合理使用。或者对热板的加热系统进行修理，使热板温度达到均匀一致，符合规定的误差值之内。

图 3-1-1 测定平板温度分布用的胶板

（三）硫化平板平行度的校正

平板平行度应在 0.25mm/m 之内。测量方法是，将软质材料隔板和铅条放置在热板之间，当热板加热达150℃时，用满压闭合平板，然后测量隔板各部位的厚度，或测量铅条两端厚度，计算平板的平行度。

（四）未硫化半成品胶料的准备

温炼后经过停放，检查胶料的厚度是否符合规定，如不符合则要进行返炼，按规定厚度进行下片。然后按照不同形状的试样要求进行裁片。各种形状试样的裁片方法如下。

1. 板状或条状试样

用裁片样板在胶料上按照胶料的压延方向划裁线痕，用剪刀裁片。裁下的胶料按其密度和模具的容积(胶料的体积应稍大于模具的容积，以保证硫化后的胶片不缺胶)计算其质量，用摆盘天平称量。按着压延方向在胶料边上贴好编号和硫化条件的标签，并注明压延方向。

2. 一般圆柱体试样

下片时胶料厚度为2mm以下的薄片，以试样高度为宽度（应稍高于试样的高度），按垂直于压延方向裁成胶条，将它卷成圆柱体。卷试样时，柱体中间要卷紧，不得有空隙。柱体直径要合乎装模的要求。按胶料不同密度和圆柱体的体积计算试料质量，用摆盘天平称量，掌握质量略高于计算值。在圆柱体顶端贴上编号及硫化条件的纸标签。

3. 圆形试样

将胶料裁成圆形胶片，按不同胶料密度和圆形试样的体积计算试料质量，用摆盘天平称

量，掌握质量略高于计算值。在圆形试样中央贴上编号及硫化条件的纸标签。

（五）模型

硫化橡胶物理试验试样的模型，应根据试验标准中所规定的试样尺寸、形状设计。材料用中碳钢镀铬或不锈钢。模腔表面应抛光，光洁度应达到7级以上。模具的盖板和底板的厚度不应少于10mm。

ISO 2393介绍下列模具的设计，供参考。

图3-1-2为固定式模腔。硫化约150×150×2mm的胶片，型腔距边缘 6mm，其深度为1.9～2mm。型腔四角处应加工出半径大于6mm的圆角。

图 3-1-2 固腔模具的设计（单位：mm）

注：放标志槽是任选的

图 3-1-3 薄板式试验胶片模具（单位：mm）

注：放标志槽是任选的

图3-1-3为可更换式试验胶板模具。它是用型框分隔成不同规格的胶板。将型框夹在两块表面光洁度符合要求的上下盖板之间。为了防止刮伤底板，盖板的光洁度要高，最好将型腔部分用铰链联接在底板上。

图3-1-4为用于制备环形试片的模型。模具应具有成型直径65mm，厚度4mm的圆孔。模型由盖板和相互铰接的型腔部分组成。铰链处置有椭圆孔，以便使模板平面平行于加压板表面。这样在填充圆胶片时，合模后可避免盖板歪扭。

型腔部分包括几组用以模压三个互联的圆胶片的圆柱形模腔。联接各组型腔的是用以识别各个胶料的10mm宽的凹槽。由于技术上的原因，凹槽深度小于圆柱形型腔。型腔中可以放入标记铅条，以便将记号直接模铸在试样上。

（六）硫化程序

硫化前先检查胶料编号及硫化条件，并将冷模型在硫化温度下预热20分钟。用插入模型中的温度计或热电偶测量温度，使模具温度达到硫化温度的±0.5℃，在此条件下保持20分钟。连续硫化时第二次起就可不必预热。

图 3-1-4 用于环状试片的圆胶片硫化模具
注：放标志槽是任选的

模腔表面在一般情况下不使用隔离剂，如需要用时只能采用与硫化橡胶不产生化学作用的残留式润滑剂。适用的隔离剂有硅油或中性皂液等。也可用适当材料的薄膜，例如0.1mm的非润滑铝箔，放在模腔中胶板的上下层两边，以避免由先前的硫化遗留在模腔上的材料的污染。衬以薄膜后，试样胶料的质量应作适当调整。

启开平板硫化机，取出经预热的模具。在尽可能短的时间内将试样胶料放入模具中。装模时模具避免接触冷金属板。操作要迅速，不要过度暴露在空气中而使模具冷却。装模时尽量使胶料充满模腔。

从硫化机加满压起，到开始泄压时止的时间作为硫化时间。硫化期间模具上的压强始终保持在3.5MPa以上。

平板一打开，立即将硫化胶片从模具中取出，放在室温或低于室温的水中冷却。然后在23±2℃条件下保存16小时，才进行试验。但保存时间最长不超过4周。如要进行快速测定，将取出的试片放在水中冷却10～15分钟，然后擦干试片即可进行试验。对于指定进行比较的试验，尽可能在相同停放的条件和间隔时间内进行。

表 3-1-10 停放时间对丁腈橡胶物理机械性能的影响

停放时间，h	1	2	3	4	5	6	7	8	24	77	120	140
拉伸强度，MPa	22.3	22.9	21.8	22.4	22.7	22.2	23.1	21.7	22.9	23.9	24.2	24.4
伸长率，%	238	229	220	228	237	225	217	214	227	221	220	206

表 3-1-11 停放时间对天然橡胶物理机械性能的影响

停放时间，h / 试验项目	炭黑天然橡胶		含炭黑15份		含炭黑30份		含炭黑45份	
	7	14	7	14	7	14	7	14
硬度（邵尔A）	29	30	41	42	51	51	51	51
100%定伸应力，MPa	0.48	0.50	0.90	0.97	1.48	1.85	1.70	1.70
200%定伸应力，MPa	0.85	1.00	2.09	1.91	3.33	4.31	4.30	4.92
300%定伸应力，MPa	1.23	1.47	3.65	4.37	7.40	8.59	8.28	9.53
400%定伸应力，MPa	1.67	2.04	5.23	7.35	11.76	14.21	14.21	15.68
500%定伸应力，MPa	2.96	4.03	10.78	14.11	18.52	20.38	20.68	22.05
600%定伸应力，MPa	6.16	9.23	18.80	23.32	25.38	27.63	27.44	29.20
拉伸强度，MPa	15.29	15.88	24.21	25.38	25.87	29.11	29.11	29.60
伸长率，%	730	672	660	640	673	633	633	607

第三节 试样的制备

橡胶物理试验中试样的制备对试验影响较大，按照ISO 4661和GB 527规定，试样可由模压的胶片或由成品上制备。

一、试样厚度

（一）模压试样的厚度

各项试验的试样厚度应按照有关试验方法规定，然而通用试样、模压试样的厚度有下列几种：1.0±0.1mm；2.0±0.2mm；4.0±0.2mm；6.3±0.2mm；12.5±0.5mm等。

（二）从制品上取样

由成品上所取样品大多数情况下不能符合标准要求，厚度需调整。当调整后的厚度达不到标准要求时，按调整后最大厚度进行试验，但不能与标准试片进行对比。

1. 成品试样厚度的调整

由成品上取样，当橡胶上粘有织物，应采用适当溶剂润湿表面逐渐分离的方法，所用溶剂不应引起橡胶膨胀。一般推荐采用低沸点的异辛烷。剥离应一点点逐渐进行，并夹紧分离点处的橡胶，避免在分离时橡胶受到过度拉伸。分离后橡胶表面要充分暴露在空气中，让溶剂自然挥发。为了使溶剂完全挥发，裁片和试验之前最好停放不少于16小时

2. 过厚试片的调整

过厚试片应切削到接近标准厚度，切割的装置如下。

（1）旋转刀片切割装置 此设备是以通用的切片机为基础。机器由一电动机传动的具有合适直径的圆盘刀片组成，并带有一个可移动的裁片台。将样品送到刀刃下，裁片台装配有慢进输机构，将橡胶向前送到裁切线，且能控制切片的厚度，用夹持装置压住橡胶，刀片要用水或中性肥皂液润滑。

（2）割片机　这种机器是以通用的切皮机为基础改进的，通用型号的机器可用来切割约50mm宽、12mm厚的细长条。调整装置用来改变裁切厚度，并备有将试片送到裁刀下的送料辊，刀刃要保持锋利。

二、试样的打磨

表面粗糙的试样应进行打磨。打磨装置是一个装有电动机带动砂轮的研磨机。磨轮转动应平稳而没有振动。可以采用氧化铝或碳化硅砂轮，表面要平整，但砂粒要锋利。使用30号和60号两种规格的砂轮。先在30号砂轮上初磨，以减小粗糙度或调整过厚的试片。然后在60号砂轮上修磨表面。砂轮线速度为10～12m/s，一般砂轮直径为150mm，电动机转速1400r/min。达到砂轮线速度的要求。研磨机应装有一个慢速进给机构，控制每次的研磨深度大约不超过0.2mm。这样进行很轻的磨削，避免橡胶过分生热。利用一个相对回转的钢轮，用偏心柱卡住试样的一端，控制钢轮回转速度，以防止试样产生过度变形。

三、试样的裁切

裁切试样，裁刀的选用和保养对裁切试样影响很大，不到4mm的试样可用冲切方法进行。4mm以上的试片需采用旋转裁刀进行，这样可以降低橡胶在裁切时由于刀刃压缩橡胶而引起的表面凹陷程度。硬质橡胶需采用金属加工技术进行加工。

冲压式裁刀的刀刃结构如图3-1-6。

图 3-1-6　哑铃形裁刀刃口部分放大图
（单位：mm）

（一）固定刀刃的裁刀

固定刀刃的裁刀由优质工具钢制成，它可以是整块金属或分离式结构。裁刀应该设计成一次冲出一个试样的结构。使用时一次只能裁切一个试样，不准把胶片重叠在一起裁切。裁切时一次裁断，不能重刀。裁刀设计时要注意保证足够的刚度，以防止使用时裁刀变形。裁刀最好带有一个能顶出试样的排出系统。

（二）可调换刀刃的裁刀

可调换刀刃的裁刀是用磨快的高碳钢条做成的刀刃，如双面剃须刀。它具有足够的柔软性，能根据形模的形状变化，形成所需裁刀的形状。将刀刃牢固地夹在一定形状的金属夹板和规定的试样形状相一致的形模之间。夹板和形模要有足够的厚度来支承裁刀。裁刀根部牢固地安装在坚硬的合金底座上。此种裁刀要经常校正，以保证切片时，特别是高硬度硫化橡胶试片切片时刀片不应有的显著变形。

（三）旋转裁刀

旋转裁刀安装在400r/min的钻床式切片机上，上面装有可卸刀片的专用工具，如图3-1-7。将环状或部分环状的切刀或剃刀固定在夹具内，在对准旋转刀片的底下，应配备裁片操作过程中压住橡胶的工具，它是一个用来压住橡胶的中心部位，带有与接头相联的压足

柱塞系统。柱塞头部中心装有一个比要裁切的尺寸大的圆孔的金属加压板。或者采用以吸住橡胶底表面的真空装置吸住胶片。还应装有能在裁切操作过程中润滑橡胶表面的装置和安全防护罩等，

图 3-1-7 安装可卸刀片的旋转裁刀（单位，mm）

（四）裁刀的磨修与保养

裁刀刀刃的钝化、破裂或弯曲，都会影响试验结果，因此要十分注意裁刀刀刃的保护。在存放时，把裁刀刃口架在一个软海绵上。裁刀的刃口部分要涂上一层薄薄的防锈油，将它放在比较干燥的环境里。使用时，当裁刀刃口切过橡胶试片之后，要防止与坚硬的金属底部相碰击。建议采用质量较好的硬纸板、一定硬度的钙塑板或橡胶传送带等作为垫板。

刀刃必须经常用油石研磨，以保持锋利的刃口。当需要大的研磨时，采用研磨机进行。应备有四种研磨石：①平面研磨石，用来研磨刃口平面；②直径小于裁刀宽度的研磨石，用于研磨刀刃的内部；③磨石端部具有36～44°角的圆锥研磨石，用于研磨使刀刃末端形成18～22°的角度；④磨石端部具有60～70°角的圆锥研磨石，用于研磨使刀刃末端形成30～35°角度。为了使磨石达到此规定，用磨轮按规定在同一台磨床上精加工。

研磨顺序为，在机器工作台上依次装上每种旋转的磨石，将裁刀刃口磨快。磨石①应该

使用到裁刀的全部刃口上，看到小的平坦面为止；磨石②精磨内侧刃口，使它与刀背平面保持严格垂直，同时必须注意保证宽度和外形不产生变形，不超过规定的公差；磨石③和磨石④研磨到刀刃口处有均匀的规定宽度为止，最后用手磨，用来除去刀刃的细纹。

裁刀的精确尺寸在磨快以后，要用一台移动式工具显微镜进行测量。

（五）裁刀裁切时的润滑

在裁刀上或在橡胶的表面上使用润滑剂，可使裁切试片变得容易。标准规定，用水或中性皂液润滑。用润滑剂以后，应注意使用完毕后刀刃应擦干，以防锈蚀。

第四节　橡胶试样的停放和试验室标准条件

试样经过一系列的加工制备，需要一个充分的停放时间，以消除制备过程中的应力。硫化后的试样的温度逐渐下降，于是尚有一个剩余硫化过程。试验时标准温度条件下，由于橡胶导热系数大，需要一定时间，使内外温度达到平衡。因此停放处理是一个较为重要的因素。所谓停放处理是指试验之前，将橡胶试样直接暴露在标准温度和一定的相对湿度下，经过一个限定的时间，以改善试验结果的重现性。

一、停　　放

根据标准规定，对于非产品试验，即试样的试验，硫化与试验之间的间隔时间最短为16小时，最长是4周。比较试验应在相同的时间间隔内进行。产品试验在可能的情况下，试验与硫化之间的时间间隔不得超过3个月，在其它情况下，试验应在需方从收货日期算起的2个月内进行。

制成试样后，对有湿度要求的试验，试样应在标准温度和标准湿度下停放不少于16小时。只要求在标准温度下进行试验，则试样停放时间不少于30分钟。

橡胶试样停放期间，应尽可能使每个试样的整个表面都暴露出来，避免试样受到各种应力的作用和阳光的直接照射。

二、试验室标准条件

标准规定，试验室标准条件：标准温度23±2℃；标准湿度为相对湿度60～70%。很多试验只需要在标准温度下进行，则温度为通常环境的湿度。亚热带地区可以采用的标准温度为27±2℃。但我国的仲裁鉴定必须在23±2℃下进行。

三、高温和低温下试验的优选温度

需要在常温以下或高温试验时，应从下列优先使用的温度值中选择一个或几个温度(℃)：

a．−70，−55，−40，−25，−10；

b．40，50，70，85，100，125；

c．150，175，200，225，250

当试验温度在100℃以下时，温度公差为±1℃；当试验温度在101～200℃之间时，温度公差为±2℃；当试验温度超过201℃时，温度公差为±3℃。

主要参考文献

〔1〕 ISO 1795—1974(E).

〔2〕 ISO 1796—1982(E).
〔3〕 GB 6038—86.
〔4〕 ISO 2993—73.
〔5〕 ASTM D3182—87.
〔6〕 ISO 2322—81.
〔7〕 ASTM D3185—87.
〔8〕 ASTM D3186—86.
〔9〕 ISO 1658—73.
〔10〕 ASTM D3184—88.
〔11〕 ISO 2302—78.
〔12〕 ASTM D3188—87.
〔13〕 ISO 2303—83.
〔14〕 ASTM D3403—87.
〔15〕 ISO 2475—75.
〔16〕 ASTM D3190—86.
〔17〕 ISO 2476—80.
〔18〕 ASTM D3189—85.
〔19〕 ASTM D3484—88.
〔20〕 ISO 4097—88.
〔21〕 ASTM D3568—86.
〔22〕 ISO 4658—80.
〔23〕 ASTM D3187—85.
〔24〕 ASTM D3848—88.
〔25〕 ASTM D3958—85.
〔26〕 GB 2941—82.

第二章　未硫化橡胶的加工和硫化性能试验

第一节　未硫化橡胶的加工性能试验

未硫化橡胶加工性能研究的基础科学是橡胶流变学，流变学是研究材料流动与变形的科学，近年来，人们逐渐将流变学的基本原理应用到橡胶加工上来。一般认为，橡胶是粘弹体，影响橡胶加工性能的流变性质主要是粘度和弹性。所以，理解和掌握橡胶的流变性能及其试验方法，对于评价橡胶的加工性，使加工过程最优化，求取最佳经济效益，无疑是很重要的。研究橡胶的加工性能，了解流变参数同橡胶分子的结构参数、配方中的配合剂、加工工艺条件、体系的形态以及橡胶制品力学性能之间的关系，对于评价橡胶的加工性能、合理选用设备、调整配方、改进产品质量以及预测产品使用性能等都有十分重要的意义，除此，还对橡胶加工机械的改进设计和创新提供必要的流变性能数据。

橡胶在加工过程中的流动状态属于粘流态，橡胶的粘流态有三个特点：第一是脉态流动；第二是粘度大、流动困难而且有流变性；第三是流动时发生构象变化，产生高弹变形，当外力除去后会产生回缩现象，如压出后会膨胀或收缩，表现出有弹性记忆。橡胶或胶料在加工机械中加工时的流动，主要是剪切流动（如开炼机的辊筒间胶料的流动）和拉伸流动（如挤出机口型入口区胶料的流动）。橡胶或胶料在加工过程的流动会受到内部的阻力，橡胶类型或胶料配方不同，其内部阻力也不同，这个内部阻力就是粘度。在橡胶工业中常用塑性这个概念表示这种性质，但它的数值大小与粘度相反，粘度大即表示塑性小，粘度是胶料流动的重要性质，胶料流动实质上是粘度很高的液体流动。

要使胶料流动，需要有外力推动它。当液体发生稳定流动时，力的作用形式为剪切力，如图3-2-1所示。流体限于面积为A，相距为y的两个平行平板A、B之间，A板在恒定外力F的作用下相对于不动的B板以恒速v_x运动，在时间t内位移S。流体经受剪切力面流动，受到的剪切应力为：

$$\tau = F/A \qquad (3\text{-}2\text{-}1)$$

式中　τ——剪切应力，Pa(kgf/cm²)；

F——恒定外力，N(kgf)；

A——平板的面积，cm²。

图 3-2-1　液体在两平面间的流动状态

A板的运动速度为$v_x = S/t$，B板的运动速度为零. 则速度沿y轴的分布如图3-2-1，A、B两板间的速度梯度dv_x/dy就是流体的剪切速率，即：

$$\dot{\gamma} = dv_x/dy = dS/dt \cdot dy \qquad (3\text{-}2\text{-}2)$$

式中　$\dot{\gamma}$——切变速率，s⁻¹。

则

$$v_x = \dot{\gamma} \cdot y \qquad v_y = v_z = 0 \qquad (3\text{-}2\text{-}3)$$

式（3-2-3）定义了图3-2-1所示的流动场，门尼粘度计转子与模腔之间、细管流变仪的细管口型内和开炼机辊筒缝隙间胶料的流动状态，大致属于稳态简单剪切流动，可用式（3-

2-3）描述。

如将各种流体放在一定装置中，施加剪切应力，使之流动，观测其切变速率，将τ和$\dot{\gamma}$作图，所得的τ-$\dot{\gamma}$曲线便是流动曲线，如图3-2-2。

流动的类型可根据τ与$\dot{\gamma}$的关系分为两大类：牛顿型流动和非牛顿型流动。牛顿型流动曲线见图3-2-2中曲线N。

从图3-2-2可见，牛顿型流动的特征是，当剪切应力$\tau=0$时，切变速率$\dot{\gamma}=0$，它遵守牛顿粘度定律，即剪切应力与切变速率成正比：

$$\tau=\eta\cdot\dot{\gamma} \qquad (3\text{-}2\text{-}4)$$

式中 τ——剪切应力，Pa(dyn/cm²)；

$\dot{\gamma}$——切变速率，它表征垂直于流动方向的单位距离内速度变化程度，s^{-1}；

η——切变粘度系数或牛顿粘度，简称粘度，mPa·s(cP)。

图 3-2-2 剪切应力-剪切速率曲线

N—牛顿流体的流动曲线；B—宾汉流体的流动曲线；D—胀塑流体的流动曲线；P—假塑性流体的流动曲线；τ_y—屈服剪切应力

牛顿型流动的流体称为牛顿流体。从图3-2-2曲线N可看出，曲线N与$\dot{\gamma}$轴夹角θ的正切值是流体的牛顿粘度值：

$$\eta=\tau/\dot{\gamma}=\mathrm{tg}\theta \qquad (3\text{-}2\text{-}5)$$

牛顿流体的粘度在一定温度下为一常数，与τ和$\dot{\gamma}$的数值大小无关。绝大多数低分子液体属于牛顿流体，为使讨论简化，少数高聚物有时也作牛顿流体处理。

非牛顿型流动的流体称为非牛顿流体，图3-2-2中B、P和D曲线便是几种非牛顿流体的流动曲线，它们的粘度值不是常数，而是随τ和$\dot{\gamma}$的变化而变化的。图3-2-2曲线B是宾汉流体的流动曲线，同牛顿流体的流动曲线N不同的是B线不通过原点，$\dot{\gamma}=0$时$\tau\neq0$，而是$\tau=\tau_y$，τ_y称作屈服剪切应力。τ一旦达到τ_y时，流体才开始流动。$\tau>\tau_y$时，流体表现出牛顿流体行为。一些橡胶腻子、油漆和牙膏等属于这类流体。图3-2-2中曲线D是胀塑性流体，其特点是粘度随τ和$\dot{\gamma}$的增大而升高，橡胶因应变而诱发结晶时和乳液聚氯乙烯糊状体系呈现这种流体行为。图3-2-2中曲线P称之为假塑性流体，在非牛顿流体中，最常见的是这种流体，橡胶和胶料便具有这种流体行为。它的主要特点在于流动曲线通过原点并弯向$\dot{\gamma}$轴，粘度随τ和$\dot{\gamma}$增大而减少。

图 3-2-3 天然橡胶塑炼胶不同温度的流动曲线

(1dyn/cm²=0.1Pa)

图3-2-3是经过不同温度塑炼的天然橡胶的流动曲线，当剪切应力或切变速率小时，在曲线的起始部分为直线，此时，有一个最大粘值η_0，随着剪切应力的增大，曲线向$\dot{\gamma}$轴弯曲，说明剪切应力越大，粘度越小。以图3-2-3与图3-2-2中的曲线P相对照，只是坐标位置不同，曲线性质是相同的。

测定胶料的粘度或塑性是非常重要的，因

为粘度或塑性对整个工艺过程和产品质量有着非常密切的关系。在生产工艺上，塑性过大时，则不易混炼，压延时易粘辊，胶浆粘附力降低，成品的物理机械性能降低；当塑性过小时，易混炼不均，收缩性大，压延时容易掉皮，模压制品花纹棱角不清以及胶片表面粗糙等。

测定胶料塑性的仪器分压缩型、转动型和压出型三大类，三类仪器的剪切速率是不同的，压缩型的剪切速率在0.1～1.0s^{-1}之间，转动型门尼粘度计的剪切速率为1.6秒$^{-1}$，压出型的细管流变仪的剪切速率在1～$10^3 s^{-1}$之间。而橡胶在加工过程中所遇到的剪切速率一般在10^2～$10^3 s^{-1}$之间，因此，在评估橡胶加工性能时，首先要考虑的是剪切速率。现仅就压缩型、转动型和压出型三种类型塑性计或加工性能测定仪分别叙述如下。

一、塑性试验

（一）压缩型塑性计

压缩型塑性计根据压板规格分为三类，一类是上下平板的直径大于试样的直径，以威氏塑性计为代表；另一类是上下压头直径与试样直径相同，以德弗塑性计为代表；第三类是上压头的直径比下压头直径小，试样直径比上压头直径稍大，属于这一类的是快速塑性计。三类塑性计压头与试样的示意图见图3-2-4。

图 3-2-4 三种压缩型塑性计示意图

A—威氏塑性计；B—德弗塑性计；C—快速塑性计

1. 威氏塑性计

威氏塑性计是当前使用的塑性计中最古老的。这种试验是将圆柱型试样置于上下两平行板之间，在一定温度和负荷下试样受轴向压缩，经一定时间在不同条件下测定试样厚度的变化，按照有关公式求出塑性和弹性复原性等数据，其试验方法可参考HG 555—82。这种塑性计结构简单，使用方便，目前在工厂仍使用这种塑性计控制塑炼胶和混炼胶的质量。

图 3-2-5 在不同温度下试样的厚度-时间曲线

威氏塑性计的试样在两平行板间受到压缩变形时，由于胶料的体积不变，胶料被压缩向四周流动，面积逐渐扩大，面单位面积上的压力逐渐变小，因此，变形在最初一瞬间是最快的，以后逐渐变慢。图3-2-5是在不同温度下的压缩变形曲线。曲线方程见式（3-2-6）。

$$K = h \cdot t^n \qquad (3\text{-}2\text{-}6)$$

式中 K——塑性系数；

h——试样厚度，mm；

t——时间，min；

n——常数。

式（3-2-6）中常数 n 在100℃时其值为0.196，根据橡胶的种类和试验温度不同而不同，所以，不是恒定的。表3-2-1是天然橡胶与再生胶在不同配比、不同预热时间时常数 n 的变化情况。从表中可看出，预热时间长时，n 值降低，预热时间在15分钟以上时，n 值趋于稳定；当再生胶配比增加时，n 值逐渐变小，从以上结果看，预热时间以20分钟比较合适。

表 3-2-1 天然橡胶与再生胶不同配比、不同预热时间对n值的影响

天然橡胶/再生胶的配比	预热时间，min						
	0	2	5	10	15	20	30
	n值						
100/0	0.194	0.189	0.182	0.164	0.156	0.154	0.154
80/20	0.192	0.179	0.162	0.133	0.125	0.125	0.125
60/40	0.175	0.147	0.133	0.118	0.110	0.110	0.110
30/70	0.145	0.130	0.104	0.089	0.089	0.086	0.086
0/100	0.132	0.102	0.092	0.071	0.064	0.066	0.060

这种塑性计在各国标准中采用的试样规格则不完全一致，如JISK6300—74试样直径为14.3mm，厚度为1.25mm，ASTM D926—83的试样规格与我国标准HG 4—555相同，日本标准中试样规格虽然与一般的不同，但试样的体积标准都是2.00±0.02cm³。另外，在日本标准和美国材料试验学会标准中，对这种塑性计的上下平板的平行度都作了严格规定。试样的厚度对试验结果影响较大，所以，J·R·Scott建议首先要保持试样的体积误差不可太大，其次在正式试验前要进行预压缩，这样在试样变薄的条件下加热快而且均匀，为以后快速塑性计的发展打下基础。

塑性试验结果的表示方法按HG 4—555规定有A、B两法。

A法：

$$塑性值=h_1\times 100 \tag{3-2-7}$$

$$弹性复原值=(h_2-h_1)\times 100 \tag{3-2-8}$$

B法：

$$S=(h_0-h_1)/(h_0+h_1) \tag{3-2-9}$$

$$R=(h_0-h_2)(h_0-h_1) \tag{3-2-10}$$

$$P=S\cdot R=(h_0-h_2)/(h_0+h_1) \tag{3-2-11}$$

$$R'=h_2-h_2 \tag{3-2-12}$$

式（3-2-7）至式（3-2-12）中

S——柔软性；

R——还原性；

P——塑性；

R'——弹性复原性，mm；

h_0——试验室温度下试样的厚度，mm；

h_1——试样经负荷作用3分钟的厚度，mm；

h_0——除去负荷，在试验室温度下恢复3分钟试样的厚度，mm。

试样厚度的测量误差是影响塑性和塑性值准确度的一个主要因素，所以，对试样的制备和厚度的测量应严格要求，以求降低试验误差。

威氏塑性计的切变速率只有$0.1s^{-1}$，与加工过程中的切变速率相比是非常小的，因为，试验过程中试样在负荷作用下厚度减小，而直径却逐渐增大，加在试样上的压力逐渐减小，切变速率变化范围较大，所以，用这种塑性计评估橡胶或胶料的加工性很容易得出错误结论。在工厂中也只能凭经验进行生产控制。

2．快速塑性计[1~6]

我国橡胶工业通过技术引进和技术改造，正向提高炼胶、压延和压出速度的方向发展，这几个主要工艺过程提高了速度，势必缩短胶料在工艺过程中的停放时间，以提高胶料的周转速度。这样就要求生胶和胶料的中间检验也相应地提高速度，以适应工艺高速化的需要，所以，快速塑性计就显得十分必要了。我国国家标准局已将用快速塑性计法测定生胶和未硫化混炼胶的塑性和天然橡胶塑性保持指数列为国家标准，编号分别为GB 3510和GB 3517，与此相对应的国际标准是：ISO 2007和ISO 2930。

快速塑性计是由威氏塑性计改进而来的，主要改进有四点：第一，将上平板改成直径为7.3、10和14mm的三种压头，以直径10±0.02mm的压头为标准压头。这样可使单位压力恒定，增大切变速率（$1s^{-1}$）并可减少切变速率范围；第二，进行预压缩，可确保试样厚度准确，温度均匀；第三，提高塑性试验温度为100℃，可以减少试验误差；第四，增大试验压力（100±1N），可增大切变速率，缩短试验时间。通过上述四点改进，缩小了试验误差，达到快速的要求，威氏塑性计全部测试时间为7分钟，而快速塑性计全部测试时仅40秒，提高效率9倍。试样与压头作用原理见图3-2-4。

（1）试验因素影响

a．上压头直径的影响　快速塑性计有三种压头，以直径为10±0.02mm的压头作为标准，下托盘的直径比压头直径稍大，以消除同样大小的直径可能造成不同心的影响。表3-2-2是三种不同直径的压头对天然橡胶、顺丁橡胶基本配合胶料和五种不同炭黑含量天然橡胶胶料测试结果的影响。

表 3-2-2　上压头直径对塑性测定结果的影响

单位：快速塑性值①

上压头直径 mm	不同炭黑含量的天然橡胶，份					天然橡胶	顺丁橡胶胶料
	20	30	40	50	60		
14	16	24	38	41	52	86	97
10	6	9	14	15	21	42	57
7.3	3	5	6	7	9	21	35

① 0.01mm=1快速塑性值。

表3-2-2试验结果表明，压头直径显著影响测试结果。因此，应根据胶料塑性情况选择上压头直径的大小。一般中等塑性胶料宜选用直径10mm的压头，塑性大的胶料用直径14mm的压头，塑性小的则选用7.3mm的压头。总之，为保证测试精度，应选择压头直径使快速塑性值处于20～80之间。

b．负荷弹簧对试样施力的影响　图3-2-6是负荷弹簧施力大小对胶料快速塑性的影

响。由图3-2-6可知，胶料的快速塑性值随负荷弹簧对试样所施的力增加而直线减小。按规定，试样在测定快速塑性值的过程中所受的力为100±1N，负荷弹簧所施的力每变化1N时对快速塑性值的影响不应大于1mm/100。若负荷弹簧所施的力变化过大，则会影响试验准确性，故须定期校正弹簧。

图 3-2-6 弹簧负荷对测定结果的影响

1—顺丁橡胶；2—塑炼天然橡胶；3—天然橡胶胶料

1kgf=9.80665N

图 3-2-7 温度对测定结果的影响

1—顺丁橡胶胶料；2—塑炼天然橡胶；3—天然橡胶胶料

c．试验温度的影响　图3-2-7是试验温度对胶料的快速塑性值的影响，反映出温度升高，快速塑性值减少的趋势。按规定，试验温度应控制在100±1℃的范围内，以使快速塑性值的测定误差不超过1mm/100。

d．试样厚度的影响　表3-2-3是不同厚度试样对胶料快速塑性值测定结果的影响。由表3-2-3可知，快速塑性值随试样厚度增加而增大，有的资料认为增加试样厚度能提高仪器的分辨力，但过厚将延长预热时间，因此，试样厚度以2.5mm为宜。

e．其它试验因素影响　在一定的预热时间范围内，不同预热时间对快速塑性值测定结果影响不大。对快速塑性值较小的胶料，随加荷时间延长，快速塑性值成直线减少，但对快速塑性值大的软胶则影响不大。为防止试样在压头与托盘之间粘结或滑动，试验时应将试样夹在两片纸之间，试验证明，快速塑性值随纸的厚度增加而增大，纸的粗糙度对快速塑性值影响很小，而表面过于光滑的玻璃纸则所测快速塑性值偏低。对不同规格和形状的卷烟纸和2号打字纸对天然橡胶的塑炼胶快速塑性值测定结果表明，塑炼胶的快速塑性值随纸的大小而增减，方形纸大到30×30mm、圆形纸直径达到35mm以后，快速塑性值趋于稳定。

表 3-2-3 试样厚度对快速塑性值测定的影响

单位：快速塑性值

胶料	试样厚度，mm		
	2	3～4	5～6
天然橡胶胶料	15	16	17
顺丁橡胶胶料	58	63	75
天然橡胶塑炼胶	37	44	50

研究证明，快速塑性值的频数分布曲线趋于正态分布，因此每个试验胶料作三次试验，取中值作为试验结果，相对误差可在5%以内。

（2）塑性保持指数的测定　塑性保持指数是指天然橡胶加热老化前后的快速塑性值保持百分率，可用以衡量天然橡胶的耐老化性能，指数高，说明耐氧化性能好，具有测试方法简单、迅速、影响因素少、测试重现好的优点。我国已将这种方法列为国家标准，参见GB 3517，还可参考ISO 2930。

快速塑性值按GB 3510规定的方法测定，老化前后试样应同时测定，读数精确到0.5快速塑性值单位。

测定方法是：在试样上切取两组试样（每组三个），一组放在140±0.2℃的塑性保持指数试验箱中老化30分钟，按规定停放时间停放后与另一组试样同时测定快速塑性值，按式（3-2-13）计算塑性保持指数：

$$塑性保持指数(\%)=P_t/P_0\times 100 \qquad (3\text{-}2\text{-}13)$$

式中　P_t——3个试样老化30分钟后快速塑性值；

P_0——3个试样老化前快速塑性值。

试验的变异系数与老化箱老化温度的精确度有关，在140±0.2℃时变异系数为3%，而140±1℃时变异系数为6%。因此，试验箱的温度控制精确度是非常重要的。

塑性保持指数反映了橡胶的各种氧化与抗氧化因素，可用来综合衡量橡胶的耐老化性能，也可用以比较防老剂的性能，塑性保持指数是目前测定橡胶耐老化性能最快速而灵敏的方法，由此可了解橡胶的质量，用于生产控制。

3. 德弗塑性计[7]

图 3-2-8　德弗塑性计试样厚度-时间变化曲线

这种塑性计采用直径为10.0±0.3mm、厚为10.0±0.3mm的试样，试验温度80±1℃，测定试样在30秒压缩到4.0±0.1mm所需的力（以N计），称为德弗硬度。除去外力后30秒，测定试样恢复后的厚度，再减去4.00mm所得的数值叫作恢复弹性，试样变形曲线见图3-2-8。这种试验方法存在一定缺点：①试验需要有经验的人员操作；②所得到的试验数据，在实际应用中不够精确；③试样中存在气泡对试验结果有影响；④通过试验仅能得到德弗硬度和恢复弹性两个数据，不能满足研究材料的流变性能的要求。

R·Koopmann[9]对德弗塑性计作了几项改进：①改进温度控制，试样预热装置增加隔热层，采用电感测厚装置测定试样厚度；②采用微型计算机按程序控制试验并处理试验结果；③试验用的橡胶和胶料以一定体积充模加热抽真空，以消除气泡，裁切试样时不用水，严格控制试样规格；④试验改用6～9个试样，先测定6个试样，然后用计算机进行回归分析，求出离散系数，以决定试验停止或继续进行试验；⑤测定项目由原来的两项增加到六项，可计算四种控制数，还可测定计算剪切速率和材料的疲劳性能，改进后的德弗塑性计数值见表3-2-4。

所得试验数据具有精细的分辨率和可选择性，已用于日常检验。

（二）门尼粘度计[8~10]

门尼粘度计属转动型粘度计，这类粘度计是将橡胶或胶料填充在模腔与转子之间，在一定试验温度下，转子以一定的旋转力矩对试样加以一定的剪切力，观测橡胶对所加力矩的抵

表 3-2-4 改进后的德弗塑性计测定项目

A 每一试样的单周试验	
A_1 流变特性	
V_0	粘度值
n_1	粘度指数($\Delta\lg\eta/\Delta\lg\dot{\gamma}$①)
DE	弹性值($mm\times10^{-1}$)
m	弹性系数($\Delta DE/\Delta\lg\dot{\gamma}$)
A_2 控制数	
S_V	标准差/对$\lg V$和$\lg\dot{\gamma}$回归直线的离散性
S_E	标准差/对DE和$\lg\dot{\gamma}$回归直线的离散性
B 每一试样的两周或多周试验	
B_1 辅助流变特性	
$(\Delta V_{10}/\Delta V_{10})_i$	试验进行第i周粘度值V_{10}的相对变化对第一周粘度值之比
RRR	恢复率比值
B_2 另外的控制数	
$(S_V)_i$	标准差/对第i周$\lg V$和$\lg\dot{\gamma}$回归直线的离散性
$\Delta n_i=n_i-n_1$	试验进行第i周粘度指数超过第一周粘度指数的数值

① $\dot{\gamma}$为切变速率。

抗能力。转动型粘度计分两类，一类是同轴圆筒型，如图3-2-9 a、b、c；另一类是同心圆盘型，如图3-2-9的d和e，图中B为转子，C为转子轴，A为模腔，门尼粘度计属于这种类型的d类。

图 3-2-9 各种类型转动粘度计示意图

a、b、c—为同轴圆筒型；d、e—为同心圆盘型；A—外腔（或定子）；B—圆筒（或转子）；

门尼粘度计自1934年M·Mooney发表文章以来，已有50余年的历史，现在广泛应用于橡胶工业的科研工作和工艺控制，自合成橡胶大量发展以后，门尼粘度已成为合成橡胶的重要指标。目前已有很多国家将这种仪器列为国家标准，参见表3-2-5，我国于1976年列为国家标准，标准号为GB 1232。门尼粘度计随着科学技术的进步，已由蒸气加热改进为电加热，由人工记录改进为计算机控制、计算并打印数据绘出门尼粘度-时间曲线。这种粘度计当转子

表 3-2-5 各国门尼粘度和焦烧

标准国别 \ 标准规定	模腔规格，mm							转子规	
	内径	深度	槽的规格					外直径	厚度
			方形槽		V形槽				
			宽	深	宽	间角	长		
中国标准 GB 1232—82 GB 1233—82	50.93±0.13	10.59±0.03	0.8±0.02	0.25～0.38	平分线宽度 1.00±0.25	20°	20	38.10±0.03 30.48±0.03	5.54±0.03
国际标准 ISO 289—85 ISO 667—81	50.93±0.13	10.59±0.03	0.8±0.02	0.25～0.38	1.00±0.25	20°	20	38.10±0.03 30.48±0.03	5.54±0.03
美国材料试验学会标准 ASTM D—1646—81	同上	同上	同上	同上	0.75～1.25	20°	20	同上	同上
日本标准 JIS K6300—1976	同上	同上	0.8	同上	同上	20°	20	同上	同上
联邦德国标准 DIN 53523—76	同上 ±0.10	同上	0.8±0.1	0.3±0.05	1.0±0.1	20°	—	同上	5.55±0.03
英国标准 BS 1673/3—69	50.93±0.13	10.59±0.03	0.80±0.02	—	1.00±0.25	20°	20	38.10±0.03	5.54±0.03
苏联标准 ГОСТ 10722—76	同上	同上	0.8	0.25～0.38	—	20°	—	同ISO	同上

① 推荐使用自动记录仪，不同橡胶可按表1所列试验条件进行。当不用自动记录仪时，可查看百分表或数字显示

② 粘度表示方法中：50M—门尼粘度值；L—大转子；1—预热1分钟；4—4分钟读数；100℃—试验温度。

③ Б—大转子，余与②相同。

④ 焦烧试验结果表示方法中符号：

$M_{最低}$ 最低门尼粘度值；

t_3 从最低门尼粘度值上升3个门尼粘度值的时间，min；

t_5 从最低门尼粘度值上升5个门尼粘度值的时间，min；

t_{18} 从最低门尼粘度值上升18个门尼粘度值的时间，min；

t_{35} 从最低门尼粘度值上升35个门尼粘度值的时间，min；

Δt，Δ，Δ_{15}，Δ_{30} 硫化指数。

⑤ 当不能用自动记录仪时，可观测门尼值指示器，在指定读数时间之前30秒连续观察门尼值变化，以最低值精确到规定时间取值。

⑥ 不作统一规定，要求适合橡胶的温度。

⑦ 当采用自动记录仪时可按规定时间读取门尼粘度值，当无技术规定时，可按4分钟取值。当不采用自动记录仪

的转数为2r/min时，其切变速率约为1.6s^{-1}，威氏塑性计的切变速率为0.1s^{-1}，而橡胶工艺过程中切变速率一般可达到50s^{-1}或更高，所以，门尼粘度计与压缩型塑性计比较起来更接近于实际工艺条件，而且制备试样简易，精确度较好，可以自动记录、打印和绘图。缺点是机械零件容易磨损，试样与转子之间容易打滑。

门尼粘度计比上述三种塑性计的效能大，可测定粘度、焦烧、硫化指数等。门尼粘度在工厂用作表征与控制橡胶加工性的参数，但已有众多的数据使人们认识到，门尼粘度相近，平均分子量也相近的同种橡胶，由于分子量分布与支化的情况很不相同，从而表现出极为不同的加工性，所以，在用门尼粘度计评估橡胶的加工性时，应加以注意。门尼粘度计所得到的数据为门尼粘度值，实际上是转矩值（N·m），即100门尼粘度值=8.30 N/m(84.6kgf·cm)。门尼粘度值严格地说应该叫门尼转矩值，粘度这个词用在这里是不恰当的，但是，已

试验标准化情况

格，mm						试验温度 ℃			试验结果表示方法	
偏心度或允许磨损	槽的规格 方槽宽	槽的规格 方槽深	转子转数 r/min	模腔温度控制公差 ℃	转子转矩（转矩≈门尼值）	粘度	焦烧	粘度试验取值方法	粘度	焦烧④
0.013	0.8 ± 0.02	0.25 ～ 0.38	2	±1	84.6±0.2 kgf·cm ≈100门尼粘度值	100±1	120±1 通常	试样预热 1分钟转动 4分钟读数	$ML_{1+4}^{100℃}$②	$\Delta t_{15}=t_{15}-t_5$ $\Delta t_{30}=t_{35}-t_5$
0.013	—	—	2±0.02	±0.5	84.6±0.2 kgf·cm ≈100±0.5 门尼粘度值	100	±0.5	⑤	用大转子或小转子	$\Delta=t_{35}-t_5$
磨损 ±0.25	—	—	同上	±0.5	8.30±0.02 N·m ≈100门尼粘度值	100	—	①	$-ML1+4$ (100℃)	$\Delta t_{15}=t_{15}-t_5$ $\Delta t_{30}=t_{35}-t_5$
0.013 以下	0.75 ～ 0.80	0.25 ～ 0.50	2.00± 0.03	±0.5	同上	100±1	125±1 145±1	1分钟预热 4分钟预热	同上	同上
—	0.8 ± 0.1	0.3 ± 0.05	2.00± 0.02	±0.3	8.20N·m ≈100门尼粘度值	100	—	同上	同上	$\Delta t=t_{35}-t_5$
0.013 以下	0.8 ± 0.02	0.25 ～ 0.50	同上	同上	—	推荐 100± 0.5℃	⑥	同ISO	同上	焦烧时间 $=t_{35}-t_5$
—	—	—	2.0±0.1	±0.5	8.30±0.02 N·m ≈100±0.5 门尼粘度值	100± 0.5℃	—	⑦	③ $-MБ_{(100°C)}^{1+4}$	$\Delta t=t_{35}-t_5$

器，每隔30秒记录粘度值，画出曲线取最低值，测定时间不少于2分钟。

0.5门尼值即为所测粘度值。为了特定目的，可在指定读数时间的前1分钟和后1分钟以间隔5秒读数。然后画出曲线按

时，可在规定时间前30秒连续观测门尼值。

经标准化了。

1. 门尼粘度计的结构和试验原理

门尼粘度计结构原理见图3-2-10。将试样装入模腔内，合模并预热一定时间后开动电动机，这时转子对橡胶试样加上一定的剪切力矩，同时转子也受到橡胶的反抗剪切力矩，此力矩由装在蜗杆一端的百分表（以弹簧板变形的形式）或精密负荷传感器指示出来，即门尼粘度值或力矩值。

由记录仪所绘的粘度-时间曲线见图3-2-11。试验开始时粘度比较高，如曲线上的A点，随即逐渐下降，经过一定时间（一般在4分钟）曲线趋于平坦，此时即达到所求粘度值。初期粘度较高的主要原因是由于试样温度较低，后来粘度下降的原因是由于温度升高橡胶变软。在炭黑的胶料中，由于触变效应，这种现象尤其显著。当进行橡胶试验时，粘度达到最

低数值后，曲线变得较为平坦，实际上在例检时只求出最低粘度即停止试验。当进行混炼胶料试验时，曲线经过平坦区后，由于交联，粘度逐渐上升。

图 3-2-10 门尼粘度计主要部分结构图

1—导向杆；2—活杆；3—顶板；4—模腔固定器；5—转子；6—底板；7—圆垫；8—垂直轴；9—试样；10—模腔

图 3-2-11 门尼粘度-时间曲线

按照GB1232规定，粘度试验采用大转子，试验温度为100±1℃，当试验高粘度胶料时，允许使用小转子，在同样测试条件下，大转子所测粘度值为小转子所测粘度值的1.8倍，这个比值因胶料不同而异。按照ASTM D1646规定，丁基橡胶、卤化丁基橡胶和三元乙丙橡胶的试验温度可采用125℃，丁基橡胶类的读数时间采用8分钟。

2．试验影响因素

（1）停放时间　橡胶或胶料的停放条件和时间对粘度试验结果有一定影响。图3-2-12是丁腈橡胶不同停放时间的试验结果。图3-2-13是各种胶料不同停放时间对粘度试验结果的影响。从丁腈橡胶试验结果看，120小时内对粘度试验结果影响不大。从各种胶料的试验结果看，240小时以前，天然橡胶胶料和丁苯橡胶胶料比较稳定，氯丁橡胶胶料则有逐渐上升的趋势，说明氯丁橡胶稳定性较差，在停放过程中有焦烧倾向。所以，停放时间需要灵活掌握，一是对不同的橡胶应有不同的处理方法，如氯丁橡胶应尽量提前试验，不可放置过久；二是不同气候条件应采取不同停放时间，如夏季停放时间不应过长。

图 3-2-12 不同停放时间对丁腈橡胶粘度的影响

1—丁腈橡胶-18；2—丁腈橡胶-26

（2）试验温度　不同试验温度对丁腈橡胶的粘度影响较大。如图3-2-14所示。以95℃和105℃两个温度进行对比，每种橡胶在105℃时比95℃时约低15个门尼粘度值，温度每差1℃门尼粘度值约差1.5。不同分子量的天然橡胶在95℃至105℃之间，温度相差1℃，门尼粘度值相差0.2～0.4，就是说不同温度对天然橡胶的门尼粘度影响较小。

试验温度实际是测定模腔温度，应该使上下模温度保持在±1℃范围内，由于门尼粘度计的特殊结构，转子的温度是由模腔传导过去的，而且转子轴又是向外散热的通道，所以，转子的温度常常低于模腔温度，如图3-2-15，

图 3-2-13 不同停放时间对各种胶料粘度的影响

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；3—氯丁橡胶

图 3-2-14 试验温度对丁腈橡胶粘度的影响

1—丁腈橡胶-18；2—丁腈橡胶-40；3—丁腈橡胶-26

图 3-2-15 门尼粘度计静止转子升温曲线

a—转子外周处温度；b—模腔外部温度；T_0—为b处用热电偶测定的平衡温度（约100℃）

这自然是造成试验误差的一个原因。尤其是模腔的加热方式的差异，模腔和转子材质的差异，两次试验之间转子在室温下放置时间的长短也会影响转子本身温度，这些都是造成机台间、操作人员和试验室之间试验差异的原因。

（3）试样厚度 试样的制备，由于炼胶辊距不同及停放过程中收缩率不同，试样的厚度相差较大。试样厚度对试验结果的影响见表3-2-6。当试样厚度低于8mm时，粘度偏低而且波动较大，主要是因为胶料未充满模腔造成的；厚度超过8mm时，粘度值比较平稳而且重复性好；但试样过厚时，对转子插入模腔孔时造成困难，所以，试样厚度应保持在8mm左右。

（4）模腔的沟槽 按照我国标准和国际标准的规定，模腔防滑沟槽有两种，一种是矩形沟槽，一种是V形沟槽，刻有矩形沟槽模腔的侧面也刻有矩形垂直沟槽，而刻有V形沟槽模腔的侧面则不刻任何沟槽。两种沟槽对门尼粘度值的影响见表3-2-7，由表3-2-7可以看出两种沟槽对试验结果影响不大。

表 3-2-6 试样厚度对门尼粘度的影响

厚度, mm	5	8	10	15
门尼粘度 ML1+4, 100℃	63.0	102.0	100.0	100.0
	46.0	100.0	101.0	100.0
	79.0	101.0	100.0	103.0
	60.0	102.0	102.0	—
	56.0	100.0	101.0	—
	—	101.0	101.0	101.0

表 3-2-7 模腔沟槽对测定门尼粘度值的影响

门尼粘度计类型① / 门尼粘度值和标准差	V形槽（由两件构成）		矩形槽（由两件构成）	
	1	2	2	3
ML-8, 100℃	70.9	70.2	69.9	70.8
标准差	0.66	0.75	0.73	0.83

① 1号为Sondes Place公司；2号为国家标准局；3号为Scott Tester Inc. ST1-200。

（5）转子的直径和厚度　转子的规格尺寸标准化非常重要。图3-2-16是以大转子为例，转子直径和厚度对门尼粘度测定值的影响。两条曲线相交的地方，恰好在大转子标准直径和厚度的地方。从曲线可以看出，转子厚度大于标准厚度时对粘度影响比转子直径大；而转子直径小于标准直径时对粘度影响比转子厚度的影响小。

图 3-2-16 转子尺寸对门尼粘度的影响

1—转子厚度；2—转子直径

（6）转子的新旧程度　转子经长期使用后，方形齿受到磨损，影响试验结果。以使用8年的旧转子与新转子进行对比，试验表明，旧转子的试验结果比新转子低3～6个门尼粘度值，见表3-2-8。所以，转子经长期使用磨损较大时应更换。

表 3-2-8 新旧转子对门尼粘度测定的影响

两种转子测定的门尼粘度 ML1+4, 100℃ / 橡胶型号	新转子	旧转子
丁腈橡胶-18	118.0	115.0
丁腈橡胶-26	99.0	96.0
丁腈橡胶-40	101.0	95.0

（7）门尼粘度计各部位的遗留胶　在下模腔转子轴孔处有橡胶垫，是为了防止试验时胶料沿转子轴流到转子轴的卡口处，影响门尼粘度测定，所以，胶垫处应定期检查，发现漏胶严重应及时更换胶垫。转子和模腔的沟槽中如有遗留胶，则门尼粘度值偏低。上模腔弹簧销中有遗留胶时，门尼粘度值偏低。所以，每次试验完毕，应加以检查，如有遗留胶，应及

时清理。

（8）其它机械方面的影响

a．当模腔规格尺寸保持不变时，门尼粘度值随转子直径和厚度的增加而增加。

b．当转子的规格尺寸保持不变，模腔的内直径或深度增加时，门尼粘度值随之减小。

c．转子盘对转子轴的偏心度会影响结果，转子盘偏心度在0.0254mm时对试验结果影响不大，偏心度在0.076mm以上时，则门尼粘度值增加。

d．转子沟槽的深度增加时，门尼粘度值增加。

3．门尼粘度计及其试验方法的改进

（1）变速门尼粘度计[11,12]长期以来，用普通门尼粘度计评价橡胶的加工性能，由于这种粘度计的切变速率低于橡胶加工过程的切变速率，所以，在评价橡胶的加工性时，往往得出不正确的结论。由于合成橡胶中存在长的主链和支链，由此而引起长松弛时间的差异。所以，即使在加工过程切变速率下评价橡胶的加工性，门尼粘度值相同的橡胶，有时会得出不同的加工性能的结论。因此，在评价橡胶加工性能时，不仅要在加工过程的切变速率下测定门尼粘度值，还要测定最大松弛时间。基于这些想法发展了变速门尼粘度计，因为，最大松弛时间如在松弛测定仪上测定，时间非常长，在低速门尼粘度计上可以很快达到稳态值，由于转速非常低（0.05r/min），所以，橡胶分子的断裂和试样的剪切生热都可忽略不计，能较好地表明长松弛时间的差异，可反映出加工性的许多重要差别，例如口型膨胀。

变速门尼粘度计的速度范围包括0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10和20 r/min，图3-2-17和图3-2-18分别在0.05和2.0r/min下测定的门尼粘度值-时间曲线。由图3-2-17可看出转子转速为0.05r/min（$4.3\times10^{-4}s^{-1}$）时，门尼粘度在几分钟内平滑上升，随即达到稳态值；而图3-2-18在转速为2r/min时，门尼粘度值在4分钟时并未达到稳态，在峰值后又产生了一个缓慢的峰，对这种现象的解释尚无定论。

图 3-2-17　以0.05r/min作门尼转矩-时间曲线

图 3-2-18　以2r/min作门尼转矩-时间曲线

在工艺过程如压出工艺中，当谈到剪切速率时，往往指的是最高剪切速率，实际上在压出口型剪切速率并不是一个定值，而是一个剪切速率的复杂分布，即靠口型壁处剪切速率最高，而口型的中心部位却很低。根据这种情况，在不同剪切速率下测定橡胶的门尼粘度，评定橡胶的加工性能，就更为必要了。为了将在变速门尼粘度计上测得的在不同剪切速率的门尼粘度值，与其它加工性能测定仪如细管流变仪或动态试验仪所测得数据进行参照对比，采用相应状态原理。将门尼粘度-时间曲线转变为粘度-剪切速率曲线，则能在相同的参数下对

比不同仪器测定的流变数据，评定橡胶的加工性能。

（2）门尼粘度差值法[13] 除测定门尼粘度以判断橡胶加工性外，还可使用门尼粘度差值（ΔML）来区分橡胶的加工性。ΔML就是两个特定转动时间门尼粘度之差。在ASTM D3346中有两种方法计算。第一种方法对于压炼过的橡胶（转子速度为2r/min）：

$$\Delta ML = ML_{15分} - ML_{1.5分} \tag{3-2-14}$$

对于来压炼过的橡胶：

$$\Delta ML = ML_{7分} - ML_{1分} \tag{3-2-15}$$

ΔML是一个负值，负号后数值大者表示加工性能好，但也有例外。第二种方法是在门尼粘度-时间曲线上的初始峰后，出现的最大值与最小值之差：

$$\Delta ML = ML_{最大} - ML_{最小} \tag{3-2-16}$$

ΔML值越小加工性能越好。

（3）提高门尼粘度测定的复现性[14] 据报道，门尼粘度测定在同一试验室的重复性很好，而试验室间复现性却不好。所以，复现性不好的原因往往是试样制备时，开炼机的辊温和辊距不同造成的。因此，有人提出用平板压缩并抽真空的方法除掉试样的气泡，可以提高试验室之间的复现性。参见图3-2-19和图3-2-20。

图 3-2-19 聚合物致密化的简单装置-A 抽真空阶段

1—平板；2—橡胶垫；3—塞柱；4—圆筒；5—未致密化的聚合物

图 3-2-20 聚合物致密化的简单装置-B致密阶段（真空下）

1—平板；2—橡胶垫；3—塞柱；4—圆筒；5—未致密化的聚合物

（4）转子和模腔的改进[15] 为了减少转子与胶料之间的温度差，以提高试验准确度，有人提出可采用小规格的转子和模腔，所采用的转子和模腔的规格尺寸见表3-2-9。用小规格转子与模腔作的门尼粘度值非常接近，见表3-2-10。

表 3-2-9 标准与小规格转子、模腔的尺寸对比

部件	规格尺寸	直径，mm	深度或厚度，mm	有效体积，cm^3	部件	规格尺寸	直径，mm	深度或厚度，mm	有效体积，cm^3
模腔	标准	50.93	10.59	15.3	转子	标准	38.1	5.54	9.5①
	小规格	35.00	7.24	4.6		小规格	31.0	3.10	9.5①

① 为转子轴直径，mm。

4. 门尼粘度测定的精确性

（1）门尼粘度测定的重复性 门尼粘度在40到60之间的均匀橡胶，在同一操作者、同一试验机、同一试验室并在短期条件下进行测定，重复性的标准差约为0.2门尼粘度值，采

表 3-2-10 不同规格的转子和模腔测定门尼粘度结果对比

橡胶品种	标准	小规格	橡胶品种	标准	小规格
丁基橡胶	73.5①	73.5	丁苯橡胶1712	42.5	41.0
丁基橡胶	70.3①	70.7	胎面胶	53.2	55.0
丁苯橡胶1500	56.2	56.3	三元乙丙橡胶	27.6①	29.3
丁苯橡胶1503	63.7	68.4	三元乙丙橡胶	83.9	83.3
丁腈橡胶	48.4	48.8			

① 为8分钟结果。

用相同体积的试样，可降低重复性的标准差。

（2）门尼粘度测定试验室间的复现性　门尼粘度在40～60之间的均匀橡胶，在不同操作者、同一设计不同厂家制造的试验机、不同试验室或不同时间条件下进行测定，复现性的标准差为2.0门尼粘度值。在一定条件下试验室间的误差还是相当大的，这是由于试验室间试样制备方法不同，另外就是试验机的校对和调整的差异。采用相同体积的试样，可降低复现性的标准差。

二、加工性能试验

（一）应力松弛加工性能试验

应力松弛加工性能试验机与压缩型塑性计如威氏、德弗和快速塑性计一样可用于同一目的，但这种试验方法具有快速、简单和自动化水平较高的优点，而且在这种加工性能试验机上能测定应力松弛，这是压缩型塑性计不能与之相比的。从试验数据中看，不仅可测得塑性，而且还能测定弹性复原性。实践证明，单独测定塑性不能确切地预测出橡胶的加工性能，一些弹性特性必须加以考虑，因为，许多加工性能都与“记忆”或松弛效应有关，所以，用应力松弛加工性能试验机评估橡胶或胶料的加工性能，就更为有利。

1. 压缩型应力松弛加工性能试验机[16,17]

压缩型应力松弛加工性能试验机有两个电热平板，下平板有一个直径为25.4mm圆形槽即试样槽，上板为一平板，上装压力传感器。柱状试样先在两平板间压缩到4.5mm，预热一定时间后，试验机即自动将上下平板压合，这时试样被压缩到预热时高度的67%（压缩率为33%），参见图3-2-21。试样在预热将完时，计算机已将试样的残余应力清零，参照时间是预先选定的，并存贮在计算机的存贮器中，与参照时间对应的参照应力由计算机测定并存贮，当应力降低到参照应力的一半时所对应的时间，即为所测定的松弛时间，这时数字显示仪表显示出参照应力和松弛时间两种数据。如果使用自动记录仪，则可画出参照应力-时间曲线，见图3-2-22。

这种试验机的试样可用快速塑性计的试样裁刀裁取，直径为12.7mm，试样的厚度不应低于5mm，最厚不应超过10mm，为增加可比性，裁试样的胶片厚度公差应在10%以内。试样的预热时间为60、90和120秒，以60秒为标准。试样预热时间到后，试验机即自动压缩试样，试样的压缩率达到33%时所需的时间约为20毫秒。平板的温度可控制在40～150±1℃，温度的选择应接近该胶料的工艺温度，温度过高容易粘平板，温度低则延长测定时间。参照时间最长可到9.9秒，一般选1秒，预先输给电子计算机。一般试验6个试样，但3个试样已足够了。

图 3-2-21 压缩型应力松弛加工性能试验机示意图

1—压力传感器；2—试样；3—试验腔

图 3-2-22 试样在压缩应力松弛试验机压力信号的变化

P_{ref}—参照压力；t_{ref}—参照时间；$\frac{1}{2}P_{ref}$—降到参照压力的一半的压力；$t_{1/2}$—降到参照压力一半的时间

试样的规格尺寸对试验结果影响最大，由于试样的直径是一定的，影响最大的是试样的厚度，从表3-2-11可以看出，当试样直径固定时，随着厚度的增加，参照应力也增加，而松弛时间则基本保持不变；当试样直径变化时试样厚度也变化，而试样体积接近恒值时，参照应力的变化很小，由此可以说明当试样的直径保持不变时，应严格控制裁试样胶片的厚度，这是缩小试验误差的主要控制条件。

表 3-2-11 试样规格对压缩应力松弛加工性能试验结果的影响①

试样规格			天然橡胶加炭黑N330 50份的母炼胶		丁苯橡胶加炭黑N330 50份的母炼胶	
厚度，mm	直径，mm	体积，mm^3	参照应力，$\times10^{-3}$ MPa	松弛时间，s	参照应力，$\times10^{-3}$ MPa	松弛时间，s
5	12.7	633	472	2.05	530	2.01
5	16.1	1014	613	2.01	728	1.98
6	12.7	760	511	1.99	590	2.03
7	12.7	887	558	1.98	649	2.00
8	12.7	1014	609	1.97	718	1.99
9	12.7	1140	652	1.98	813	1.97
10	12.7	1267	718	2.01	857	1.98
10	11.0	1014	650	2.03	746	2.02

① 试验温度 80℃；预热时间 60秒；参照时间 0.5秒；自动调零。

这种试验机主要测定两个数据即参照应力和松弛时间，在温度一定的条件下，松弛时间愈长，说明弹性较高、口型膨胀大，对工艺不利。参照应力与粘度有关（与硬性成正比），参照应力高，粘度也高。当试验温度提高时，松弛时间和参照应力都降低。压缩应力松弛加工性能试验机所测定的参照应力（与粘度、硬性和参数K成正比关系）与门尼粘度成线性相关，参见图3-2-23。

这种试验机可用于控制生产，如原材料的控制、橡胶贮存性能的检验、控制炼胶和压出

工艺、模型制品胶料的控制以及海绵胶料的发泡性能的研究等。

2. 锥形转子应力松弛加工性能试验机[19]

锥形转子应力松弛加工性能试验机有一个可上下移动的凹锥形定子和一个可以扭转的锥形转子，见图3-2-24，定子和转子都用电加热，试验温度可由室温至200℃。试样放在定子的凹形槽内，定子逐渐上升，直至与转子成一定距离即停止，这时多余胶料被挤出，试样压缩成一定规格的凹锥形，随后转子扭转一定角度（如0.035rad），并保持5毫秒，数字显示仪显示出峰值转矩T_m后，即开始自由松弛，当转矩松弛到一定分数值λ（为一衰减函数e^{-1}或e^{-2}）时，这个时间即时间常数t^*；电子计算机根据转矩-时间曲线达到选定时间t_A时即计算曲线下面积称为累积转矩Σ_T。试样规格尺寸和转矩-时间曲线分别见图3-2-24和图3-2-25。试验机的主要参数如表3-2-12。

图 3-2-23 门尼粘度与参数K的相关曲线

1lbf/in²=6894.76Pa

1lbf·in=0.112N·m

图 3-2-24 试样规格尺寸

R_0=25.4mm; R_1=31.3mm; α=0.874rad

图 3-2-25 转矩-时间曲线示意图

T_m—最大转矩；t_m—最大转矩对应的时间；Σ_T—累积转矩；t_A—选定时间；t^*—时间常数；λ—衰减函数

试验主要测定三个数据即峰值转矩T_m(N·m)、t_A时间的转矩-时间曲线下的累积转矩Σ_T(N·m·s)和时间常数t^*。实践证明，这种试验机可在工厂应用于工艺控制，也可用在研究工作上。由转矩-时间曲线可以观察到橡胶的工艺性能的不同；可用于胶料质量控制，经过统计分析找出胶料的累积转矩的上下限，凡超出上下限的胶料说明混炼工艺存在问题，见图3-2-26，应该查明原因，另作处理；还可用于研究胶料的累积转矩与胶料混炼单元功的关系

表 3-2-12 试验机的主要参数

扭转角θ, rad	0.035	t_A, s	纯胶	1
最大转矩对应的时间t_m, s	0.005		胶料	2
λ	e^{-1}或e^{-2}	总试验时间, s	70	
预热时间, s	60			

图 3-2-26 丁腈橡胶胶管胶料的累积转矩

图 3-2-27 丁腈橡胶胶管配方停放时间对累积转矩的影响

1—室温停放26天；2—未停放

以及停放对胶料的影响，见图3-2-27。

研究证明，对一种特定材料，峰值转矩T_m说明该材料的弹性现象，累积转矩 Σ_T 和时间常数t^*表明该材料的松弛性能。

（二）压出型加工性能试验

1. 压出细管型加工性能试验机[19~21]

我国有三种这一类的试验机，即高化式流动性试验机、Instron 3211型压出细管型加工性能试验机和孟山都加工性能试验机。第一种机型目前应用渐少；如以第二、三两种机型对比，第二种机型在橡胶工业应用中，料筒直径小、有效长度长，装料和清洗不易，而且柱塞速度档次少、间隔大，自动控制程度较低以及不能自动测量口型压胀等，应用受到限制，而孟山都加工性能试验机则应用较多。

孟山都加工性能试验机的原理图见图3-2-28，试验机分两部分，主机部分包括塞柱、料筒、口型和压出装置、激光发生器、激光接收器、液压驱动系统和温度控制器；另外一部分包括控制台、微处理机、压出口型膨胀检出的电子装置和记录器。试验机的料筒底部接近出口处装有压力传感器，可克服一般压出细管型加工性能试验机存在的料筒压力降的误差。料筒直径为 $19.05^{+0.012}_{-0.000}$mm，比一般的试验机大，可以简单快速装入同规格的试料并易于

清洗；料筒有效长度25mm；不同尺寸的口型剪切速率在 1～3000s^{-1}之间，便于研究聚合物的流动性；料筒底部出口的几何形状为60°的锥形，可减少滞流现象，试验胶料时可减少焦烧现象；塞柱速度为0.25～250mm/min，最小变量为 0.25mm/min，有利于研究聚合物熔体破裂的临界剪切速率；试验程序由微处理机控制，试验条件一次输入，直至全部试验结束，中间可以暂停并可在四个压出区保压暂停，以进行不同的加工性能试验。试样体积7.24cm^3，试验温度38～232℃，通过试验可以测定聚合物或胶料表观粘度η_a、剪切应力 τ_a、剪切速率$\dot{\gamma}$、口型膨胀（以百分数表示）、"熔体断裂"（压出物的表面状况）、应力松弛以及焦烧性能。概括起来说：这种试验机可以测定聚合物的粘度、弹性和硫化性能。现仅就对试验机所测的粘度和弹性的影响因素加以叙述。

（1）粘度试验的影响因素　对于橡胶工艺的某一单元工艺来说，橡胶或胶料的粘度在很大程度上决定着该工艺的产量和效率，如混炼中配合剂的混入、混炼时能量的消耗、混炼状况、压出的产率和操作工时等都与胶料粘度直接相关。

a．温度对粘度的影响　在影响粘度的诸因素中，以温度对粘度的影响最为显著。胶料的粘度在很大程度上受聚合物粘度的影响，聚合物粘度-温度之间的关系，在同一生产厂的同规格的聚合物批次之间是相同的；当使用不同生产厂的聚合物时，由于聚合条件的不同，对温度的反应也不同。同样，温度对胶料粘度的影响，要受配方中软化剂和填充剂的制约。所以，预测聚合物的工艺特性，必须在工艺温度下进行试验。图3-2-29为温度对四种橡胶粘度的影响，从图中可以看出，粘度随温度的升高而降低，温度对丁腈橡胶粘度比较敏感，其次是氯醚橡胶，丁苯橡胶和氯丁橡胶的粘度在不同温度下比较接近，趋势相同。

图 3-2-28　霍山都加工性能试验机原理图

1—能控温的塞柱；2—能控温的料筒；3—压力传感器；4—可调换的细管口型；5—控温室；6—激光发射器；7—转动三棱镜；8—激光接收器

图 3-2-29　温度对橡胶粘度的影响

1—丁腈橡胶(Hycar)；2—丁苯橡胶(SBR 1500)；3—氯丁橡胶(W型)；4—氯醚橡胶

1P=0.1Pa·s

b．剪切速率对粘度的影响　在某一工艺中，温度和剪切速率是预测材料对该工艺过程适应程度的两项重要指标。自然，工艺中确切的剪切速率是难以测定的，一般只知道剪切速率的数量级。对低剪切速率的工艺过程来说（如模压工艺），使用门尼粘度计测定胶料的加工性能就可以了；但是，对高剪切速率的工艺过程来说，就不能用那样低的剪切速率仪器进行工艺控制。适于采用高剪切速率仪器测定粘度的加工工艺如压出或注塑工艺，对于高剪切速

率的混炼工艺，在研究配方适应性时，也应使用这种仪器。从图3-2-30可知，A、B两种氯丁橡胶胶料，在低剪切速率区胶料B的粘度比胶料A低，即胶料B的加工性能好一些；但在剪切速率$10\sim10^2s^{-1}$以后，胶料A的粘度比胶料B低，这就是说用低剪切速率的仪器所测定的加工性能的优劣，并不一定在高剪切速率区有同样的加工性能，由此说明剪切速率对粘度的影响。

（2）弹性试验的影响因素　粘度的测量确定了材料对工艺条件的适应性，而在弹性范畴包括口型膨胀、尺寸稳定性、生胶强度和抗变形性等，在常用的仪器中能测量的还不多。经常发现聚合物具有相同的门尼粘度和平均分子量，却具有不同的加工性。这种问题属于弹性范畴，主要决定于分子量分布的不同或者说凝胶含量不同。分子量分布的差异对整个工艺都会产生影响，并且会影响产品的最终性能。研究证明，分子量分布的差异是混炼工艺产生质量问题的最根本的原因，也可以说，加工性能测定，从本质上讲，是工艺过程对分子量分布的一个反响。但是，J. L. Leblanc[21]认为分子特性的有关数据是用GPC测定的，测定之前已将橡胶中的凝胶抽提除去，所以，得到的结果并不完全能正确预测加工性能。

图 3-2-30　剪切速率对粘度的影响

图 3-2-31　戈威口型的规格尺寸(mm)

A—7.62；B—6.60；C—4.44；D—7.24；E—7.62；F—13.97R；G—2.16；H—1.90；I—3.05；J—0.51；K—13.33R；L—3.56；M—3.301R；N—0.32R；O—20.32R；P—0.25R；Q—3.56；R（直径）—15.87；S—0.13；T—4.06；精度—±0.025；面积—50mm²

图 3-2-32　圆口型示意图

2. 用口型研究胶料的加工性能[22]

根据ASTM D2230的规定，这种方法采用螺杆直径不大于50mm，可调速和控温的试验室挤出机，使用Garvey口型和圆口型，参见图3-2-31和图3-2-32，进行压出试验，研究胶料的加工性能。在没有压出型细管加工性能试验机的情况下，可以直接进行压出加工性能试验；在有压出型细管加工性能试验机时，可以作为该机的中间试验或补充试验。试验开始前，按标准要求调好螺杆、机身和机头的温度，螺杆转速调到45r/min，先用标准胶料进行压出试验，当压出物表面、锐角部分和薄断面都达到最佳数据时，即按A法分级都达到4或按B法分级达到10A，以这种试验条件保持不变，进行试验胶料的压出试验，调节试验条件直到压出物达到表面光滑、棱角锐利和薄断面完整为止，记录试验条件。

图 3-2-33 分级方法A的表观分级标准
a—膨胀和气孔率；b—边缘；c—表面；d—楞角

图 3-2-34 分级方法B的表观分级标准
a—边缘；b—表面

压出物表面状况分级方法有A、B两种方法。分级方法A：共分四个独立的级别（如图3-2-33），每级第一个数字代表压出物膨胀程度和孔隙率；第二个数字代表30°角处的尖锐度和连续性；第三个数字代表表面光滑程度；第四个数字代表棱角的尖锐度和连续性，每项又分四级，1级最差，4级最佳。分级方法B：用数字和字母合并对压出物表面状况进行分压，将30°的光滑程度和连续性分为10级，从1级（最差）到10级（最佳）；字母从A（最佳）到E（最差），代表压出物表面光滑程度，参见图3-2-34。根据上述标准，标准胶料的压出物首先要求达到分级方法A的（4，4，4，4），或者达到分级方法B的10A。用同样试验条件压出试验胶料，按分级方法A或分级方法B评定压出物的表面等级，然后，评定试验胶料的加工性能。图3-2-32中的圆口型用以评估胶料的压出物尺寸稳定性，也是以标准胶料进行对比，可以测定相对压出量和相对压出收缩量。压出物表面状况评级方法，对研究胶料的加工性是有利的，但表示方法带有一定程度的主观性，所以，这种方法很难作为产品的规格标准。另外，这种方法不能定量测定压出率和口型膨胀，说明方法本身有一定局限性。

（三）塑性变形测记试验仪

1．塑性变形测记仪的工作原理和性能[28]

塑性变形测记仪也称转矩流变测记仪，工作原理是在仪器测定装置中的物料对转子或螺杆所产生阻力，应用波郎尼测功器测定转矩。其结构原理见图3-2-35，密闭室1中的转子由无极变速电动机2带动，由于胶料粘度的变化，对转子产生不同的阻力，此阻力通过测功系统可从转矩指示器3以N·m为单位指示出来，并通过记录仪4绘出转矩-时间曲线和物料温度-时间曲线。转矩根据仪器的型号不同而异，最高转矩可达400N·m。记录杆的微小振动由可调阻尼器5吸收，阻尼时间的选择会影响曲线峰的宽度。电动机2的速度，根据仪器型号不同可调范围在5～250r/min之间。密闭室1的夹层中根据需要可由外接的恒温槽中通入冷或热的介质，胶料的温度用插入小密炼机的密闭室或小挤出机料筒的热电偶连续测定并记录。这种仪器具有多种用途，一台主机可以更换凸轮式混炼器和螺杆挤出装置，还配有作其它试验的附件如测定炭黑吸油的自动滴管，挤出机附件有各种机头，其中包括戈威压出口型、细管型压出机头等。使用电测法测定转矩的仪器，还可与微型计算机联机，实现对转矩-时间曲线自动计算、显示、打印并绘图。已开发的微型计算机程序有弹性体流动硫化特性的评价、挤出机（带细管或窄缝口型）测定高聚物粘度等。综合起来，电测法塑性变形测

记仪有以下优点：①组合式结构，同一主机可和各种规格的测量头配用，可以快速简便地进行互换，应用面广，清洗方便；②试样用量少，重复性好；③温度、转矩等可调参数范围广；④装有剪切销过载保护装置，做探索性试验时，安全可靠；⑤主机与附件、辅机配套，可组合成"生产线"，进行从原材料到制品的全面评价；⑥备有电子计算机评价的程序，使测试结果更客观，更节省时间和劳力。

2．塑性变形测记仪的应用

（1）转矩-时间曲线　橡胶的混炼采用凸轮式混炼器，混炼时转矩的变化见图 3-2-36 转矩-时间曲线。混炼开始，上顶栓降下压在物料上，这时物料温度和密度均较低，图中

图 3-2-35　塑性变形测记仪结构原理图
1—密闭室；2—电机；3—转矩指示仪表；4—记录装置；5—油阻尼器；6—平衡轮；7—轴承；8—接恒温槽的出入口

图 3-2-36　用塑性变形测记仪做的丁苯橡胶1712和N 339炭黑混炼曲线
混炼条件：50r/min；138℃；进混炼（a）—上顶栓落下；（b）—炭黑混入时间或第二转矩峰；（c）—t' 时间；（d）—排胶
（1kgf·m=9.80665N·m）

（a）点呈现了初始阶段的高转矩。由于粉料混入橡胶，温度逐渐升高，物料容积减少，转矩迅速下降；继之粉料大量混入橡胶，粘度回升，转矩又迅速增加。遂形成（b）点处"第二转矩峰"，从混炼开始到（b）点称之为达到"第二转矩峰"时间或称"炭黑混入时间"(BIT)，这个时间的长短是衡量各种橡胶加工性能优劣的重要参数。随后，由于橡胶分子断裂和填料在橡胶中分散，转矩又逐渐减小达到（c）点，此点对应的时间称之为"t' 时间"。到（c）点后转矩变化已由宽幅变成较为光滑一致的曲线，这时90%以上的炭黑已在橡胶中分散，所以，经常用与（c）点对应的 t' 时间表征炭黑分散以及橡胶与炭黑相互作用趋于稳定。混炼继续进行到 t' 时间以后转矩上下变化幅度渐小，逐渐变得十分均称。炭黑混入时间对橡胶种类很灵敏，同橡胶的加工性能相关，炭黑混入时间短者，加工性能优越。

（2）塑性变形测记仪与大型密炼机有关参数的相关性　对塑性变形测记仪的混炼转矩-时间曲线和由密炼机得到的功率-时间曲线，通过功率积分仪求得单元输入功 W。（或称单元功）。已被建议作为表征橡胶-填料等配合剂的混炼加工性能的有用参数。单元功的理论是将胶料在本伯里型密炼机中受到复杂的作用力加以简化，首先假设炼胶的功主要是剪切功；其次剪切功正比于每单位体积胶料所耗用的电功率。对于本伯里型密炼机单元功用式

(3-2-17) 计算：

$$W_u = W_t/V_b = 3.6\int_{t_1}^{t_2} P(t)\,dt/V_b \qquad (3\text{-}2\text{-}17)$$

式中 W_u——单元功，MJ/m³；

W_t——总功，MJ；

$P(t)$——功率，kW；

t——时间，h；

V_b——胶料体积，m³。

对塑性变形测记仪，单元功用式（3-2-18）计算：

$$W_u = W_t/V_b = 2\pi S_R \times 9.8\times 10^{-6}\int_{t_1}^{t_2} T(t)\,dt/V_b \qquad (3\text{-}2\text{-}18)$$

式中 S_R——转子转数，min^{-1}；

T_t——转矩，N·m。

根据单元功理论，凡胶料在高剪切条件下进行混炼，不论是在塑性变形测记仪中或者在大型密炼机中，不必考虑密炼机型号的大小和密炼机的速度，采用单元功即可进行胶料工艺性能比较。这样就可以比较顺利地将试验室研究混炼过程得到的结论，按比例转到实际生产中去。同时，单元功与混炼工艺中门尼粘度、口型膨胀、炭黑分散以及结合胶等性能有一定的相关性。如将门尼粘度、口型膨胀等加工质量表征性能作为单元功的函数，便可以得到一系列加工轮廓曲线，用以评估橡胶的混炼加工性能。图 3-2-37，为橡胶/炭黑胶料的门尼粘度-单元功关系曲线，曲线方程可用式（3-2-19）表达：

$$\lg ML = a\lg W_u + \lg b \qquad (3\text{-}2\text{-}19)$$

式中 ML——橡胶/炭黑母炼胶在100℃下测定的门尼粘度；

a——曲线斜率；

b——截距。

式（3-2-19）中 a 为橡胶/炭黑胶料门尼粘度-单元功曲线的斜率，称作粘度-功因数（VWI）。VWI大时，表明混炼过程自始至终断裂速率越来越大，预示最后加工成的胶料可能又软又粘；当VWI小时，对改进混炼有利。

口型膨胀-单元功的关系曲线如图3-2-38所示，口型膨胀峰出现的相对顺序同混炼加工性能优劣顺序相吻合。换言之，口型膨胀峰处的W_u小，BIT相对短，VWI小，炭黑易分散，分散度亦相对高，混炼效果好。从图3-2-38可见，口型膨胀峰处90%以上的炭黑已经分散。也可以说，口型膨胀-单元功曲线峰值的位置，是求取低水平未分散炭黑所需要的最小单元功的良好表示。

采用单元功原理画出混炼工艺轮廓图，就可以将试验室混炼工艺参数延伸到生产中去。图3-2-39就是门尼粘度和塑性变形测试仪的转矩作为单元功的函数所作的混炼工艺轮廓图，由图3-2-39可以看出，第二转矩峰或炭黑混入时间以后随着单元功的增加，胶料粘度逐渐降低。还可看出工厂第一阶段混炼的单元功比试验室第二转矩峰时低，即工厂第一阶段混炼仅用较短时间即可获得比试验室好的胶料。

混炼工艺轮廓图还可以包括口型膨胀、结合胶、分散程度、胶料温度、戈威口型压出物评定以及有关物理性能等，将这些试验数据汇总到一张图上，更便于比较，而且直观，参见图3-2-40。

图 3-2-37 聚合物中苯乙烯含量对门尼粘度-单元功的关系曲线的影响

1—乳聚顺丁橡胶；2—丁苯橡胶1712（苯乙烯含量为23.5%；3—丁苯橡胶8227（苯乙烯含量为39.5%）

配方：充油乳聚聚合物 137.5 份；炭黑 N339 69份，用塑性测记仪混炼粘度-功指数（斜率）：顺丁橡胶 −0.537；丁苯橡胶1712 −0.428；丁苯橡胶8227 −0.186

图 3-2-38 聚合物中苯乙烯含量对口型膨胀-单元功曲线的影响

混炼条件和图中符号所代表的聚合物与图3-2-37同；圆括号中的数字为未分散炭黑(%)

图 3-2-39 门尼粘度和塑性测记仪转矩与单元功的关系曲线

胶料为乘用车轮胎胎面胶的母炼胶；1—塑性测记仪，50r/min，不同时间，138℃排胶；2—B型密炼机，77r/min，2.5分钟，141℃排胶；3—1A密炼机，60r/min，4.0分钟，136℃排胶；4—11号密炼机，40r/min，5.0分钟，143℃排胶；5—27号密炼机，26r/min，6.3分钟，146℃排胶

(1kgf·m=9.80665N·m)

图 3-2-40 混炼时胶料各种性能发生变化的综合

1—粘度；2—口型膨胀；3—结合橡胶；4—分散；5—温度

（3）焦烧试验 塑性测记仪若采用凸轮式混炼器可以进行胶料的焦烧试验，由于门尼粘度计的剪切速率较低，凸轮的转数采用 50r/min，试验温度可采用 120℃或更高一些，放入胶料后自动记录仪绘出转矩-时间曲线，曲线的形状与门尼焦烧曲线相似。焦烧时间可采取由转矩-时间曲线最低点，上升98或 245 N·m所对应的时间。即可测定焦烧时间，也可测定硫化速率。两种仪器测定的焦烧数据，见表3-2-13。由表中可以看出，塑性测记仪和门尼粘度计的焦烧趋势相同，没有出现矛盾现象。塑性测记仪在 121℃、50r/min 条件下得到的

焦烧性能，大体与门尼粘度计所测定的结果相近。

表 3-2-13 塑性测记仪与门尼粘度计所测焦烧性能对比①

仪器试验条件	塑性测记仪		门尼粘度计
	121℃	135℃	121℃
焦烧时间，min			
胶料A	19.6	7.6	19.0
胶料B	25.5	8.5	20.0
胶料C	41.0	12.5	23.0
对比率			
胶料A	100.0	100.0	100.0
胶料B	130.0	112.0	105.0
胶料C	210.0	164.0	120.0

① 凸轮转数为50r/min，塑性测记仪采用由最低转矩上升到98N·m的时间；门尼粘度计为上升10点的时间。

（四）粘性试验[27~32]

未硫化胶料的粘性和格林强度（Green strength）是橡胶制品成型工艺和硫化前的重要指标，粘性是两种材料的表面在压力下经过短时间的接触后耐剥离的性能。当两种材料成分相同时，其粘性叫作自粘性；两种材料的成分不同时，其粘性叫作粘着性。未硫化胶料的格林强度是指胶料在硫化前耐变形和破断的性能。

用于制造轮胎的胶料（或其它层贴制品如输送带、胶管等），都需要有一定的粘性和格林强度，因为未硫化的轮胎是用成分相同或不相同的胶布和胎面胶贴起来的，这就不仅要求各种成型半成品具有一定的粘性，还要求具有耐蠕变的性能，因为未硫化的轮胎在硫化前要放置甚至悬挂一定时间；同时未硫化的轮胎还要有一定强度，在放置过程中不应产生蠕变。以至入模前受到过多的破坏，甚至在定型膨胀前发生撕裂现象（或者发生在子午线轮胎二段成型）。粘着性对压敏胶带也是一种重要性能。

橡胶的粘性涉及面很广，是一个复杂的问题，欲要求胶片间或胶布与胶片之间的粘性高，必须满足以下三个条件：第一，两表面应达到分子间的紧密接触；第二，界面上应发生分子链的扩散；第三，两表面的结合在破坏前应能耐高应力。上述三个条件第一方面涉及高分子流变学，实质上是胶料的粘性问题；第二方面牵扯到扩散方面的问题，与相容性、溶解度参数、喷霜等有关；第三方面涉及变形力学，实质上是未硫化胶料的内聚力问题即胶料强度问题。目前在橡胶加工中除天然橡胶和聚异戊二烯橡胶的粘性适中外，余者都需要改善其粘性，以谋求适于工艺操作保证产品质量的要求。因此，研究测定胶料的粘性试验方法和仪器就显得很重要了。

1. 试验方法

在生产中经常会遇到试验两种胶片或两种胶布的粘性，以决定工艺条件。如轮胎用的胶帘布，可在成型鼓上对一定规格尺寸的胶帘布加适当压力，然后观察胶帘布间剥离所用力的大小。这是一种实际试验粘性的方法，但不够科学，因为试验条件无可比性，试验结果缺乏科学性，而且不易标准化。但是这种方法无疑对科学的试验方法的研究有一定的启示作用。到目前为止，国际上已发表过的粘性试验装置在20种以上，但尚未标准化。我国曾由民主德国进口KPG1 粘着力试验机，除可作雨布的粘附强度外，还可作胶料的粘性试验。国际上常

用的粘性试验装置以试样形状分类有两种，一种叫对接粘性试验机，试样形状见图3-2-41，具有代表性的试验机如粘着计（Pick up tester）、粘性计（Tel-tack tester）和选取上述两种试验机的优点改良而成的一种改良粘着计（Pick ma tack tester），该测定器的示意图见图3-2-42。三种粘着测定仪的主要试验条件见表3-2-14。这类测定仪的试样对接方式与汽车内胎胶接口时类似，有一定实用意义。另外一种叫剥离粘性试验，试样为条状，其压制结构和排列顺序如图3-2-43。胶料先压制成一定厚度的胶片，一面贴上补强布，一面贴上衬膜（聚酯薄膜），用特定厚度的框模在热平板间以一定温度压一定时间，放置一定时间后，进行粘性剥离试验。试验前取两个试样先将衬膜剥去，立即将胶面粘贴在一起，以一定压力压一

图 3-2-41 粘着计示意图
1—测力装置；2—试样；3—试样台

图 3-2-42 粘性测定仪构造示意图
1L—下部试样；1U—上部试样；2—档板；3—试样固定器；4—下限制器；5—电动机；6—测力计；7—复原装置；8—上限制器；9—提架

表 3-2-14 三种粘性测定仪的主要试验条件

测定仪名称	负荷 N	拉伸速度 mm/s	接触时间 s	接触面积 mm²
粘着计	4.90	2.00	12	14×1
粘性计	4.39	0.37	30	6×5
改良型粘着计	4.90	0.08，0.10，0.13，0.17，0.25 0.33，0.44，0.50任选	2～60	—

定时间，然后在普通拉力试验机上以较低的拉伸速度（如50mm/min）测定胶料的剥离粘性。

这种试验目的是研究工艺上的问题，所以，应尽量采用与工艺相同或相似的条件。第一，制作试样胶料的粘度和胶片的厚度尽量与车间生产相同，最好使用车间的胶片或胶布，如不可能，也可使用由试验室小开炼机压出的胶片；第二，为了进行粘性试验，必须在胶片的底面贴压补强布，补强布的结构和密度大体与车间用布相当，胶片的另一面必须贴衬膜（见图3-2-43），这样一方面可以防止试验面污染，另一方面可防止喷霜；第三，胶片两面分别贴上补强布和衬膜后的总厚度，应比框模的厚度稍厚一些，加压时才能将胶压到线纹中间，试验时不会使胶片与布层脱落，压制后的试样表面应平滑，不应有褶纹，通常加压温度为80～100℃，时间3～10分钟；第四，试样的加压条件和卷取条件尽可能与车间条件一致，如车间中压延后的胶布要先冷却，后用垫布卷取，试样也应如此，以衬膜代垫布；第五，试

样的放置也应与车间环境条件相似（如温度、湿度等），可在不同放置时间进行粘性测定。

剥离粘性试验由于剥离角度不同，可分为90°与180°两种，图3-2-44为180度剥离粘性试验示意图。通过剥离粘性试验，可测定格林强度和相对粘性。格林强度试样可用上述试样的制备方法所制得的试样，将两个试样的衬膜剥去，立即将两试样的胶面贴牢，然后用相当

图 3-2-43 剥离粘性试样压制示意图
1—上热平板；2—衬膜；3—橡胶试样；4—框模；5—补强布；6—衬膜；7—下热平板

图 3-2-44 180度剥离试验示意图
1—弹性体；2—补强布

两个试样厚度的框模，在一定温度下压相当时间（试样一头应用衬膜隔开一定长度，便于在试验机上夹试样），放置一定时间后，在普通拉力试验机上进行剥离试验。为了计算相对粘性，应将粘性试验的试样剥去两个衬膜后立即粘贴，为使与格林强度的热历程相同，可在与上述条件相同的条件加热加压，同样放置条件作剥离粘性试验。相对粘性是剥离粘性除以格林强度，数值在0到1之间，即粘性的最大限度为格林强度。相对粘性为1时说明两个胶面完全接触并且在两表面间发生了分子链的扩散，等于0时说明接触或扩散受到了限制。粘性试验结果表示方法有两种：第一，采用恒定负荷，对接粘性则测定完全分离的时间，面剥离粘性则测定剥离一定长度所需的时间；第二，采用恒定伸长率，对接粘性则测定试样完全分离时最高应力，而剥离粘性则测定剥离面上单位面积耗用的能量。在对接粘性和剥离粘性两种试验中，对接粘性试验的缺点是很难得到重复性好的均匀对接，目前以剥离粘性试验发表的文献较多。

2．试验影响因素

（1）温度　温度对试验结果的影响比较复杂，当两个试样剥掉衬膜立即粘贴是在室温下进行的，而粘性试验是在升温条件下进行的，因为升温条件下格林强度（粘性的最大极限）下降，而粘性也下降；当两个试样粘贴是在升温条件下进行的，面粘性试验是在室温条件下测定的，由于在较高温度下，界面间分子链充分扩散，结合较强，粘性呈增加趋势；当粘贴和粘性试验皆在升温条件下进行时，则有

图 3-2-45 试验温度对丁苯橡胶、天然橡胶的纯胶配方粘性的影响
1—天然橡胶；2—丁苯橡胶

两种可能：一是由于两界面结合较强，粘性是增加趋势；二是由于格林强度下降，而粘性下降。图3-2-45为试验温度对丁苯橡胶和天然橡胶的纯胶配方粘性的影响。由图中可以看出，天然橡胶的格林强度在高温下急剧下降，这不仅由于分子链端纠缠的解除，变得容易流动，而且也由于在结晶的熔点以上不可能再产生拉伸结晶的缘故。而丁苯橡胶却是另外一种情况，由于接触界面上联结非常弱，丁苯橡胶在升温条件下格林强度降低，被在升温条件下界面结合得到改善所抵消，所以，温度对粘性的影响不大。

（2）粘贴压力和时间　以纯丁苯橡胶和天然橡胶与丁苯橡胶以20:80的并用胶贴上补强布后，在不同负荷、不同时间条件下作剥离粘性对比试验，试验结果见表3-2-15。由表中可以看出剥离粘性随负荷的增加而增加，但是不规律，当负荷增加时，纯丁苯橡胶剥离粘性增加较明显，并用胶料的粘性有明显的改善。

表 3-2-15　不同负荷和时间的剥离粘性对比

胶　料	剥离粘性，kN/m					
	负荷49N			负荷7N		
	10min	60min	300min	10min	60min	300min
纯丁苯橡胶	0.40	0.43	0.36	0.28	0.24	0.30
天然橡胶：丁苯橡胶 20:80	0.70	0.75	0.65	0.57	0.62	0.64

（3）拉伸速度　拉伸速度对粘性试验结果的影响，不只是对试验方法研究重要，而且在实际生产中也很重要。图3-2-46是丁苯橡胶和天然橡胶在不同拉伸速度下的剥离粘性。由图中可以看到，拉伸速度对天然橡胶和丁苯橡胶都有影响，相对来说丁苯橡胶对拉伸速度的依赖性比天然橡胶高，因此，可以推论，有的胶料在成型轮胎时粘合得很好，由于对于拉伸速度的依赖性，在入模前悬挂时，胶料可能发生过多的流动或破坏，说明这种胶料的粘性不耐长时间蠕变性能。

图 3-2-46　天然橡胶和丁苯橡胶胶料不同试验速度对剥离粘性的影响
1—天然橡胶；2—丁苯橡胶

（4）放置时间　车间的胶布或胶片放置时间应有严格规定，长时间放置的胶布或胶片的粘性会下降，影响工艺性能。表3-2-16是在氧气中放置的胶片所做的剥离粘性。三种橡胶中只有丁基橡胶氧化后的粘性保持率最高，因为它属于近于饱和的橡胶，所以，比不饱和的丁苯橡胶和丁腈橡胶的粘性保持率高。

（5）刷溶剂　当胶布或胶片表面有污物时，可用刷溶剂的办法清除掉，刷溶剂后的胶片表面可增加粘性。表3-2-17是刷溶剂对放置前后的天然橡胶和丁苯橡胶粘性的影响。由表中可以看出，天然橡胶放置时间对粘性有一定影响，但不大，而且表面刷苯后粘性增加了1倍。而丁苯橡胶放置时间的影响较为突出，未经放置的本来粘性较低，刷苯后几乎增加2倍。而放置后的即使刷苯剥离粘性也没有多大改善。

表 3-2-16 胶片在氧气中放置对粘性的影响

橡 胶	氧化前的粘性 kPa	相对粘性	氧化后的粘性 kPa	粘性保持率 %
丁基橡胶	297	0.91	166	56
丁苯橡胶	304	0.86	35	12
丁腈橡胶	421	0.85	25	5.9

表 3-2-17 刷溶剂对丁苯橡胶和天然橡胶粘性的影响

胶料	放置时间 d	粘性，N/cm²		胶料	放置时间 d	粘性，N/cm²	
		未刷	刷苯后			未刷	刷苯后
天然橡胶	0	1.18	2.39	丁苯橡胶	0	0.60	1.68
	1	1.02	2.37		1	0.50	0.94
	2	0.94	2.35		2	0.46	0.92

（6）胶面的粗糙程度和再粘贴　车间的胶布或胶片用垫布缠卷后，由于缠卷的松紧不同，胶面往往印上许多布纹，布纹是胶面粗糙度的一种情况，再有就是由于辊筒表面的质量和精炼胶的质量使胶面粗糙不一，胶面粗糙程度对粘性究竟有没有影响。在工艺中还常发生胶布粘贴不合要求再进行粘贴，再粘贴对粘性有没有影响。这类情况在试样制作时，也时有发生。试验室制备表面上不同粗糙度的胶片，可用不同的衬膜，在框模中加热加压制成带有补强布的表面粗糙不同的胶片，然后剥去两个试样上的衬膜，立即加热加压粘贴，放置一定时间后，在普通拉力试验机上进行剥离粘度测定。由表3-2-18中可以看出，天然橡胶的剥离粘性不受不同光滑表面的影响，试验数值大体相同，最粗糙的表面仅下降约40%；而胶面粗糙度对丁苯橡胶的影响非常大，光滑表面的丁苯橡胶的剥离粘性只相当天然橡胶的70%，面最粗糙的表面丁苯橡胶几乎失掉了剥离粘性，由此说明，丁苯橡胶胶料表面如果非常粗糙，则不能牢固地粘贴，不合工艺要求。同时也说明天然橡胶比丁苯橡胶在相同压力下流动快。再粘贴试验是将作过剥离粘性的试样立即再加压粘贴，重作剥离粘性试验，由表中还可以看出，天然橡胶尚有一定的剥离粘性，最粗糙的表面剥离粘性并不低，面丁苯橡胶则几乎失掉剥离粘性。由此可以说明在工艺上再粘贴是不可取的。丁苯橡胶胶料则更不可取。

表 3-2-18 天然橡胶、丁苯橡胶胶料表面粗糙度对剥离粘性的影响

不同衬膜和粗糙度①		表面能量 N/m	剥离粘性，kN/m			
			一次粗贴		再粘贴	
			丁苯橡胶	天然橡胶	丁苯橡胶	天然橡胶
1	光滑表面	0.020	1.60±0.20	2.06±0.38	<0.02	0.85±0.17
2		0.041	1.56±0.28	2.05±0.39	<0.02	—
3		0.031	1.31±0.26	2.01±0.52	0.027±0.01	0.38±0.16
4		0.800	0.68±0.23	2.28±0.70	0.061±0.04	0.42±0.21
5	中粗糙度	0.039	0.40±0.04	1.92±0.23	—	—
6	最粗糙	0.032	<0.02	1.27±0.18	<0.02	0.88±0.18

① 1—Tedlar bilm；2—聚酯膜；3—聚乙烯膜；4—铝箔；5—涤纶布；6—聚丙烯垫布。

第二节　未硫化橡胶硫化性能试验

一、门尼焦烧试验[33,34]

（一）试验方法

门尼粘度计的结构原理和试验原理在本章第一节塑性试验部分已做过叙述。根据国家标准GB 1233规定，门尼焦烧试验一般采用大转子，直径为38.10±0.03mm，当试验高粘度胶料时，允许使用小转子，其直径为30.48±0.03mm，焦烧试验温度一般采用120±1℃，若有特殊需要，可以使用其它试验温度。ISO667和BS1673/4—69皆采用大转子做焦烧试验，ASTM D1646—81和JIS K6300—74与我国国家标准相同。

图 3-2-47　门尼粘度计的硫化特性曲线

用门尼粘度计测定胶料的焦烧和硫化特性曲线如图3-2-47所示。国际上一些国家标准也选用这种方法测定胶料的焦烧。焦烧时间和硫化时间以如下方法测定。

焦烧时间t_5（大转子）、t_3（小转子）为从最低粘度开始上升到5个（大转子）或3个（小转子）门尼粘度值所对应的时间（分钟）；硫化时间t_{35}（大转子）、t_{18}（小转子）为从最低粘度开始上升到35个（大转子）或18个（小转子）门尼粘度值所对应的时间（分钟）。

用大转子试验时，硫化指数$\Delta t_{30}=t_{35}-t_5$；用小转子时，硫化指数$\Delta t_{15}=t_{18}-t_3$。硫化指数低时硫化速度快，硫化指数高时硫化速度慢。

有人提出根据门尼粘度曲线用下式计算最适硫化时间：

$$T=t_5+K\cdot\Delta t_{30} \tag{3-2-20}$$

式中　T——最适硫化时间，min；

K——硫化反应速度系数；

$t_{\Delta 30}$——硫化指数。

从式（3-2-20）求得的最适硫化时间与从应力-应变曲线求得最适硫化时间具有较好的相关性。k值与橡胶的种类、硫化温度和硫化体系有关。以上求硫化指数和最适硫化时间都是用外推法计算出来的，有一定人为误差。

（二）试验影响因素

1. 温度和湿度

同一胶料在一定温度下测定的焦烧时间与同一温度在硫化平板上测定的硫化开始时间是不一致的，一般门尼焦烧时间比硫化平板上所测定的硫化开始时间要慢一些。其原因可根据图3-2-48推测出来，当放入试料合模1分钟后，胶料温度为141℃，2分种为145℃，13分钟为149℃，达到平衡时间约为10分钟。如果测定模腔与胶料之间以及转子与胶料之间的温度，合模1分钟后两者温度相差20℃以上，10分钟后才达到平衡。从这个事实看，就可以理解用门尼粘度计所测定的焦烧时间比用硫化平板测定的硫化开始时间要慢一些的原因了。门尼粘度计所用胶料较厚，试样达到试验温度的时间较长，是这种仪器的缺点，作有关对比时

应注意这一点。

目前橡胶工艺逐渐向高温、高速方向发展，虽然在胶料和配合剂方面采取了相应措施，但焦烧的问题是不容忽视的。按照国家标准GB1233规定焦烧试验温度为120℃。这个温度对天然橡胶是适宜的，丁苯橡胶和丁基橡胶最好采用较高的试验温度，如采用120℃做焦烧试验，可采用焦烧温度系数（即硫化温度系数）按照式（3-2-21）计算其它温度的焦烧时间。

$$t_\theta = t_T \cdot \alpha \cdot (T-\theta)/10 \qquad (3\text{-}2\text{-}21)$$

式中 t_θ——θ温度时的焦烧时间，min；

t_T——T温度时的焦烧时间，min；

α——焦烧温度系数，在70～180℃范围内焦烧温度系数大体在1.7～2.6之间；

T、θ——温度，℃。

图 3-2-48 门尼粘度计测定的橡胶温度-时间曲线

1—粘度曲线；2—橡胶的温度曲线

图 3-2-49 轮胎胎面胶和布层胶焦烧时间-温度曲线

—为焦烧系数$\alpha=2$时的标准曲线

表 3-2-19 同一胶料在不同温度条件下放置对焦烧时间的影响 单位：min

试验次数 \ 湿度，%	30～40	在干燥器中放置	95～100
1	12.5	13.5	7.2
2	12.3	13.2	7.3
3	11.9	13.1	7.9

图 3-2-50 胶料水分对焦烧时间的影响胶料配方

	1	2	3
天然橡胶	100.0	100.0	100.0
硬脂酸	0.5	4.0	0.5
氧化锌	6.0	6.0	6.0
促进剂MBTS	—	1.0	—
促进剂MBT	0.5	—	0.5
硫　黄	3.5	3.5	3.5

不同温度对胶料焦烧时间的影响见图3-2-49。图3-2-50是水分对三种纯胶配方焦烧的影响，表3-2-19是湿度对以碳酸钙为填充剂的胶料焦烧的影响，由图和表中可以看出，湿度对焦烧的影响是很显著的，因此，焦烧试样贮存在干燥器中是非常重要的。

2. 转子的转速

焦烧试验经常遇到转子在胶料中打滑（将胶料研成粉末）问题，这时在记录仪上则画出不规则的曲线。如果发生在硫化程度比较深的

时候，则胶料发生撕裂，曲线下降如图3-2-51所示，这时会影响t_{30}的计算，可顺着曲线的趋势将曲线延长求出t_{35}，如不可能，应进行重复试验。有人提出在转子打滑后可改用低转速进行试验，转子不同转速对粘度-时间曲线的影响见图3-2-52。

图 3-2-51 转子打滑时的粘度曲线

图 3-2-52 转子不同转速的影响
天然橡胶胎面胶配方，采用大转子
～2r/min；—0.2r/min

3．转子花纹棱角磨损

转子使用一个阶段后，花纹棱角磨损，对胶的抓着力减小，容易发生打滑以致影响试验结果，所以，对转子花纹棱角要经常检查，必要时应及时更换。

4．隔离剂

按照国家标准规定，焦烧试验为防止胶料发粘不好启模，可采用玻璃纸或隔离剂，表3-2-20为不同隔离剂对焦烧试验的影响，从试验结果看，各种隔离剂对焦烧时间T_5的影响并不显著，但从操作角度考虑，最好使用玻璃纸，其次是硅油。肥皂水和肥皂片水溶液的隔离作用不大。粘模厉害，清理困难。

表 3-2-20 不同隔离剂对焦烧时间的影响

单位：min

隔离剂 / 配方编号	玻璃纸	肥皂水 1%	皂片水 0.5%	普通肥皂水 0.5%	硅油与水的混合液5%	中性皂水溶液
M-4	20.4	20.1	20.4	20.7	20.2	20.8
M-11	12.3	11.8	11.7	11.8	11.4	11.8
K-1	39.5	39.2	39.1	38.8	39.6	39.7

二、硫 化 仪[35~39]

（一）硫化仪的分类与试验方法标准化

硫化仪是在橡胶硫化过程中连续测定胶料硫化性能全部变化，并具有较高的测试精度的仪器。硫化仪自50年代末问世以来，至今已有30余年的历史。在它的发展初期即60年代，各式各样的硫化仪纷纷研制出来。这些硫化仪在使用上具有一定的局限性，而且都存在一定的缺点。时至今日，硫化仪的发展已处于相对稳定状态，其结构和试验原理基本定型，但也有新的发展。

硫化仪的分类，按其试样的变形方式分类，第一种是直线剪切变形硫化仪。这种硫化仪

根据试样间有无传力杆又可分为两类：试样中间有传力杆的以华莱氏硫化仪为代表，也是对试样施以应力，测定应变的典型；试样中间无传力杆，用下模腔作直线往复运动的，以ISO 6502中第一类硫化仪为代表，该标准统称之为无转子硫化仪。这类仪器是对试样施以应变而测定应力的，与华莱氏硫化仪不同。第二种是扭转剪切变形硫化仪。这种硫化仪根据有无转子又可分为两类：一类为振荡圆盘硫化仪.这种仪器为许多国家选作标准,也是应用较广，数量较多的仪器,如Monsanto公司的R100型或R100S型、我国的GK100型以及日本合成ゴム株式会社的JSR硫化弹性仪；二是无转子扭转振荡硫化仪，如Monsanto公司的MDR100型、日本JSR硫化弹性仪Ⅱ型以及联邦德国高斯菲尔特硫化仪等。这类硫化仪无论有转子的或是无转子的，都是对试样施以应变测定应力的。目前，有一种趋势是由有转子硫化仪向无转子硫化仪转变，因为，有转子硫化仪存在两个缺点：一是试样体积大，转子不能加热，当试样放入模腔后，试样温度达到稳定所需要时间长；二是转子与胶料产生的摩擦力也计入胶料剪切模量的数量之中，一方面是胶料模量数值中包含了不应有的因素，另一方面降低了数据的复现性水平。正因为如此，各主要生产硫化仪的公司都已试制了无转子硫化仪，其中尤应指出的是：原生产华莱氏硫化仪的华莱氏公司与英国橡胶塑料协会合作，试制成功无转子扭转振荡硫化仪。

在标准化工作中，国际标准组织于1983年公布实施ISO6502无转子硫化仪测定橡胶硫化特性的试验方法，从此，国际标准中既有无转子硫化仪又有有转子硫化仪的试验方法ISO 3417了。在无转子硫化仪试验方法中，采用了直线往复振荡硫化仪和无转子扭转振荡硫化仪两种仪器。而其它国家的标准中，还未公布无转子硫化仪的试验方法。

图 3-2-53 硫化仪主机结构示意图

1—塞柱；2—上板；3—温度计；4—下板；5—双锥型转子；6、10—加热器；7—圆垫；8—下模腔；9—上模腔

（二）硫化仪的结构和原理

1. 振荡圆盘硫化仪

（1）结构原理 这种硫化仪由主机和X-Y记录仪组成，最新的还有电子计算机运算和控制，主机结构示意图见图3-2-53。仪器运行时，电动机借助减速机、偏心机构、转矩传感器使主轴产生扭转振荡。上下平板内各有一个电热加热6、10为上下模腔2、4加热。下模腔4中心有一圆孔，转子杆5通过该孔与主模相连。这样主轴带动转子一起摆动。上模腔由

气缸1内的压缩空气使其上下移动。为了试验时模腔内的试样承受恒定的压力，Monsanto R100、R100S和国产GK100硫化仪的上模腔为弹性膜片，由于压力作用下的膜片的弹性变形，用以补偿胶料硫化时因体积收缩而引起的压力变化，从而保持试样所受压力稳定。原国产Ⅱ型硫化仪的上模腔为金属实体，试样胶料硫化时体积收缩，引起承受压力降低，导致转矩减小。试验时，转子在胶料中不停地摆动，在温度和压力下胶料逐渐硫化，模量也逐渐增加。模量由转矩传感器测量，以转矩值表示，传感器测量桥臂上的应变桥的输出端与X-Y记录仪相连。记录仪遂绘出胶料的转矩-时间曲线。有的硫化仪还配有电子计算机，可根据有关程序计算处理数据，并打印出试验结果。各国标准中硫化仪的主要试验条件见表3-2-21。

表 3-2-21 各国标准中硫化仪主要试验条件

标准号	温度控制精度 ℃	振动频率 周/min	振幅角 (°)
ASTM D2084-81	±0.3	10, 100	1±0.03
BS 1673/10-77	±0.3	3,10,100	1.00±0.02,3.00±0.06
HG 4-826-82	±0.5	3	3±0.02
DIN 53529/I-77	±0.3	3,10	6,2,1
ISO 3417-77	±0.3	100	100±0.02
SRIS 3102-77	±0.3	3,6,10,12,100	3,1

（2）试验原理　从流变学的观点可以说，迄今为止，各种硫化仪所采用的原理本质上是相同的，即模压在模腔内的试样连续地承受恒定小振幅和低频率的正弦剪切变形，由测力传感器测定剪切应力，以转矩单位表示，即胶料的剪切模量。从图3-2-54可以看出，当转子以一定的振幅角θ振荡，发生的位移为A，A值随半径r变化，A与θ的关系为：

$$360/\theta=2\pi r/A \tag{3-2-22}$$

$$\text{即}\quad A=2\pi r\theta/360 \tag{3-2-23}$$

在小变形条件下，振幅角对应的位移与振幅角对应的弦是近似值。剪切应力与剪切速率成比例，即：

$$\tau=G\cdot A/d=G\cdot 2\pi r\theta/360 \tag{3-2-24}$$

式中　G——剪切模量。

按照橡胶弹性理论，橡胶硫化时剪切模量与交联点密度之间的关系如下式：

$$G=\nu RT \tag{3-2-25}$$

式中　G——剪切模量；

ν——交联点密度；

R——气体常数；

T——绝对温度。

将式（3-2-25）代入式（3-2-24）则：

$$\tau=2\nu RT\pi r\theta/360d \tag{3-2-26}$$

由式（3-2-26）可见，当试样规格及厚度、振幅角和试验温度一定时，所测定的剪切应力与交联点密度成正比例关系。由记录仪所记录的剪切应力（或交联点密度）-时间曲线，便是胶料的硫化曲线，如图3-2-55。典型的硫化曲线可分成三个阶段，第一阶段代表胶料的加工性，是胶料在硫化温度下粘度或流动性的测定；第二阶段描述胶料的硫化速度，这段曲线的

起始点即硫化开始的时间，实际上就是焦烧点，曲线从此开始上升；第三阶段表明胶料达到了所要求的物理性能，在这个阶段，曲线变化有三种情况：第一种达到平衡的转矩值；第二种达到某一最大转矩值后，转矩开始减小，胶料硫化返原；第三种转矩值连续增大。为了解释硫化曲线，根据HG 4-826-82一般从图3-2-55的曲线上可得到下列参量：

图 3-2-54 硫化仪试样变形分析图

图 3-2-55 硫化仪的典型硫化曲线

M_L——最低转矩，N·m(kgf·cm)；

M_{HF}——平衡状态的转矩，N·m(kgf·cm)；

M_{HR}——最高转矩（返原曲线），N·m(kgf·cm)；

M_H——到规定试验时间之后仍然不出现平坦曲线或最高转矩的硫化曲线，所达到的最高转矩，N·m(kgf·cm)；

t_s2——振幅角为3°时初期硫化（焦烧时间），即从试验开始到曲线由最低转矩上升0.2N·m(2kgf·cm)时所对应的时间，min；

t_s1——振幅角为1°时初期硫化（焦烧）时间，即从试验开始到曲线由最低转矩上升0.1N·m(1kgf·cm)时所对应的时间，min；

$t_c(X)$●——试样达到某一硫化程度所需要的时间，即试样转矩达到$[M_L+X(M_H-M_L)]$时所对应的时间，min（建议X值取0.5和0.9）；

V_c——硫化速度指数，由式（3-2-27）计算：

$$V_c=100/(t_{90}-t_s2) \qquad (3\text{-}2\text{-}27)$$

式（3-2-27）所取数值，只是便于相对比较。有些产品需要接近饱和硫化，X值可选取0.95，即转矩达到95%的时间作为最适硫化时间。有些胶料硫化时不具有明显的交联饱和度，即转矩一直增大，硫化曲线不出现平坦区，此时很难确定转矩的最大值，对此情况可进一步提高试验温度，通常可以求得最大值。当不能改变试验温度时，可在特定的时间停止试验，按照图3-2-56和图3-2-57以求交联速度的方法找出最大转矩，即求交联速度$dS/dt=0$的最大转矩M_∞。

从图3-2-56曲线上任取四点，通过各点画切线，由切线的斜率求出交联速度dS/dt。然后以交联速度与转矩（各点对应的转矩）作图，如图3-2-57，通过四点引平行直线，将直线延长与横轴相交的交点就是最大转矩M_∞。

2. 无转子扭转振荡硫化仪

无转子扭转振荡硫化仪与振荡圆盘硫化仪相比，主要是有无转子之分，无转子扭转振荡

● 与ISO3417—77中$t_c'(Y)$相当。

图 3-2-56 硫化仪的硫化曲线

图 3-2-57 交联速度-转矩曲线

硫化仪与振荡圆盘硫化仪除有无转子外，外观相同结构上更为接近，所以，在介绍无转子硫化仪时，则以无转子扭转振荡硫化仪为代表，进行叙述。现以日本合成ゴム株式会社的硫化弹性仪Ⅲ型为例，对其主要结构加以说明，其主要结构和试样模腔结构示意图如图3-2-58。

图 3-2-58 硫化弹性仪Ⅲ型主要结构和试样模腔示意图

1—气筒；2—负荷传感器；3—试样模腔；4—光传感器；5—电动机和齿轮箱；6、7—加热器；8—上固定模腔；9—下固定模腔；10—上模腔；11—下模腔；12—试样；13—垫圈

结构上的主要特点是：下模腔是可以扭转振荡的，其与偏心轮、齿轮箱和电动机5相联，以固定频率（100周/min）进行振荡，振荡频率由光学检测器4测定。上模腔与负荷传感器2相联，用以测定转矩。上下模腔外套固定不动的模板，模板与模腔间有垫圈隔离，一方面可以使上下模腔自由转动，又可防试样胶料泄漏。下模板靠近下模腔的边缘处有跑胶的沟槽。上下模腔用电热器6、7加热，最高温度可达199.9±0.5℃。下模腔振荡的振幅角为±1°或±3°，与上模腔相联的负荷传感器与X-Y记录仪相联，可自动画出硫化曲线。本硫化仪的试验原理与振荡圆盘硫化仪相同。

本文一开始对有转子硫化仪的两个缺点作了说明，一是试样温度达到平衡时间长，二是转子与胶料间的摩擦力也计入胶料剪切模量，影响数据重复性和复现性水平。自然，对摩擦力的大小作定量测定也很难，现仅对试样温度的平衡以有无转子硫化仪加以对比。图3-2-59是硫化弹性仪Ⅲ型试样温度平衡曲线，图3-2-60是振荡圆盘硫化仪试样温度平衡曲线。由图3-2-59可知上下模腔和试样的温度2分钟后即达到平衡；从图3-2-60可看出上下模腔和转子与胶料接触处，10分钟后仍未达到平衡，由此可以看出无转子硫化仪的试样温度确实得到改善。

按照ISO 6502规定，可采用直线往复振荡硫化仪，也可使用扭转振荡硫化仪，但两种硫化仪不可能得到一致的结果。两种硫化仪的振荡频率可采用0.05～2Hz，最好选用1.7±0.1Hz。振荡的振幅，直线往复式可采用±0.01～0.1mm，最好选用0.05mm；扭转振荡式可采用±1～±2°，最好选用0.5°的振幅。标准中规定硫化温度定义为试样的平均温度，精确度为±0.3℃。硫化仪的指示温度与试样平均温度相差不允许超过2℃。试样体积规定为3～5cm³，应严格保证试样的体积相等，以提高试验的重复性。仪器的总误差不应超过所选档次

图 3-2-59 硫化弹性仪Ⅲ型上下模腔与试样温度平衡曲线

图 3-2-60 振荡圆盘硫化仪上下模腔与试样温度平衡曲线

(a) 硫化曲线$F=f(t)$

(b) 计算法

图 3-2-61 无转子硫化仪典型硫化曲线和计算方法

图a中：1—正弦曲线；2—包络曲线

（1）为有最大值的硫化曲线；F_{max}（1）对应的时间为t_{max}；

（2）平坦的硫化曲线，F_{max}（2）对应的时间为t_{max}；

（3）继续增高的硫化曲线，F_{max}（3）对应的时间为t_e。

的1%，硫化仪所绘曲线如图3-2-61(a)，计算方法参见图3-2-61(b)。

从图3-2-61中可得以下硫化参数：

F_L——硫化曲线的最小的力或转矩，N或N·m(kgf或kgf·cm)；

F_t——特定时间的力或转矩；N或N·m(kgf或kgf·cm)；

F_{max}——硫化曲线最大或平稳时的力或转矩，或稳定增长曲线上特定时间的力或转矩，N或N·m(kgf或kgf·cm)；

Y——换算系数，$Y=F_t-F_L/(F_{max}-F_L)$，当$Y=1$时，为100%硫化；

t_{sx}——焦烧时间，为从F_L增加x的力或转矩所需的时间，min。

从硫化曲线上可选取t_r为$t_{0.10}$、$t_{0.50}$和$t_{0.90}$。$t_{0.10}$为硫化开始时间；$t_{0.50}$为可准确计算的硫化时间；$t_{0.90}$为最适硫化时间。

（三）有转子硫化仪的试验影响因素

1．试验温度

硫化既然是一种化学反应过程，无疑温度对反应速度是一个重要因素。硫化温度对整个硫化曲线的影响如图3-2-62所示。随着温度的增加，诱导期缩短，硫化速度增加，最适硫化时间缩短。当硫化温度相当高时，配方中原材料变量的信息受到掩盖，所以配方研究时，试验温度不宜选得过高，应与制品的硫化温度和操作条件相适应。J·Peter曾用天然橡胶胶料在150℃、151℃和152℃温度下测定硫化曲线的温差效应，见图3-2-63。从图中可以看出，温度相差1℃已明显看出最适硫化时间的差别。由此可以说明控制温度的重要性。

图 3-2-62 天然橡胶基本配方不同温度的硫化曲线

1kgf·cm=0.0980665N·m

当试验温度超出160℃时，试样的厚度对硫化的影响变得很突出。当试样较薄时，硫化速度同温度在较大范围内成线性关系，当试样厚度较厚时，在高温一端硫化速度变慢，这是由于天然橡胶的热传导率极低，试样中心部位的交联速度比试样外部慢的缘故，见图3-2-64。

从以上讨论可知，温度对硫化速度的影响很大，因此，正确选择试验温度，维持良好的温度控制是非常重要的。

2．振幅角度

由式（3-2-24）可知剪切应力随振幅角成正比例变化，振幅角的影响见图3-2-65。由图可见硫化曲线的诱导期和最适硫化时间保特不变。当振幅角增至某一临界值时，会引起试样与转盘之间打滑，试样产生破裂，硫化曲线出现异常。特别在硫化返原时，应检查试样有无破裂，并将振幅角变小，再检查硫化曲线有无异常的必要。原则上软橡胶可选用较大振幅角，硬橡胶应选较小振幅角。由表3-2-21可知，国际上有将振幅角变小的趋势。

图 3-2-63 微小温差对硫化曲线的影响
配方：天然橡胶 100.00；氧化锌 77.50；
炭黑 0.50；防老剂 4010NA 0.75；
防老剂 PAN 0.75；促进剂576 1.10；硫黄 3.60
1—最适硫化时间

图 3-2-64 硫化温度与硫化时间的关系
1—流变仪（Rheometer）T_{90}；2—硫化弹性仪（2mm）T_{90}；3—硫化弹性仪（5mm）T_{90}

图 3-2-65 硫化仪转子摆动角对硫化曲线的影响
1°、3°、5°—摆动角
1kgf·cm=0.0980665N·m

图 3-2-66 转子振荡频率的影响
1—10周/min；2—50周/min；3—100周/min；4—150周/min；5—900周/min

3．振荡频率

振荡频率对硫化曲线有较大影响。初期的硫化仪采用的振荡频率一般都比较低，目前有向较高振荡频率发展，ISO 3417和ISO 6502规定了频率范围，建议采用100周/min。振荡频率对硫化曲线的影响见图3-2-66。由图可以看出，硫化曲线的最小转矩随振荡频率的增加而提高，而最大转矩却不随振荡频率的变化而变化，因此，采用何种振荡频率合适，应视测试的目的而定。

4．其它

除上述三个主要影响因素外，还有象试样承受的压力、转子或模腔的脏污、模腔的形状、试样的体积以及记录仪供纸速度，对测量都有程度不同的影响。

在硫化过程中，由于试样的膨胀或收缩，试样所承受的压力也随之发生变化。在程序控温硫化仪的降温阶段，试样因冷却而收缩，也会影响制品最佳硫化时间的确定。为解决模腔内因压力变化对测量数据的影响，Monsanto公司提出弹性壁模腔方案，已为有关硫化仪制造厂商采用，提高了试验的重复性和复现性。

转子的脏污容易引起打滑，应定期加以清洗处理。图3-2-67为清洁和脏污的转子对硫化曲线的影响，因此，试验室应定期清理转子和模腔，并应备有可更换的新转子。

记录纸的记录速度不同，所画出的硫化曲线也不相同，如图3-2-68所示。不同的硫化曲

图 3-2-67 洁清和脏污的转子对硫化曲线的影响
—洁净的转子；—脏污的转子；1—振幅角±1°；
2—振幅角±3°；3—振幅角±5°
1kgf·cm=0.0980665N·m

图 3-2-68 记录仪的记录速度对硫化曲线的影响
1kgf·cm=0.0980665N·m

线得到不同的数据，所以，为了保持可比条件，不同批次的试验应采用相同的记录速度。

（四）硫化仪试验结果与其它物理性能的相关性

根据各方面的文献资料分析，硫化仪的试验结果与传统物理性能如定伸应力、门尼粘度和焦烧试验的结果，都具有比较好的相关性。

1．与门尼粘度计试验结果的相关性

振荡圆盘硫化仪的硫化曲线与门尼粘度计所测的初期粘度曲线的形状非常相似，从各种不同配方在硫化仪上测定的最低粘度和焦烧时间，与门尼粘度计所测定的门尼粘度和焦烧时间分别画的相关曲线，参见图3-2-69和图3-2-70。两种仪器所测的两种数据都具有比较好的相关性，但不是所有配方都具有直线相关性。

图 3-2-69 门尼粘度计与硫化仪所测定的最低粘度的相关曲线

图 3-2-70 门尼焦烧时间与硫化仪焦烧时间的相关曲线

2．与定伸应力的相关性

试验证明，低伸长率的定伸应力与硫化橡胶的交联度有良好的相关性，因此，定伸应力是硫化橡胶交联度的一种很好的量度。

根据国内外资料证明，硫化仪的测试结果与300%定伸应力有良好的相关性。图3-2-71的纵坐标是以硫化60分钟的300%定伸应力作为100%，对应其它硫化时间的定伸应力求出相对值；横坐标是以硫化60分钟所测得的转矩为100%计算相对值，从图3-2-71中曲线看两者的相关性是良好的。同样应该指出不是所有胶料都有直线相关。图3-2-72为硫化仪的转矩与用溶胀法所测的交联数的相关曲线，两者为直线相关，说明相关性是好的。

图 3-2-71 硫化仪的转矩与300%定伸应力的相关曲线

① 以最长硫化时间的300%定伸应力或转矩作为100%，计算不同硫化时间的相对值。硫化温度148℃；300%定伸应力试验温度为室温

图 3-2-72 交联速度与硫化仪转矩的相关曲线

1kgf·cm=0.0980665N·m

（五）硫化仪的应用

用硫化仪测定胶料的最适硫化时间比用传统方法如拉伸强度、定伸应力等确定最适硫化时间，具有试验时间短、精确度高、人为误差少、用胶料少、一次可以得到完整的记录、便于对照比较，并易于判断优劣等，而且，还可同时获得焦烧时间和初始粘度数。

象轮胎这样厚制品在硫化时由于各部位热传导的不同，温度差别很大，如果利用附有硫化模拟器、电子计算机的硫化仪，就可以十分近似模拟胶料实际硫化过程，为确定生产工艺条件提供可靠数据。

原材料＼配方编号	A	B	C	D	E	F
丁苯橡胶1500	100	100	100	100	100	100
炭黑HF	50	50	50	50	50	50
油类	3	3	3	3	3	3
硬脂酸	2	2	2	2	2	2
氧化锌	5	—	5	5	5	5
硫黄	2	2	—	2	1	2
促进剂-NS	1	1	1	—	1	0.7
	标准配方	无氧化锌	无硫黄	无促进剂	硫黄少	促进剂少

图 3-2-73 用硫化仪检测混炼失误的示意图

由于硫化仪的精确性和简便性，从生产中各个批次的原材料或混炼胶质量产生微小差异

所引起的硫化曲线变化中，很容易发现生产中的失误，从而起到控制产品质量的作用，因此，硫化仪已成为橡胶工业中生产质量控制的有效手段之一。现将查对配料失误的原因及处理步骤叙述于下：首先，研究分析胶料不合格的原因，估计配料失误的可能性，按原配方设计一套原材料变量的配方如图3-2-73中的表所示；其次，按照设计的配方在试验室混炼小配合胶料，注意混炼、出片及冷却要求工艺相同；最后，将这些小配合胶料在硫化仪上进行试验，画出硫化曲线。将车间配料失误的胶料所画的硫化曲线，与上述小配合所画的硫化曲线进行对比，确定出现问题的原因，失误原因确定后，按以下步骤进行复验，并对失误胶料进行处理：①对配料失误胶料重新取样，进行硫化仪重复试验，复验失误问题的实质性；②以失误胶料所画的硫化曲线与上述小配合所画硫化曲线进行对比，如果两个硫化曲线相同，则可确定失误的原因；③以失误胶料加入漏加或少加的原材料后的胶料，重复试验，这时要注意经过再混炼胶料的硫化曲线可能会全面下降，即粘度降低；④如果试验结果达到指标，则可对失误胶料按确定的失误原因加以改正，再进行试验合格后，才能投入生产。这种方法对验证混炼失误作用不大。

硫化仪在配方开发工作中应用也较广泛，可以在硫化仪上进行各种配合剂的变量试验，也可以调整配方中的组分，使其达到欲达到的工艺和硫化特性。从硫化曲线的三个区域（见图3-2-55）初步分析配方的基本性能。从硫化曲线的第一阶段可以测定粘度和焦烧性能；从第二、三阶段可以测出配方中的配合剂变化或变量对硫化速率、定伸应力的影响。

硫化仪还可用于橡胶工业用原材料的生产部门，进行产品的分级和评比质量的优劣等，例如天然橡胶生产部门可以很据所测定标准配方的硫化曲线，对天然橡胶进行分级，炭黑生产厂可用硫化曲线作为评比炭黑质量的根据。

在科研工作中可用硫化仪研究或测定硫化反应速度、硫化温度系数以及动性能等硫化动力学方面的问题。

（六）硫化仪的发展趋势

目前，美国、联邦德国、英国和日本有关公司都已研制成功无转子振荡硫化仪。日本合成ゴム株式会社已由第一代无转子硫化弹性仪Ⅰ（阴阳模腔式），改进成无转子硫化弹性仪Ⅱ型。其结构可参见图3-2-58。ISO6502已正式公布无转子硫化仪的标准试验方法，看来今后一段时间将是两种硫化仪并存，逐渐向无转子硫化仪转变。

当前，新的科学技术和新颖的测试方法日新月异，最近一种崭露头角的新颖测定胶料硫化的方法——介电硫化学（Dielectric Vulcametry）由S·Persson[38]提出。其原理为：橡胶的介电性能是受硫化反应所影响的，只要在一定温度对橡胶加压硫化，在一定频率下，测定其介电性能的变化，即可求出最适硫化时间。作者认为当用无促进剂或促进剂-硫黄硫化橡胶时，在交联结构形成过程中，极性中间体（交联之前）的变化具有化学复杂性和瞬变的特性，这种变化影响了胶料的电容变化，只要能精密地测定电容率变化（电容率变化有最低点），即可求电容率-时间动力曲线。现将概要原理、仪器装置和测定结果简述于下。

平行板电器的电容值要受板的面积和两平行板的距离所影响，图3-2-74为平行板电容和电路图。当平行板间填充了均匀介电质后，其电容和电阻如下式：

$$C_P=\varepsilon_0\varepsilon' A/L \tag{3-2-28}$$

$$\varepsilon'=C_P/C_0 \tag{3-2-29}$$

$$R=L/\omega A\varepsilon''\varepsilon_0 \tag{3-2-30}$$

式中 C_P——含有介电质电容的电容，F；

ε_0——不加介电质的绝对电容率（8.85×10^{-12} F/m）；

ε'——加介电质后的电容率，F/m；

ω——角速度，rad/s；

C_0——不加介电质电容的电容值，F；

R——电阻，Ω。

整理式(3-2-28)、(3-2-29) 和(3-2-30)得：

$$\varepsilon'=C_pL/A\varepsilon_0 \qquad (3\text{-}2\text{-}31)$$

$$\varepsilon''=L/AR\omega\varepsilon_0 \qquad (3\text{-}2\text{-}32)$$

图 3-2-74 电容率测量原理图

a—充均匀电介质后的平行板电容器；b—电路图；A—平行板面积；L—平行板间距离；C_0、C_p和R参见式（3-2-29）

从式（3-2-29）、(3-2-31) 和（3-2-32）可知电容率ε'是不受电阻影响的，但ε''却受电阻的影响，电导率可用下式表示：

$$\sigma=\varepsilon''\omega\varepsilon' \qquad (3\text{-}2\text{-}33)$$

式中 σ——电导率，$\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$。

橡胶配方中，特别含有导电配合剂如炭黑，在电场影响下可传输电荷。胶料的介电性能受电阻和在电极表面形成的电荷堆积层的影响。测定ε'和ε''的方法可参考ASTM D150-81。测定装置示意图如图3-2-75，试样的聚四氟乙烯垫圈，外直径为50mm，内直径为38mm，厚度为0.25mm。试样的规格尺寸为：外直径38mm，厚度0.25mm；体积0.28cm³。试验前先将聚四氟乙烯的试样垫圈，上下两边放上电极，一起放入平板预热，达到预定温度后，启开平板在下部电极上面迅速放入约0.33g胶料，要求放正，然后平板加压至200kPa，三线记录仪开始记录电容率、损失角正切和试验温度。

图 3-2-75 测定装置示意图

1—铝电极板；2—PTFE绝缘板（厚1mm）；3—铬-镍热电偶；4—PTFE试样模；5—测量腔(ϕ38mm，厚0.25mm)

图3-2-76为天然橡胶配方的电容率与时间所画的硫化曲线，由图可以看出，四种温度中每个温度都有一个最低点，极差为±1~6%，平均为±2.9%。使用分析天平称量试样的质量，精度达到±0.5mg。作为能广泛应用的常规试验方法，简化试样制备手续是非常重要的。为了适应因介电质的厚度和尺寸的变化，造成电容率变异，测定值可用$\Delta\varepsilon'$代替ε'加以

规范化，即从最低电容率的后续值中减去最低电容率，如下式：

$$\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_{t\geq t_{min}} - \varepsilon'_{min} \qquad (3\text{-}2\text{-}34)$$

式中 $\varepsilon'_{t\geq t_{min}}$——最低电容率的后续值；

ε'——最低电容率。

图 3-2-76 电容率-硫化时间的关系曲线

试验频率 300kHz；

配方：SMR CV60 100；ISAF N-220 45；重油 8；ZnO 4；硬脂酸 1；TMQ 1.5；6PPD 1.5；石蜡 2；CBS 0.8；硫黄 2

图3-2-77为天然橡胶配方 $\Delta\varepsilon'$、表观交联密度与硫化时间所画的曲线，由图可以看出 $\Delta\varepsilon'$ 与表观交联密度的关系相当密切。作者还作了用过氧化物硫化的配方，情况相同。

作者认为：首先介电分析已证明是橡胶配方开发中的一种有效工具，当硫化剂、促进剂和防焦剂发生微小变化时，用电容率变化都可以检测出来；其次，这种方法试样用胶量甚微（小于0.5g），1秒钟内即可达到等温条件；再者，用这种方法开创了在产品中使用多通道电极测定产品硫化情况。当然，介电硫化学的研究刚刚开始，还要深入地做许多研究工作。

另外一种发展是由 J.A.Sezna[39] 等人提出的，用于测定注塑模型制品的加工性能的方

图 3-2-77 电容率差值、表观交联密度与硫化时间的关系曲线

1—电容率差值（左边纵坐标）；2—不同硫化温度的表观交联密度（右边纵坐标）配方与图3-2-76同

法。为了研究注塑模型制品的最适硫化时间，专门设计了一种在水平注塑机上用的专用电热模垫，然后用门尼粘度计、振荡圆盘硫化仪、压出细管加工性能试验机以及水平注塑机进行胶料加工性能测定，通过回归分析建立压出细管加工性能试验机的数学模型和焦烧数学模型，并建立注塑时间的数学模型。对应测定的胶料，同样用上述四种试验机或装置测定有关数据，利用上述数学模型，即可计算出最适硫化时间。

第三节 混炼胶的质量检查

混炼胶[illegible]制品生产的重要工序。混炼胶的质量直接影响成品的使用性能。混炼

胶的配炼过程较为复杂，因所用配合剂品种繁多，且炼胶工艺受温度、上顶栓压力、加料顺序、混炼时间、炼胶容量和工艺操作等多种因素影响，这些因素直接影响混炼胶质量。对混炼胶的质量要求，归纳起来有如下几点：第一，配料准确无误；第二，混炼均匀；第三，工艺性能符合工艺要求。如果考虑技术经济指标，则要求能耗低。对混炼胶进行质量检验的目的，是为了获得符合配方要求并满足各工序工艺性能要求的混炼胶，保证制品的质量。橡胶制品厂必须对每个混炼胶进行质量检验，以便发现问题，及时予以加工补救，杜绝不合格胶料流入下工序，避免由此而产生的质量事故。

混炼胶质量检验项目和试验方法较多，在本章第三节以前所列试验方法，绝大部分可作混炼胶的质量检验，除此，还有相对密度测定、硬度试验、拉伸强度试验以及混炼均匀度的检查等。在炼胶车间混炼胶质量检验可分快速检验和一般检验，属于混炼胶快速检验项目有：塑性试验包括威氏塑性试验或快速塑性试验、相对密度(包括溶液法或杨氏密度测定法)和硬度试验，如有条件也可做压缩型应力松弛加工性能试验以及锥形转子应力松弛加工性能试验、门尼粘度试验。一般检验项目包括：门尼粘度试验、门尼焦烧试验、硫化性能试验（硫化仪）、拉伸强度试验以及混炼均匀度检验等。上述的混炼胶质量检验项目，大部分在本章已有叙述，一部分则在其它章节中也做了详细介绍，本节不拟重复，仅就混炼胶的混炼均匀度试验作较为详细的介绍。

在橡胶制品生产的混炼工序中，胶料各组分的分散（指均匀混合）是否良好，始终是橡胶工艺技术人员所关心的问题。再者，近年来随着工艺过程的合理化，要求缩短混炼周期，相应混炼设备趋向高速化，于是，在快速混炼条件下如何迅速测定混炼均匀程度，就成为非常重要的问题了。另外，实用混炼工艺的研究，是非常复杂又不充分的，究竟用哪种混炼方法才能使配合剂充分分散，只能通过实验才能确定。这时，首先遇到的问题是分散状态的确定，即分散度的测定。

在分散方面经常出现问题的是补强剂，特别是炭黑的分散。因此，自30年代以来，对于炭黑的分散度的测定，先后提出了许多方法，其中一些已臻实用化，直至1969年才制订了ASTM D2663-69。

不只是炭黑，在采用别的填充剂时也会遇到分散问题。此外，在聚合物并用时，还会遇到两者之间的相对分散（相容）问题以及硫化体系配合剂的分散问题。特别是到了60年代后半期，提出了填充剂在并用聚合物中分布的问题。对这一类问题，ASTM D2663的方法已不能完全适应了，还应研究新的分散度测定方法。

橡胶用各类配合剂特别是炭黑在混炼胶中分散度的测定方法，可分直接法和间接法两种，现分述于下。

一、直接测定分散度的方法[40~45]

以撕裂、切割、抛光、拉伸或挤压等方法制得胶料的新鲜表面，或再经化学处理后，借助工具或仪器进行表面特性分散来测定分散度。此类方法属于宏观分散测定法，包括ASTM D2663的A法和B法、GB6030、分视野反射光显微镜法、暗视场反射光显微镜法、汞针式粗糙度试验方法等。对胶料超薄切片进行内部结构的观察以测定分散度，属于微观分散测定法，包括电子显微镜法、放射照相术等。

（一）美国材料试验协会炭黑分散度测定方法[40]

这种方法就是ASTM D2663中的A、B法，A法为肉眼判断法，是一种定性的方法，可

用以测定母胶、未硫化胶和硫化胶的炭黑分散度。以试样的撕裂面或切割面用手持放大镜或双目显微镜，借助照明灯观察试样选好测试面。A法的炭黑分散度共分五级，每一级都有标准照片，分散度和分散度等级的关系见表3-2-22。A法因撕裂表面形状不规则易产生误差，试验时条件尽可能保持一致，最好每批试验由一人观察则便于比较，此法带有一定的主观性，不适于炭黑以外配合剂分散度的测定。B法叫凝聚块计数法，属于定量性质的方法，是直接测定的，精确度比肉眼判断法高，而且还能用于测定含有其它填充剂的炭黑胶料的分散度。这种方法试样要冷冻，用超薄切片机或玻璃刀切片，采用目镜玻璃上在面积为1cm² 刻划成100×100网格的目镜，使用透过光，计算5μm以上的凝聚块所占的总面积，然后根据掺加在胶料中的炭黑总量，计算出胶料断面上炭黑所占的总面积，再以此计算面积为基础，求出小于5μm的颗粒分散的炭黑的百分率，显微技术难度较大，而试验周期较长，是B法的缺点。

（二）国家标准GB6030硫化橡胶中炭黑分散度的测定——显微照相法[40]

1964年，美国Philips Petroleum公司研究中心的H. E. Railsback和N. A. Stumpe, Jr[42]，对ASTM D2663-69中的A法的前身，即由C. W. Sweiter[43]提出的用撕裂法取得硫化橡胶的新鲜表面与分5级的标准照片相比较的方法加以改进，以切割的方法取得胶料的新鲜表面与分成10级的标准照片相比较来测定分散度（以下简称R-S法）。在目前尚未出现国际标准的情况下，R-S法自1964年提出至今，应用比较广泛，一直被作为标准方法使用。实践证明，R-S法很适合我国国情，在对方法作了适当改进后，遂列为国家标准。这种方法具有以下特点：①方法的原理简单，操作简便快速，成本低；②方法灵敏可靠；③比ASTM D2663A法更完善，与B法对应性好。其对应关系见表3-2-22。GB 6030与R-S法相比进行了一些改进：①采用特制刀具，简化了原来的设备，而且经济实用；②对被测面的水平程度和平整度、斜光照射方向与试样切割方向的关系，都作了明确规定，提高了镜检质量，这在ASTM D2663 A法和R-S法中均无论述。

表 3-2-22 GB6030与ASTM D2663的对应关系

GB 6030-85(R-S法)		ASTM D2663-88	
分散等级	分散程度	A法 分散等级	B法 分散度，%
1～2	很差	1	70
3～4	差	2	80
5～6	较好	3	91
7～8	好	4	96
9～10	极好	5	99

（三）高锰酸钾染色——显微照相法研究高聚物并用的结构形态[44]

上述两种方法主要用于炭黑分散度的测定，面对高聚物并用物相结构研究和测定浅色填料的分散度，则有一定的局限性。目前国内外研究并用胶相结构形态的方法，多借助电子显微镜或相差显微镜。这些方法虽各有特点，但有其局限性。如设备费用昂贵、操作及制样技术复杂；又如甲基丙烯酸酯包埋切片法其相结构形态会畸变，冷冻切片的染色剂四氧化锇是极毒的药品等等；而且由于它们的观察倍数较高，难以观察到对性能有决定影响的，具有统计意义的宏观分散不均匀的相结构形态。而用高锰酸钾水溶液，对某些含有不饱和键的通用橡胶的并用胶，使其厚样品表面进行单面染色的方法，可以用普通透射光显微镜观察到宏观分散不均匀的相结构形态。是一种简便易行，而效果又好的方法。

1. 高锰酸钾染色法要点

（1）染色机理　高锰酸钾是强氧化剂，其水溶液中的新生态氧易与橡胶中不饱和键作用，将双键打开，而使二氧化锰沉积其上，使不饱和橡胶着色。

（2）染色的方法　高锰酸钾水溶液浓度选择为2.5%；厚样品的制备用GB 6030中特制刀具的单面刀片直接切片，切片厚度控制在1mm左右、面积为3～5mm²，应设法保证切片的平整；染色可在表面皿中进行。实验表明，将切片漂浮在溶液表面上可保证单面染色完好，溶液中加入少量硫酸可加速反应，5分钟内便可显色。

（3）单面染色的作用　单面染色可使毫米级的厚样品减薄为微米数量级的薄样品，未被染色的透明部分可视为玻璃介质，可使反差增强，能直接用普通透光显微镜在低倍率（数十倍）下观察，有时连肉眼也清楚可见，这时所观察到的相结构形态应属宏观状态。

（4）影响染色效果的因素　影响染色效果的因素很多，除试样本身所固有的特性如橡胶类型、并用比的大小外，还与高锰酸钾溶液浓度、加含氧酸的量、环境温度、试样厚度等有关，但当这些条件固定后，染色时间长短则是主要因素。控制染色效果的原则一般以镜检图象清晰为准。

（5）镜检和分析　染色后切片应清洗干净，镜检时应严格使被染面朝上。由于二氧化锰的彩色作用，不仅彩色显微照相的层次分明、形态真实，而且相区的识别也十分方便，由图3-2-78(a)（见书后插页反面）可见，红棕色或褐色的暗相以不饱和度高的橡胶相为主，浅色的明相以不饱和度低的橡胶相为主。

2．应用范围

（1）单一橡胶染色　单一橡胶着色强度的顺序与不饱和度大小的顺序相对应，根据单一橡胶着色强度的差异，可以识别并用橡胶的相区。表3-2-23为一些单一橡胶的染色结果。

（2）高锰酸钾染色法对于不饱和度差异不大的橡胶并用体系同样灵敏，这里所说的不饱和度包括较大和较小的不饱和度，只是不饱和度的差异较小。高锰酸钾染色法产生反差的机理是基于并用体系的不饱和度的差异，只要有不饱和度的差异，那怕是微小的差异，就会产生反差，即能显示出相结构。由图3-2-78（a）中9、10可见，天然橡胶/丁腈橡胶体系属于两相不饱和度均较大而差异不大，而（a）中1、2、3、4为不加均匀剂的丁腈橡胶/三元乙丙橡胶体系属于两相不饱和度均较小而差异较小，两者的相区反差都很明显，分相清楚。

表 3-2-23　一些单一橡胶的染色结果

被染单一橡胶类型	天然橡胶	顺丁橡胶	丁腈橡胶	三元乙丙橡胶
未染色前的本色	深黄	无色透明	无色	无色
染色后的颜色	棕色	浅黄	深黑色	无色
着色强度的顺序	丁腈橡胶>顺丁橡胶>天然橡胶>三元乙丙橡胶			

（3）高锰酸钾染色法对于不饱和度差异较大的橡塑并用体系更为有效　在这种类型的橡塑并用中，橡胶组分是不饱和的，塑料是饱和的，由于两者的不饱和度相差悬殊，所以，染色后的相区反差明显。图3-2-78(b)为各种橡塑并用体系的相结构形态的照片。

（4）高锰酸钾染色法对鉴定新颖加工助剂、选取并用体系的最佳混炼时间以及节能工作具有很好的作用，图3-2-78(a)中5、6、7、8为加均匀剂的丁腈橡胶/三元乙丙橡胶为70/30并用胶在PLV型塑料变形测记仪中，以加均匀剂Struktol 60NS与否，并以不同混炼时间取样的、用高锰酸钾染色法显示相结构形态的照片。用高锰酸钾染色法可以很方便、很

直观地鉴别均匀剂的作用。

（5）高锰酸钾染色法对显微观察浅色填料分散有帮助　在一般情况下，浅色填料的混炼胶，由于浅色填料与橡胶颜色接近，反差小，则很难分辨浅色填料粒子。经高锰酸钾染色后，因浅色填料不能着色，而并用物中不饱和组分可以着色，两者之间产生明显反差，所以，浅色填料的分散可以清晰的观察到。图3-2-78（c）照片是用普通显微镜借助斜光反射照明拍摄的，由此可求出填料最佳分散度，谋求胶料混炼效率最佳化，节约能源。

（四）分散度计[45]

瑞典Eloptricon AB of skellefteå 公司根据 R-S 法和 S. Persson[45]所提出的方法，于1982年研制成功分散度计（Dispergator），可以快速而准确地测定炭黑分散度。图3-2-79是分散度计的原理图。这种分散度计采用分视野反射光显微镜，用显像管同时显示被测胶料和R-S法分散度等级的可调换照片，以便进行对比确定分散度等级。分散度计附有裁试样装置，使用硫化仪的胶料裁制试样，新裁试样可获得理想的结果。

图 3-2-79　分散度计的原理图

1—标准分级投影；2—试样的投影；3—试样；4—标准分级幻灯片；5、6—灯光

（五）汞针式表面粗糙度测定仪[40,46,47]

对ASTM D2663中的A法眼睛判断法的定量化研究发表了不少文献，其中以 P. C. Vegvari[47]等人研究的汞针式表面粗糙度测定仪较为有效，现已标准化[40]。该方法的原理为：用装有特制不锈钢刀片的切片机裁取试样，由于炭黑的凝聚体的硬度比包覆在其周围的胶料要大，因此，裁切时发生偏移，造成轻微的隆起或下陷，这些凹凸不平的表面可被汞针检出。该仪器以汞针式测定仪和电子计算机直接耦合，使整个测试装置的数据输出全部自动化。汞针针头半径为2.5μm，汞针对垂直方向凹凸的变化灵敏度非常高，对汞针施力范围为0.49～7.80mN（50～800mgf），未硫化胶料可采用0.5mN。汞针描迹速度为0.25mm/s，

放大系数为50。试样表面的凹凸不平，由汞针感后，即在记录纸上画出波形曲线，粗糙度即穿过波形曲线的"峰"和"谷"之间的中心线相互比较的一种量度。由所测粗糙度与 ASTM D2663 A法对比即可得到分散度指数，如图3-2-80所示，分散度指数按式（3-2-35）计算：

图 3-2-80 不同分散度的丁苯橡胶/顺丁橡胶的胶料切断面表面粗糙度的测定曲线和分散度指数(DI)

1—胶料切断面表面粗糙度和测定曲线；2—分散度指数；3—光学显微镜照片

$$分散度指数(DI) = 100 - 10EXP[(A\lg f^2h) + B] \quad (3\text{-}2\text{-}35)$$

式中 f——每单位长度上峰的个数；

h——平均峰高；

A、B——由ASTM D2663镜检测定。

该试验完成一次分散度分析，包括试样的安装与裁切在内，需时不到 4 分钟。而且即适用硫化橡胶也适用于未硫化橡胶（包括母炼胶直到压出胶料），也不只限于炭黑，所以应用范围较广。

二、间接测定分散度的方法[48~53]

直接测定分散度基本是对胶料的新鲜表面，使用工具或仪器观察或测定分散度，间接法是使用特定的仪器对试样进行物理性能的测定，是一种非直观的方法，但是，其测定结果往

往要与直接测定分散度相互对照。间接测定分散度的方法包括：电阻法或电导法、超声波法、微波法以及精确相对密度测定法等。

（一）电阻法测定胶料分散度[48 49]

电阻法测定分散度在40年代已有文献报道，一直到70年代才有大量文献报道，但至今未标准化。本方法的原理为：橡胶是一种不良导体，混炼胶所具有的导电性应归因于添加剂，如炭黑。可以想象，长链的炭黑结构能产生一定导电性，但是，在胶料中分散良好且粒径较小的炭黑则导电性很小，测定胶料的电阻变化，与直接测定分散度结果相对照，即可获得胶料的分散度。

M. E. Woods等[48]对粉末丁腈橡胶胶料进行了电阻测定，电极距离为1cm，使用塑性变形测记仪-挤出机，对胶料反复压出然后测定电阻和其它物理性能，所得结果表明随反复通过次数增加，电阻值也增加，即分散度越来越好，见图3-2-81。B. B. Boonstra[49]以内径

图 3-2-81 加50份炭黑的丁苯橡胶1500胶料的电阻与开炼机炼胶时间的关系曲线

	炭黑	氮吸附测表面积，m^2/g	DPG吸收测表面积，$cm^2/100g$
○—○	N220 标准	115	115
•—•	N220 来源Ⅱ	100	116
▲—▲	N375 来源Ⅰ	94	116
▼—▼	N375 来源Ⅱ	96	112

虚线代表相同配方在密炼机制造的母炼胶的电阻；B2，C2，D2等符号为Cabot法分散等级

图 3-2-82 带有升降装置的同心电极示意图

A—塞柱上升；B—塞柱降下

1—电极；2—试样；3—小孔；4—聚四氟乙烯绝缘层；5—静电极

为6.35mm的棒作阳极（热极），位于阴极的中央，两极间用聚四氟乙烯绝缘，见图3-2-82。试样厚度为5mm，恒温箱温度60℃，阴极下面带有刀口，两极同时降下加压即可制成一个同心圆试样，60秒后读数，试验结果变异系数为4%。未硫化橡胶的电阻值，比相同配方的硫化橡胶的电阻值高4～10倍。温度对胶料电阻的影响见图3-2-83，从图中可看出完全符合阿累尼乌斯方程

图 3-2-83 丁苯橡胶胶料电阻与温度的关系曲线

1—炭黑N339，密炼机加配合剂；2—炭黑N375，开炼机混炼30min；3—炭黑N339，密炼机不加配合剂；4—炭黑N220，开炼机混炼30min；5—炭黑N220，密炼机加配合剂；6—炭黑N220，开炼机混炼30min

图 3-2-84 超声波分散度测定仪原理图

1—试样；2—激励脉冲发生器；3—辐射器；4—接收器；5—放大器；6—脉冲毫伏计；7—时间测量器；8—时间间差发生器；9—反向器；10—百分表

A. Д. Хасхаевх[50]为了定量评价混炼胶性能的均一程度（与分散度有关），设计了ТПНК-3型电导率测定仪，该仪器在胶料制造过程可高效化、连续地进行混炼胶混炼质量的工艺检验。

S. V. Uschev[51]在试验室密炼机中安装了一对电极，可连续测定混炼过程中混炼胶的电阻变化，通过与其它方法进行对比，督测炭黑在橡胶中的最佳分散度。

（二）超声波法测定胶料分散度

根据机械波在多相介质中的传播，取决于分散相和分散介质的特性及其比例关系的原理，对胶料中超声振动诸参数进行了研究。胶料中的橡胶是分散介质，声波可在其中传播，而填充剂则是分散相，其粒子会使声波产生散射。试验所以选用超声波段的原因是试样的尺寸较小。此外高频机械波的传播受稀疏的三维空间网络结构影响不大，因而可以在未硫化状态的试样进行试验，以评估填充剂的分散状况对硫化橡胶性能的影响。C.Г.Саввагеев[52]等提出的超声波测定分散度的方法，不必制备圆柱状试样，不用浸入水中测定，而以混炼胶直接测定分散度，是一种快速检测方法。这种试验装置的原理如图3-2-84，从图中可以看出，

该装置装在橡胶拉力试验机的反向夹制器上，试样与超声波辐射器及接收器直接接触，其间距用百分表指示。由激励脉冲发生器发生的超声波脉冲输入辐射器，超声波脉冲穿过试样进入接收器，信号经放大器放大后，送到脉冲毫伏计和时间测量的输入端。当来自脉冲发生器的信号，经过起延迟作用的时间差发生器输入时间测量器的启动端，时间测量器开始工作。当试样高度为7～15mm时，接收压电换能器所产生的信号随胶料的组成和混炼胶的质量而异，可达1～800mV。为保证信号能被数字脉冲伏特计（量程为 0.5～150V）可靠地记录下来，放大器的放大倍数亦应作相应调整。

上述装置可测定超声脉冲通过试样的速度，测定误差为±0.5%，可利用图3-2-85的关系曲线确定胶料中配合剂的含量。同时，必须将超声波脉冲通过速度的测定值和标准值进行对比（在试样厚度相同条件下）。如果整个胶料的测定值都偏离标准值，说明胶料在配合剂分量搞错了；如果只有一车胶料出现这种偏离，则属于配合剂分散不匀所致。

图 3-2-85 超声波通过速度和填充剂相对体积含量间的关系

1—纳特橡胶+ТГ-10炭黑；2—天然橡胶+ПМ-75炭黑

利用上述装置测定了两种不同工艺的炭黑混炼胶，表3-2-24为两种不同工艺胶料超声波分析结果和物理性能，试验结果表明：超声波分析对混炼工艺的变更是非常敏感的。

（三）精密相对密度测定法[53]

一般在工厂中测定混炼胶相对密度的方法有：天平法、溶液法和普通天平法。这些方法中存在的问题，最主要的是胶料中的空气泡没有除去，影响相对密度的测量准确性。由 A. H. Рассказов等[53]提出的混炼胶密度测定法，对胶料中的气泡用小型压缩装置加以压缩除去，试样直径为 10mm，质量采用 0.6～0.8g，空气活塞表面压力为0.5～0.6MPa，用这

表 3-2-24 两种不同混炼工艺的混炼胶超声波分析结果①

指标	信号强度，mV		指标	信号强度，mV	
	正常工艺	错误工艺		正常工艺	错误工艺
试样高度，mm			8	21.0	3.1
20	6.5	—	7	28.0	7.6
15	10.5	—	拉伸强度，MPa	13.9	6.0
10	17.0	0.3	扯断伸长率，%	630.0	420.0

① 以丁苯橡胶СКС-30 АРКП先与硫化剂、促进剂制成母胶，再用试验室密炼机制成60份ПГМ-33炭黑混炼胶。其中一个胶料的炭黑按正常工艺方法加入；另一个胶料的炭黑按错误工艺方法加料（减小加料容量，炭黑一次投料并缩短混炼时间）使炭黑无法充分分散。

种方法可以完全消除胶料中的孔隙对密度测量误差的影响。压缩后的试样用普通分析天平法测量密度，用压缩法测量的密度与理论密度对比见表3-2-25。从表中可以看出压缩法测密度精确度还是很高的。影响测定试样密度误差的两个主要参数，是试样胶料的真空积（不应有气泡）和压缩装置活塞上的压力。

该法根据所测定的密度，还要计算出密度的变异系数，由密度的变异系数再求出胶料中主要组分炭黑浓度的变异系数，才能确定炭黑的分散度。计算主要组分变异系数公式如下：

$$V_c=100/c_0\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(c_i-c_0)^2/n-1} \quad (3\text{-}2\text{-}36)$$

表 3-2-25 压缩法测量密度与理论密度对比结果

胶料编号	理论密度，Mg/m³	压缩法测量密度，Mg/m³
1	1.130	1.132
2	1.140	1.136

式中 V_c——主要组分变异系数，%；

c_0——试样中主要组分浓度的算术平均值，%；

c_i——在第 i 个试样中主要组分的浓度值，%；

n——试样个数。

计算密度变异系数的公式与式（3-2-36）相似，只是用密度代替浓度。求出密度变异系数后，可由下式很方便地计算出主要组分炭黑的变异系数：

$$V_c=5.4V_\rho \quad (3\text{-}2\text{-}37)$$

式中 V_ρ——密度变异系数，%；

5.4——为V_c与V_ρ的比例系数。

主要参考文献

〔1〕 ASTM D3194-84.

〔2〕 ISO 2007-81.

〔3〕 ISO 2930-81.

〔4〕 GB 3510-83.

〔5〕 GB 3517-83.

〔6〕 北京橡胶工业研究所，橡胶工业，3，56(1978)。

〔7〕 Koopmann, R., Polymer Testing, 5,5, 341(1985).

〔8〕 GB 1232—76.

〔9〕 ASTM D1646—82.

〔10〕 BS 1673/3—69.

〔11〕 Nakajima, N. et al., Rubber Chemistry Technology, 47, 2, 333(1974).

〔12〕 Nakajima, N. et. al., Rubber Chemistry Technology, 55, 5, 1426(1982).

〔13〕 ASTM D3346—81.

〔14〕 Koopmann, R., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 4, 281(1985).

〔15〕 Decker, G. E., et. al., paper No. 42, American Chemical Society, Division of Rubber, 104th meeting, Denver, Colorods, October, 9～12, 1973.

〔16〕 Amsden, C. S., Polymer Testing, 5, 45(1985).

〔17〕 Leblanc, J. L., European Rubber journal, 162, 1, 20(1980).

〔18〕 Moghe, S. R., Rubber Chemistry Technology, 49, 2, 247(1976).

〔19〕 Barker, R. I., Hanna, G. L. and, Rodger, E. R., Paper No.70, 110 th meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, San Fransisco, California, October 5～8, 1976.

〔20〕 Leblanc, J, L., Kautschuk+Gummi Kunststoffe, 1, 34(1981).

〔21〕 Leblanc, J. L., Plastics and Rubber Processing and Application, 1, 187(1981).

〔22〕 ASTM D2230—83.

〔23〕 肖勤，燕山油化，2,100(1985)内部资料。

〔24〕 Turetzky, S. B., et. al., Rubber Chemistry Technology, 49, 1, 1(1976).

〔25〕 Van Burskirk, P. R., et, al., Rubber Chemistry Technology, 48, 4, 577(1975).

〔26〕 Onufer, B. J., Rubber age, 98(8), 51(1966).

〔27〕 Hamed, G. R., Rubber Chemistry Technology, 54, 3, 576(1981).

〔28〕 Shieh, C. H. and Hamed, G. R., Rubber Chemistry Technology, 58, 5, 1038(1985).
〔29〕 Gent, A. N and Hamed, G. R., Rubber Chemistry Technology, 55, 2, 483(1982).
〔30〕 Hamed, G. R., Rubber Chemistry Technology, 54, 2, 403(1981).
〔31〕 Beatty, J. R., Rubber Chemistry Technology, 42, 4, 1040(1969).
〔32〕 日本ゴム协会编，ゴム试验法（新版），163，日本ゴム协会，1980。
〔33〕 GB 1233—82.
〔34〕 ISO 667—81.
〔35〕 ISO 6502—83.
〔36〕 ISO 3417—77.
〔37〕 Chikao Tosaki, et al., Rubber World, 192, 4, 33(1985).
〔38〕 Persson, S., Plastics and Rubber Processing and Application, 7, 2, 111(1987).
〔39〕 Sezna, J. A., et al., Rubber Chemistry Technology, 57, 4, 826(1984).
〔40〕 ASTM D2663—88.
〔41〕 GB 6030—85.
〔42〕 Stumpe, Jr, N, A., Railsback, H. E., Rubber World, 151, 3, 41(1964).
〔43〕 Sweiter, C. W., et al., Rubber World, 138[6], 869(1958); 139[1], 74(1958).
〔44〕 吴祥龙等，化工学报，3，278(1984).
〔45〕 Parsson, S., Polymer Testing, 4, 1, 45(1984).
〔46〕 Hess, W. M., et al., Rubber World, 186, 6, 15(1982).
〔47〕 Vegari, P. C., et al., Rubber Chemistry Technology, 51, 4, 817(1978).
〔48〕 Woods, M. E., et al., Rubber, Age, 105, 4, 33(1973).
〔49〕 Boonstra, B. B., Rubber Chemistry Technology, 50, 1, 194(1977).
〔50〕 Хасхачих, А. Д., Каучук и резина, 2, 32(1984).
〔51〕 Us Achev, S. V., International Polymer Science and Technology, 4, 5, T/37(1977).
〔52〕 Савватеев, С. Г. 等著，游家牟译，橡胶译丛，2，107(1984).
〔53〕 Расмасов, А. Н. 等著，李显堂译，橡胶译丛，2，87(1985).

第三章　力学性能试验

橡胶是一种兼有粘性和弹性的粘弹材料，又称粘弹体。典型的弹性体和钢材一样，它可在外力作用下产生瞬时形变，应力与应变成正比，当外力除去后形变立即消失，恢复原来的形状，没有残余变形。典型的粘流体（如牛顿流体），在外力作用下，则产生持续形变，应力与应变的速度成正比，当外力除去后变形继续存在，不会消失。橡胶的力学性质介于粘流体和弹性体之间，称粘弹体。它表现为在固定应力条件下应变随时间而增加的蠕变现象，在固定的应变下它表现为应力随时间增加而减少的松弛现象，而在交变应力作用下，应变滞后于应力。

现将有关力学性能试验，即：硬度试验、拉伸性能试验、抗撕裂试验、压缩永久变形试验、有效弹性和滞后损失试验等介绍如下。

第一节　硬度试验[1～20,46]

橡胶硬度试验，即测定橡胶试样在外力作用下橡胶对压针的抵抗能力，硬度值的大小反映了橡胶的软硬程度。

橡胶硬度与其它力学性能有着密切关系，如定伸应力、撕裂、弹性、压缩变形、杨氏模量等。因此在某种意义上，可以通过硬度测量了解其它力学性能。利用测定硬度来控制生产工艺，判定产品的达标情况和硫化情况具有很重要的意义。

橡胶硬度试验方法和仪器很多，通常按照施加负荷原理的不同，仪器结构一般可分为二大类型，一为弹簧式硬度，例如邵尔型硬度，二为定负荷硬度，例如国际硬度、赵氏硬度等。按照所测试样的不同，又出现了一些特殊硬度试验，例如微型硬度，多孔材料硬度和海绵硬度，前者是用来测量小型和薄型制品的硬度，后两者一为测量多孔材料的硬度，一为测量海绵制品的硬度。因此硬度数值与硬度计类型、试样形状及试验条件有关。只有使用同一类型的硬度计，在相同条件下的测量结果才具有可比性。

邵尔硬度计结构简单，操作方便、便于携带，适用于生产检验。国际硬度计和赵氏硬度

表 3-3-1　各国标准硬度（邵尔A）主要参数

标准编号	压针垂直部分的直径，mm	压针尖端部分的直径，mm	压针端部锥度	压针露出部分长度，mm	负荷校对，N	
					0度	100度
GB531—83	1.30±0.05	0.80±0.02	35°±15′	$2.50^{+0.00}_{-0.05}$	0.55	8.1
JIS K6301—75	1.30±0.1	0.79±0.02	35°±1/4	$2.54^{+0.00}_{-0.05}$	0.54	8.4
ASTM D2240—86	1.30±0.1	0.79±0.02	35°±1/4	2.50±0.04	0.54	8.1
ISO 7619—86	1.25±0.15	0.79±0.03	35°±1/4	2.54±0.04	$0.55^{+0.075}_{-0.00}$	8.1
DIN 53505	1.30±0.1	0.79±0.01	35°±1/4	$2.54^{+0.05}_{-0.41}$	$0.55^{+0.075}_{-0.00}$	8.1

计负荷固定，测量过程中可减小人为误差，结果精确，但携带不便，一般适用于试验室内测量。各国生产的邵尔硬度计的参数基本接近，而标准规定上还有一定差别。现将几个国家的标准规定的参数介绍如下见表3-3-1。

一、邵尔硬度试验

邵尔硬度是目前国际上应用比较广泛的一种硬度，在我国应用也最广泛。该种硬度一般分为A、C、D等几种型号。邵尔A型为测量软质橡胶，C型测量半硬质橡胶，D型是测量硬质橡胶硬度。

（一）邵尔硬度计的主要部位尺寸

邵尔硬度计的主要部位尺寸如表3-3-2。

表 3-3-2 邵尔硬度主要部位尺寸①

单位：mm

型号＼部位	α	H	D	d	s
A型	35°±1/4′	2.50±0.04	1.3±0.5	0.8±0.02	2.5～3.2
C型	30°±1°	2.50±0.04	1.3±0.5	0.2±0.024	2.5～3.2
D型	30±1°	2.50±0.04	1.25±0.15	R0.1±0.012②	3±0.5

注① 部位代号参照图3-3-1。
② 针头圆弧半径。

图 3-3-1 邵尔硬度计主要部件示意图

邵尔型硬度计的结构简单，试验时用外力把硬度计的钝针压在试样表面上，钝针压入试样的深度如式（3-3-1）：

$$T = 2.5 - 0.025h \qquad (3\text{-}3\text{-}1)$$

式中 T——钝针压入试样深度，mm；

h——所测硬度值；

2.5——压针露出部分长度，mm；

0.025——硬度计指针每度压针缩短长度mm。

该式反映了钝针压入试样的深度T与硬度h的关系。从式（3-3-1）中可以看出，钝针压入深度越深，硬度值越小，也就是说硬度值h越大，压入深度越小。邵尔硬度计在测定时，其锥形钝针靠弹簧压力作用于被测试样上，压针行程为2.5mm时，硬度计指针应指于刻度盘100度的位置。刻度盘上的硬度值是根据相似三角形运动原理及弦等分定理设计的。每个刻度值相当于钝针压入试样0.025mm的深度。施于钝针压力的弹簧有螺旋形、弓形和条形三种。

在使用过程中压针的形状与弹簧性能都会发生变化，因此对硬度计应定期进行检查、校正。对邵尔A型硬度计在校正弹簧应力时对压针所施加压力的大小，同指针所指刻度的关系应符合式（3-3-2）：

$$Y_N = 0.550 + 0.075H_A \quad (3\text{-}3\text{-}2)$$

式中　Y_N——对硬度计压针所施加的压力；N(gf)；

0.550——压针未压入试样时（硬度计指零时）弹簧压力，N(56gf)；

0.075——硬度计每1度所对应的压力值，N(7.66gf)；

H_A——邵尔A型硬度计指示读数。

（二）邵尔硬度计的试验步骤和试验要求

邵尔硬度计的试验步骤和要求，在GB531标准中已有规定，试验时按标准要求进行。

（三）邵尔A型硬度测定中的影响因素

1. 试样厚度的影响

邵尔A型硬度值是由压针压入试样的深度来测定的，因此试样厚度直接影响试验结果。试样受到压力后产生变形，受到压力的部分变薄，硬度值增大。所以，试样厚度小硬度值大，试样厚度大硬度值小。结果如表3-3-3。

表 3-3-3　试样厚度对邵尔A型硬度值的影响

试样编号＼试样厚度mm	3	6	12	试样编号＼试样厚度mm	3	6	12
A001	50	47	44	A003	46	42	40
A002	38	35	33	A004	49	46	44

2. 压针长度对试验结果的影响

在标准中规定邵尔A型硬度计的压针露出加压面的高度为$2.5^{+0.00}_{-0.05}$mm。在自由状态时指针应指零点。当压针压在平滑的金属板或玻璃上时，仪器指针应指100度。如果指示大于或小于100度时，说明压针露出高度大于2.5mm或小于2.5mm，在这种情况下应停止使用，进行校正。当压针露出高度大于2.5mm时测得的硬度值偏高，对比结果见表3-3-4。

3. 压针端部形状对试验结果的影响

邵尔A型硬度计的压针端部在长期作用下，造成磨损，使其几何尺寸改变，影响试验结果，磨损后的端部直径变大所测之结果也大，这是因为其单位面积的压强不同所致。直径大则压强小所测硬度值偏大，反之偏小。几个不同压针尖端直径对试验结果的影响见表3-3-5。

表 3-3-4　硬度计压针长度对邵尔A硬度值的影响

试样编号＼压针压在玻璃板上指示值	104	100	93
A-1	38	37	32
A-2	49	47	44
A-3	58	57	52
A-4	69	67	62
A-5	73	69	62

表 3-3-5　尖端直径不同对试验结果的影响

单位：邵尔A，度

试样编号＼压针尖端直径，mm	0.80	0.85	0.90
A-1	38	34	35
A-2	47	48	49
A-3	68	64	67
A-4	70	71	74
A-5	85	86	88

4. 温度对试验结果的影响

橡胶为高分子材料，其硬度值随环境温度的变化而变化，温度高则硬度值降低。胶料不同其影响程度不同，如结晶速度慢的天然橡胶，温度对其影响小些，而氯丁橡胶、丁苯橡胶等则影响显著。

5. 读数时间的影响

邵尔A型硬度在测量时读数时间对试验结果影响很大。压针与试样受压后立即读数与指针稳定后再读取数值，所得的结果相差甚大，前者高，后者偏低，二者之差可达5至7度左右，尤其在合成橡胶测试中较为显著，这主要是胶料在受压后产生蠕变所致。所以当试样受压后应立即读取数据。

邵尔A型硬度计的优点是仪器轻携带方便，试验方法简单；缺点是当①弹簧力校正不准确或因弹簧疲劳使力值变化时；②压针尺寸的变化特别是压针楞角磨损时；③压针突出硬度计底面的尺寸与读数之间的关系不正常时；④硬度计底面与试样接触不正常如压力过大或硬度计底面与试样接触不正确时；⑤读数时间有差异时，即硬度计底面与试样完全接触到读取硬度值的时间间隔差异，不论是其中一项或多项，都可能造成较大的试验误差。相比之下国际橡胶硬度则误差较小，所以，邵尔A型硬度计不宜做规范试验或仲裁试验。目前我国国际橡胶硬度试验标准已经齐全，仪器能自给自足，推广国际橡胶硬度作为规范试验和仲裁试验的条件已经成熟。

二、国际橡胶硬度试验

国际橡胶硬度计是以规定的负荷和球形压头，以压头压入试样的深度差值来表示试样的硬度，单位为国际橡胶硬度，度（IRHD）。这种硬度计测量精度高，稳定性好，所以近30年来逐渐被国际标准化组织订为国际标准❶ 即ISO 48(30～85IRHD)(包括微型)、ISO 1818(10～35IRHD)、ISO 1400(85～100 IRHD) 和ISO 7619袖珍型（30～90IRHD)。并被一些工业发达国家采用。目前我国已完全采用上述国际标准，编号为GB 6031、GB 9866、GB 11207、GB11204（袖珍型）以及GB6032（微型)。

国际橡胶硬度计分常规型、微型和袖珍型三种，在常规试验法中又分低硬度硫化橡胶（10～35IRHD）测定、中硬度硫化橡胶（30～85 IRHD）测定和高硬度硫化橡胶（85～100IRHD）测定，见图3-3-2。常规试验法多用于规范试验、仲裁试验及研究工作；微型试验法多用于测量薄型制品、O型橡胶密封圈、小型橡胶零件和少量橡胶样品性能的测量，也属于规范试验；袖珍型试验法一般用于生产现场和厂外硬度检测。用于中硬度硫化橡胶测定和微型试验法测定的国际橡胶硬度计各国标准对照表见表3-3-6。

（一）国际橡胶硬度试验概述

硫化橡胶的应力-应变关系在较小的应变条件下近似于直线关系，因此，在较小的拉伸或压缩应变条件下，杨氏弹性模量通常被定义为应力-应变曲线的斜率。国际橡胶硬度与杨氏弹性模量有较好的相关性，国际橡胶硬度是在规定条件下测量硬度计钢球压入橡胶的深度(小变形)，并将该深度换算成国际橡胶硬度。国际橡胶硬度的数值应这样确定：当IRHD等于零时，表示橡胶的杨氏弹性模量为零，当IRHD等于100时，表示橡胶的杨氏弹性模量为无限大。在通常情况下应满足以下条件：第一，国际橡胶硬度的增量，总是与杨氏弹性模量近似的成比例关系；第二，对于高弹性橡胶，国际橡胶硬度和邵尔A型硬度的数值大致相同。通过上述关系就可以对比橡胶、塑料和金属的杨氏弹性模量之间的关系，这在工程设计上是很重要的。

现对常规型、微型以及袖珍型三种硬度试验加以概述。

1. 常规型国际橡胶硬度试验

为提高试验的精确性，常规型国际橡胶硬度试验根据硫化橡胶的硬度不同，分成低硬

❶ ISO48、ISO1400和ISO1818将来要合并成一个标准。

表 3-3-6 两种国际橡胶硬度计各国标准对照表

项目 \ 各国标准			中国国家标准 GB 6031—85 GB 6032—85	国际标准 ISO—48—1979	美国 ASTM D1415—81	英国 BS903A26(73)	苏联 ГОСТ 20403—75	德国 DIN53519—72
适用范围			30～85IRHD 允许30～95IRHD	30～85IRHD 允许30～95IRHD	30～85IRHD 允许30～95IRHD	30～85IRHD 允许30～95IRHD	30～100IRHD —	35～98IRHD —
试样尺寸	常规型	标准试片，mm	8～10	8～10	8～10	8～10	8～10	6～10
		允许范围，mm	>4	>4	>4	>4	>4	—
	微型	标准试片，mm	2±0.3	2±0.5	2～0.5	2±0.5	2±0.5	1.5～2.5
		允许范围，mm	1～4	1～4	1～4	1～4	同一试片，差异不大于0.2	不少于1
仪器主要部件尺寸	常规型	钢球，mm	φ2.50±0.01	φ(2.38或2.5)±0.01	φ(2.38或2.5)±0.01	(2.5或2.38)±0.01	2.5±0.01	2.5±0.01
		环形压脚，mm	φ20±1	φ20±1	φ20±1	φ20±1	20±1	20±1
		孔，mm	φ6±1	φ6±1	φ6±1	6±1	6±1	6±1
	微型	钢球，mm	φ0.396±0.05	φ0.396±0.05	φ0.395±0.05	0.395±0.05	0.395±0.05	0.40±0.005
		环形压脚，mm	φ3.35±0.15	φ3.35±0.15	φ3.35±0.15	φ3.35±0.05	φ3.35±0.15	3.25～3.45
		孔，mm	φ1.00±0.15	φ1.00±0.15	φ1.00±0.15	1.00±0.15	1.00±0.15	1±0.05
负荷(作用力)	常规型	接触力，N	0.30±0.02	0.30±0.02	0.30±0.02	0.30±0.02	294±20mN	0.3±0.02
		压入力，N	5.40±0.01	(5.23或5.40)±0.1	(5.23或5.40)±0.01	(5.40或5.23)±0.01	—	5.4±0.01
		总压力，N	5.70±0.03	(5.53或5.70)±0.03	(5.53或5.70)±0.03	(5.70或5.53)±0.03	5688±29mN	5.7±0.03
		压足上的力，N	8.3±1.5	8.3±1.5	8.3±1.5	8.3±1.5	8336±147mN	8.3±1.5
	微型	接触力，mN	8.3±0.5	8.3±0.5	0.0083±0.0005N	8.3±0.5	8.3±0.5	8.3±0.5
		压入力，mN	145.0±0.5	145.0±0.5	0.1455±0.0005N	145±0.5	—	145±0.5
		总压力，mN	153±1	153±1	0.153±0.001N	153±1	154±1	153.8±1
		压足上的力，mN	235±30	235±30	0.235±0.03N	235±30	235±29	235±30
负荷作用时间 s		接触力	5	5	5	5	5～8	5
		压入力	30	30	30	30	30±2	30
测试与取值			测三点或五点取中值	测三或五点取中值	测三或五点取中值	测三或五点取中值	测不少三点，取算术平均值	测三点或多次
备注			对于高硬度和低硬度的试验，国际标准ISO—1400—1975 ISO—1818—1976和英国标准BS903A26(1973)中有较详细叙述					

度、中硬度和高硬度三个不同档次进行测量，测量范围见图3-3-2。中硬度段的测量方法是国际标准最先采用的，也是基本测量方法。由于橡胶的弹性能非常广泛，用基本测量方法进行硬度测量时，对低硬度或高硬度的硫化橡胶的测量由于灵敏度的系统误差要大一些，所以，对低硬度硫化橡胶（10～35IRHD），则使用直径较大的钢球；对高硬度硫化橡胶（85～100IRHD），则应使用直径较小的钢球，而球上和压足上的作用力是相同的，这就提高了灵敏度，具体参见表3-3-7。

图 3-3-2 国际橡胶硬度试验的适用范围

表 3-3-7 五种国际橡胶硬度计的主要部件尺寸和作用力对比

标准		直径，mm			球上的作用力，N			压足上的作用力N
GB	ISO	球	压足	孔	接触力	压入力	总压力	
6031—85 30～85 IRHD	48—1979 30～85 IRHD	2.50±0.04①	20±1	6±1	0.3±0.02	5.40±0.01	5.70±0.03	8.3±1.6
9866—88 10～35 IRHD	1818—1975 10～35 IRHD	5.00±0.01	22±2	10±2	0.3±0.02	5.40±0.01	5.70±0.03	8.3±1.6
11207—89 85～100 IRHD	1400—1975 85～100 IRHD	1.00±0.01	20±1	6±2	0.3±0.02	5.40±0.01	5.70±0.03	8.3±1.6
11204—89袖珍型 30～90 IRHD	7619—1986袖珍型 30～90 IRHD	1.575±0.025④	正方形 20±2.5	2.5±0.5③	硬度计用弹簧施加试验力为2.65N，在30～90IRHD范围内允差±0.15N			
6032—85微型 30～85 IRHD	48—1979 30～85 IRHD	0.395±0.005	3.35±0.16	1.00±0.15	8.3±0.5 mN	146.0±0.5 mN	163±1mN	235±30 mN②

① ISO48—1979中尚有直径为2.38mm的规定，参见表3-3-60。
② 该值是施加总力时压足上的作用力，在施加145mN压力之前，压足上的力应为380±30mN(GB6032,ISO48)。
③ ISO7619为2.0～3.0mm。
④ ISO7619为1.55～1.60mm。

这种试验是测量钢球在一个小接触压力和一个大的总压力作用下，压入橡胶的深度差值。国际橡胶硬度（IRHD）是以这个差值，利用各个标准中的附录A的换算表或根据此表制作的曲线图求得，或者由以国际橡胶硬度为单位的刻度盘直接读数。

压入深度差和国际橡胶硬度之间的关系式如式（3-3-3）● 所示：

$$F/M=0.0038R^{0.55}P^{1.35} \qquad (3\text{-}3\text{-}3)$$

式中 F——压入力，N；

M——杨氏弹性模量，MPa；

● 该公式是一个近似的表达式。

r——钢球半径，mm；

P——钢球压入深度，以0.01mm为1单位。

如果用正态误差的积分曲线把lg$M$和国际橡胶硬度联系起来，如图3-3-3（a）所示，此曲线表明两点：第一，相应于曲线中点lg$M$的值等于0.364MPa；第二，曲线的最大斜率为57.1IRHD/lg$M$单位增量。通过这条曲线就可以将中硬度硫化橡胶的国际橡胶硬度换算成杨氏弹性模量。通过图3-3-3（b）和（c）可以将低硬度或高硬度硫化橡胶的国际橡胶硬度换算成杨氏弹性模量。

(a)ISO 48

(b)ISO 1818

图 3-3-6 lgM和国际橡胶硬度之间的关系

由于橡胶的基本性质和配方不同，而且国际橡胶硬度计和邵尔A型硬度计的压针形状不同，针头与试样表面的摩擦力不同都会影响两种硬度的测试结果，影响两种硬度的相关性。当严格按照两种硬度试验方法操作，那么正像前边所说的，对于弹性良好的各向同性的橡胶，国际橡胶硬度和邵尔A硬度之间的关系可用图3-3-4表示。由图中可以看出两种硬度有较好的相关性，图中还示出邵尔A硬度和邵尔D硬度之间的关系。对于粘性较大（蠕变性能差的和橡塑并用的硫化橡胶）的橡胶，国际橡胶硬度与邵尔A硬度之间的关系与橡胶的类型和填料有关。

图 3-3-4 国际橡胶硬度与邵尔硬度之间的关系

1—国际橡胶硬度与邵尔A硬度的关系曲线；

2—邵尔A硬度和邵尔D硬度的关系曲线

三种常规型国际橡胶硬度测定用的试样厚度要求是不同的，低硬度硫化橡胶试样厚度要求为10～15mm，不应低于6mm。中硬度和高硬度硫化橡胶试样厚度要求为8～10mm，不应低于4mm。测定时接触力作用时间皆为5秒，读数时间为30秒，测定结果取中间值。

2．微型国际橡胶硬度试验

对于一些薄的试样或薄的橡胶制品使用常规型国际橡胶硬度计测量时，则硬度值偏高，测量误差偏大，为了解决这类试样和制品测定硬度的需要，遂之研究设计了微型国际橡胶硬度计，经过试用改进而逐渐标准化。微型国际橡胶硬度计基本上是对常规国际橡胶硬度计的钢球和压足的尺寸按比例缩小，对钢球的接触力和压入力亦适当缩小而成，参见表3-3-7。测量硬度范围仍属中硬度段，即30～85IRHD，

也可用于硬度范围为30～95IRHD的硫化橡胶，参见图3-3-2。微型国际橡胶硬度与杨氏弹性模量和邵尔A型硬度之间的相关性，完全与常规型相同。这种硬度计也是测量钢球在一个较小的接触压力和一个较小的总压力作用下（比常规型小），压入橡胶的深度差值。国际橡胶硬度是以这个差值再乘以系数6利用GB6032中附录A中换算表求得，也可以由以国际橡胶硬度为单位的刻度盘直接读数。

试样的标准厚度为2.0±0.3mm，可以使用非标准试样，厚度不应小于1mm，小于1mm的试样允许两层叠加，但不得多于两层。测量表面弯曲的试样，应使用V形卡钳（核对中心的夹持设备）。得到的测试值可以与在平面试样上得到的测试值相比较。试验时压足对试样的作用力达380±30mN（见表3-3-7注②），然后使钢球与试样表面接触，施加接触力(8.3mN)，钢球垂直压入试样，作用5秒时硬度计指针对准100，然后施加压入力(145mN)，保持30秒，直接读取国际橡胶硬度值。如果指示器是长度单位分度的，则应将施加接触力和压入力后压杆的压入深度差乘以系数6，然后利用GB6032中附录A中换算表换算为国际橡胶硬度，取测定结果的中值表示试验结果。

3．袖珍型国际橡胶硬度试验

袖珍型国际橡胶硬度计（以下简称袖珍型硬度计）携带较方便，适用于控制产品质量使用，不适用于作仲裁鉴定。鉴定试验应采用GB6031所规定的方法。这种硬度计按照GB11204规定，测量硬度范围为30～90IRHD，试验时是测量规定形状的压针在一定压力作用下压入橡胶的深度，表盘上已将压入深度刻成以国际橡胶硬度为单位表示出来，则可直接读数。袖珍型硬度计的压足、压针和压足孔在ISO7619和GB11204中规定的尺寸基本相同，仅压针和压足孔的误差不同，见表3-3-7。压针突出压足表面最大长度为1.65±0.02mm时，硬度计的指针应指示28IRHD；当将压足贴紧在玻璃板上，压针突出长度为零时，指针应指100IRHD。试样厚度至少为6mm，也可由厚度至少为2mm的试样叠加而成，但最多不超过三层。每层必须光滑、平行。在叠加试样上进行测定和在整块试样上测定的结果不能比较。试样横向尺寸的要求是能使测量点距离边缘至少12mm，每个试样上应取不同的五点测量硬度，各点之间至少相距6mm。测定硬度时，对仪器应施加适当的压力使压足与试样表面完全接触，应在压足与试样完全接触后1秒内读数。以计算五个硬度值的平均值并取整数作为试验结果。

（二）国际橡胶硬度试验的影响因素

国际橡胶硬度试验产生误差的因素和其它物理试验一样是多方面的，其中包括测试仪器、试样、试验条件和操作方法等，现仅就常规型和微型国际橡胶硬度试验（以下简称常规型或微型硬度）加以综述。

1．压头端部的球半径

微型硬度计的钢球直径为0.395±0.005mm，钢球的几何尺寸对硬度测定影响较大。压头上钢球经多次使用（或者与平台相碰）致使钢球端部磨损，钢球顶部变平则意味直径增加，所以硬度值明显增加，见表3-3-8。由表中还可以看出，钢球直径大硬度值变小。因此，硬度计在使用时要注意对压针的保护，并应定期检查和校对，若测试时出现明显偏差应更换压头。

2．接触力对测试值的影响

常规型硬度计的接触力规定为0.30±0.02N，接触力对测试值有影响，试验结果见表3-3-9。由表中可以看出，当接触力增加时，硬度示值亦增加，这是由于试样在接触力大的情

表 3-3-8 钢球的直径对硬度测定结果的影响

钢球尺寸 mm / 标准块标出值，IRHD	φ0.398	端部顶平 0.014①	φ0.396	钢球尺寸 mm / 标准块标出值，IRHD	φ0.398	端部顶平 0.014①	φ0.396
40～42	43.0	45.7	43.6	73～75	76.8	81.0	76.8
49～50	52.3	53.0	52.7				
63～65	65.0	67.3	65.5	压头使用次数	首次使用	使用约2000次	首次使用

① 钢球直径为0.398mm。

况下预压缩大，当再施加主负荷后（压足力）相应的压缩深度减低一些，从而使测得IRHD值偏高，高硬度的试样影响较小。

表 3-3-9 接触力对IRHD示值的影响

接触力 N / 试样编号	01	02	03	04	05
0.30	42.3	48.4	53.9	61.4	85.2
0.41	42.7	48.8	54.2	61.8	85.2
误差	+0.5	+0.4	+0.3	+0.4	−0.2

3. 压足力对测试值的影响

常规型硬度计的压足力为8.30±1.5N，压足力对IRHD示值亦有影响。见表3-3-10。试验结果说明，压足负荷增加时，硬度值略有增加且低硬度试样比高硬度试样明显。

微型硬度计的压足力规定为380±30mN，这个力是由试台下面的弹簧力决定的，与弹簧的变形大小有关。变更压足力时，首先测出弹簧的应力-应变曲线，然后通过弹簧力计算出压足上的力，并观察对硬度测试值的影响，见表3-3-11。从表中可见压足的力对测试值有一定的影响，而且各种橡胶各不相同。当压足上的力小于规定时，测试值较小；当压足上的力超过规定值时，硬度值略有增加。

表 3-3-10 压足力对IRHD示值影响

压足力增加值，N / 试样胶号	0（标准）	1	2	5	7	压足力增加值，N / 试样胶号	0（标准）	1	2	5	7
A	42.8	42.8	43.1	43.1	43.2	D	71.8	71.9	72.0	72.[illegible]	72.0
B	50.9	50.8	51.1	51.1	51.1	E	84.6	84.7	85.2	85.1	85.[illegible]
C	60.9	60.9	61.2	61.5	61.5	F	93.8	94.1	94.0	94.0	9[illegible].2

表 3-3-11 微型硬度计压足力对IRHD示值影响

压足上的力，mN / 试样胶号	初始状态①	167	353	549	735	921
A	33.32	35.82	36.47	36.74	37.[illegible]	[illegible]
B	62.72	58.44	59.32	59.54	62.[illegible]	[illegible]
C	75.28	77.03	78.34	78.40	78.49	[illegible]

① 初始状态是指试样与压足、平台刚刚接触，[illegible]对试样没有作用力。

4. 试样厚度的影响

当采用厚度为8～10mm（低硬度硫化橡胶为10～15mm）的标准试样时，所测得的硬度为标准IRHD。微型硬度试验的试样厚度在1.6～2.0mm（GB6032标准厚度为2±0.3mm）所测得的硬度值与规范测定值基本相同。作为对比试验应采用相同厚度的试样，若相比的试样厚度差不超过$T^2/6$（T为试样厚度）时，IRHD示值误差不超过1IRHD。

一般硬度值随试样厚度的增加而减少，并渐近地接近低限度值，而且硬度值随试样厚度变化的灵敏度，薄试样往往大于厚试样，因为试样越薄，刚性底座的作用越明显。硬度读数

不能用试样厚度差异来补偿，因为随橡胶类型的不同，厚度对硬度测试值的影响也是变化的。典型的硬度测试值与试样厚度的关系如图3-3-5。

5．试样叠加的影响

按照GB6031的规定，为得到所需要的厚度，允许将两块橡胶试样叠加在一起，但接触面一定要光滑平整；GB6032规定当试样厚度小于1mm时允许两层叠加，但不得多于两层。微型硬度试样叠加后对试验结果的影响见表3-3-12。由表3-3-12可见，试样叠加后其测试结果与叠加前相比，有显著差异，叠加后试样的硬度值均有所降低。叠加后的试样与相同厚度的单层试样相比，视胶料的不同而不同，对于低硬度试样差异很显著。

图 3-3-5 试样厚度对硬度测试值的影响
——国际橡胶硬度；
—·—邵尔A硬度

6．试样的表面状态的影响

按标准规定，试样表面要光滑、平整。一般用模具硫化的试片在通常情况下能达到这一要求。但是，从成品上切取下来的胶料，要进行打磨才能制成标准试样。打磨后的试样，其表面状态与砂轮的粒度、胶料的配方、硬度、含胶量等因素有关。

试样的表面状态对试验结果的误差，取决于以下三种因素：

① 表面粗糙，使压头与胶面的磨擦力增加，压头下降受到阻力，则硬度测定值偏大；

② 试样打磨，表面的一层硬皮被磨掉，则硬度测定值减小；

③ 当有较明显的凹凸不平时，压头在凹处和凸处的不同位置所测定的硬度值不同。

表 3-3-12 微型硬度试样叠加后对硬度值的影响

试样编号	1			2			3		
试样厚度，mm	1	两层1mm 试样叠加	2	1	两层1mm 试样叠加	3.2	1	两层1mm 试样叠加	2
硬度，IRHD	38.78	37.18	35.76	58.38	57.82	57.45	77.33	77.08	76.88
统计检测结论 $\alpha=0.05$	差异显著			差异显著	方差不等 不能检验		差异显著	没有显著性差异	
检验方法	成对数据的比较	t 检验		成对数据的比较	—		成对数据的比较	t 检验	

将硫化后的试片用两种粗细不同（30～36*、80*）的砂轮打磨，然后在在三种状态下进行测试，检验其硬度示值的变化。试验结果见表3-3-13。

从表3-3-13可以看出，试样经打磨后对低硬度的天然橡胶影响最大，所以，直接用模具硫化的试片与成品打磨后测试结果不能进行对比。

表 3-3-13 微型硬度试样表面状态对硬度的影响

试样编号	1			2			3		
试样表面状态	光滑	细磨	粗磨	光滑	细磨	粗磨	光滑	细磨	粗磨
硬度，IRHD	69.76	57.89	53.97	75.85	75.94	75.12	81.21	82.10	80.39
方差分析结论 $\alpha=0.05$	有显著性差异			有显著性差异			有显著性差异		

7. 负荷作用时间的影响

各国标准试验方法均规定钢球接触力作用时间为5秒，总力的作用时间为30秒，即在30秒读数，无论常规型或微型硬度计都是这样。因为接触力对试验结果的影响较小，所以，仅对总力的作用时间进行了试验，结果见表3-3-14。由表可以看出，硬度值随读数时间的延长而减小，30秒前的影响大于30秒后的影响；各种试样的方差分析的结论不一致，这需要从胶料本身的性能（弹性、蠕变性能、均匀性）来解释。

表 3-3-14 微型硬度计总力作用时间对硬度值的影响

试样编号	不同作用时间的硬度值，IRHD				20～60s间的硬度差	方差分析检验结论 $\alpha=0.05$	同一读数时间(30s)不同试样的差	
	20s	30s	40s	60s			极差	标准差
1	36.85	36.50	36.43	36.29	0.60	无显著性差异	1.7	0.5778
2	62.90	62.40	62.02	61.72	1.18	无显著性差异	0.8	0.2789
3	77.47	77.10	76.86	76.67	0.80	有显著性差异	1.5	0.5055
4	84.97	84.53	84.28	83.95	1.02	无显著性差异	5.1	1.5996
5	68.79	67.72	66.97	66.09	2.70	差异高度显著	2.0	0.6553

8. 同一测量点重复测量的影响

硬度试验虽属非破坏性试验，但因变形不能立即恢复，试样表面同一点连续重复测量是不允许的。曾用六种橡胶进行试验，结果见表3-3-15。表中数据表明，第二次的测试值均大于第一次的测试值，差值随胶料的蠕变性能而异，第三次以后的测试数据变化较小，经一定时间，试样基本可以恢复到原来状态。

表 3-3-15 微型硬度计同一测试点重复测量的硬度值（IRHD）

试样号 \ 重复次数	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次①
1	35.7	36.3	36.7	36.7	36.7	36.2
2	61.5	62.2	62.8	62.7	—	61.9
3	66.6	70.4	70.8	71.2	71.3	67.0
4	67.9	68.8	69.1	69.8	69.4	68.2
5	80.2	81.3	81.5	81.3	81.3	80.9
6	86.4	87.4	87.4	87.4	87.8	86.8

① 第六次的数值是在第五次测试后，停放10min后所测的。

由以上试验影响因素分析可知为保证仪器的精度，必须控制好各项力值。由于这种硬度计采用定负荷砝码加载，仪器出厂前已标定好定负荷值，因此只要合理使用，通常不会出现加载力值超差情况，在这一点上不同于用弹簧加载类型硬度计，由于弹簧刚度变化造成加载力

的改变而引起误差。但是，对硬度计的使用、保养与经常校对也是很重要的，不然当压头的钢球已经磨损而继续使用是必会造成测试误差。

三、其它类型硬度试验

（一）阿斯卡（Asker）-C型橡胶硬度计

阿斯卡-C型橡胶硬度计，国内叫做邵尔W型硬度，是主要用于测量微孔橡胶制品的硬度。这种硬度计基本与邵尔硬度计相似，是在一定负荷作用下，将规定形状的压针，在标准弹簧的压力作用下，压入试样，压针压入试样深度越深，试样的硬度越小，也就是说硬度越大，压针压入试样的深度越小。

阿斯卡-C型硬度计是由读数盘、半球形压针及施加压力的标准弹簧组成。其主要部位参数如图3-3-6所示。该种硬度计读数盘为100等分，每1分度为一个阿斯卡硬度值，压针处于自由状态时，硬度计指针应指于0，当压针端部与下压板处于同一水平面上，硬度计指针应指于100度。其压力弹簧对压针所施加的压力，与压针露出下压板的位移量呈线性关系，其位移大小与硬度的关系应符合式（3-3-4）：

$$F_C=78.4H_C+539 \qquad (3\text{-}3\text{-}4)$$

式中 F_C——弹簧施加于阿斯卡-C硬度计上的力，mN；

H_C——阿斯卡-C硬度计的读数。

图 3-3-6 阿斯卡-C型硬度计压针部分规格尺寸

阿斯卡硬度计测量时所需要的试样，其规格和要求是，表面的表皮应去掉，厚度为10.0±0.5mm，如果不足10mm时，允许使用两片叠起测定。试样大小应保证每个测量点之间，和测量点与试样边缘的距离不小于15mm，试样表面应平整，厚度应均匀一致，微孔分布均匀，无机械损伤等。每个试样测量点不应少于3个。

试验方法和要求，因阿斯卡硬度，基本属于邵尔硬度范围，所以其操作方法与邵尔型硬度计相同，测量时所施加的荷重为9.8N(1kgf)，在测量时下压板与试样完全接触后1秒钟内读数。以3次硬度值的中位数为试验结果，以H_C表示硬度。

（二）赵氏硬度与邵坡尔硬度

赵氏硬度与邵坡尔硬度，是在一定压力作用下，测量具有一定规格的钢球压入试样深度，以此来计算硬度。其结果见图3-3-7所示。赵氏硬度计所用的钢球直径按照GB6033规定为5.00±0.005mm，邵坡尔硬度用10±0.01mm钢球，表面光洁度为▽10，表面硬度为洛氏58度。

1. 硬度计的主要参数

两种硬度计对试样的预加负荷同为0.490±0.049N(50±5gf)。预加负荷连同9.8N(1kgf)主负荷砝码对试样的总负荷为10.297±0.098N（1050±10gf)。

2. 测量范围

压入深度为0.01～2mm，硬度范围0.312～62.36MPa（3.18～636.94kgf/cm²)。

3. 试验方法与试样要求

在GB6033标准中已有规定，可按标准中规定要求进行试验。

图 3-3-7 赵氏硬度计结构图

1—机架；2—调整螺丝；3—水平泡；4—试样台；5—手轮；6—导杆；7—球端压头；8—百分表；9—钢球压头；10—主负荷砝码；11—托杆；12—凸轮；13—手柄；14—油缓冲器

4. 试验结果计算

赵氏硬度与邵坡尔硬度试验结果，可以直接用钢球压入深度(mm)表示，精确到0.1mm；赵氏硬度也可以按公式（3-3-5）计算：

$$H=\frac{P}{\pi d h} \qquad (3\text{-}3\text{-}5)$$

式中 H——赵氏硬度〔精确到0.098×10^4N/m²（0.01kgf/cm²）〕，N/m²（kgf/cm²）；

P——作用于试样的9.807N（1.00kgf）负荷，

h——钢球压入试样深度，m（或cm）；

d——钢球直径，m（或cm）；

π——3.1416。

赵氏硬度与邵坡尔硬度试验结果以一个试样，测量3点，取其中位数作为试验结果。

第二节 拉伸性能试验[21～25]

硫化橡胶的拉伸性能试验，是橡胶物理性能试验中的一个重要项目，也就是鉴定橡胶制品硫化性能的有效方法之一。拉伸性能试验是指在规定温度下，把试样放在拉力试验机上进行拉伸，直至将试样拉断，测量并计算硫化橡胶的拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率以及扯断永久变形等。根据胶料强度变化，作出硫化曲线，结合强度、伸长率等性能可判断胶料的适宜硫化时间。

拉伸性能试验中几项基本概念。

（1）拉伸应力：试样在拉伸时产生的应力，其值为所施加的力与试样的原始横截面积之比。

（2）拉伸强度：试样拉伸至断裂过程的最大拉伸应力。

（3）定伸应力：拉伸试样时，其标距达到给定伸长时的拉伸应力。

（4）伸长率：试样由于拉伸应力而引起变形，其值用伸长增量与原长之比的百分数表示。

（5）扯断伸长率：试样在拉断时的伸长率。

（6）拉伸永久变形：拉伸试样并按规定的方法使其回缩后所剩余的变形。其值为试样标距的伸长增量与原标距之比的百分数。

（7）扯断永久变形：试样拉伸至断裂后的永久变形。

一、拉力试验机

硫化橡胶测定拉伸性能用的拉力试验机，一般是由加荷机构、测力机构、记录装置、缓冲装置和力的传动机构等部分组成。用于拉力试验机的测力计一般分为惯性和非惯性两种。不管那一类型的试验机，更换夹持器后，都可进行拉伸、压缩、弯曲、剪切、剥离和撕裂等项力学性能试验。附加高温和低温装置即可进行在高温或低温条件下的力学性能试验。同时最近几年又出现了双轴向拉力试验机和一些专用的拉力试验机，如高速拉力试验机等。现将各种拉力试验机的作用原理介绍如下。

（一）摆锤式拉力试验机

摆锤式拉力试验机，通常是由加荷机构、测力机构、记录装置、测伸长装置、缓冲装置和力传动机构等部分组成，现就国产XQ-250型摆锤式拉力试验机的测力原理做一简要介绍，结构原理见图3-3-8。

当下夹持器向下移动时，试样被拉伸。试样所受的拉力P通过杠杆OA及转轴O使摆锤扬起一个角度α，同时摆杆上B点推动一个齿杆，齿杆带动一个与测力指针同轴的齿轮转动，使测力指针转动一个角度θ，并在测力盘上指示出某一数值。在测力过程中，当A点移到A′时，O点所受的顺时针方向转矩如式（3-3-6）：

图 3-3-8 摆锤式拉力试验机原理图

$$M_1 = P \cdot m \cdot \cos\alpha \qquad (3\text{-}3\text{-}6)$$

式中 m——杠杆OA的长度。

O点所受的反时针转矩如式（3-3-7）：

$$M_2 = G \cdot L \cdot \sin\alpha \qquad (3\text{-}3\text{-}7)$$

$$M_1 = M_2 \text{即} F \cdot m\cos\alpha = G \cdot L \cdot \sin\alpha \qquad (3\text{-}3\text{-}8)$$

式中 L——摆杆长度；

G——摆锤质量。

所以

$$P = \frac{G \cdot L}{m} \cdot \frac{\sin\alpha}{\cos\alpha} = \frac{G \cdot L}{m} \cdot \tan\alpha \qquad (3\text{-}3\text{-}9)$$

由于

$$\tan\alpha = \frac{x}{h} \qquad (3\text{-}3\text{-}10)$$

式中 h——OB的长度；

x——为齿轮杆移动的距离BB′。

所以

$$P = \frac{G \cdot L}{m} \cdot \frac{x}{h} \qquad (3\text{-}3\text{-}11)$$

可见P与齿轮移动距离x成正比。齿杆移动引起齿轮转动，从而带动指针转动。指针转动的角度为：

$$\theta = \frac{x}{r} \qquad (3\text{-}3\text{-}12)$$

式中 r——齿轮半径。

由式（3-3-11）和式（3-3-12）得：

$$P=\frac{G\cdot L\cdot r}{m\cdot h}\cdot\theta \tag{3-3-13}$$

由式（3-3-13）可知P与指针转动角度θ成正比。

由此可见，拉力P的大小可由指针转动角度θ指示，测力盘上的分度是均匀的。

摆锤式拉力试验机用电动或手摇装置均可加载荷。调节无级变速装置可以得到所需要的试验速度。测定伸长率装置是由人工控制的，有的可直接读出伸长率，有的仅读取伸长值，然后用式（3-3-14）来计算伸长率。

$$E=\frac{L_1-L_0}{L_0}\times 100 \tag{3-3-14}$$

式中 E——伸长率，%；

L_0——试样原标距，mm；

L_1——试样扯断时的标距，mm。

（二）电子拉力试验机

1．简要说明

试验机基本是由机架、测伸装置和控制台组成。机架包括引导活动十字头的两根主柱，十字头用两根丝杠传动，而丝杠由交流电机和变速箱控制。电机与变速箱用皮带和皮带轮连接。这种无滑动系统不管负荷大小如何，都能保证十字头精确的同步运动。伺服控制键盘包括上升、下降、复位、变速、停止等。

2．测力系统

其测力系统采用无惰性的负荷传感器，可以根据测量的需要更换传感器，以适应测量精度范围。负荷传感器是由低变形的应变片组成测量桥路，由一个内部振荡器产生一个一定频率信号，用以激励测力头并为输出放大级提供一个解调信号。负荷大小的变化经由应变片组成的测量桥路，变成适合于放大的信号而被馈送到测力头放大器上，经过平衡、校准和负荷范围选择器上进行放大后加到输出放大级，再经解调得到一个直流信号，可直接送到记录器上，即可得到所需要的测量数据。由于不采用杠杆和摆锤测量，减少了机械摩擦和惰性，从而大大提高了测量精度。

3．测伸长装置

对于伸长大的高分子材料——橡胶和软质塑料来说，精确的测量其应变是一个非常重要的问题，在机械拉力试验机上多半采用的是手动测伸长办法，这种方法既费力而且精度不高，近年来各种测伸长仪相继出现，有线性电压位移传感器（差动变压器类）、电视测伸长计、接触式测伸长计、普通光源的光学非接触式测伸长计和红外线非接触式测伸长计。线性电压位移传感器，多半用于测量金属材料和其它类似的刚性材料用，非接触式测伸长计和夹在试样上的接触式测伸长计多用来测量大伸长的橡胶等高分子材料。

（1）普通光源无接触式光学测伸长计　这是一种没有物理接触的而能精确地测量材料的形变，因而对试验结果不产生影响。其工作原理是在一个垂直的轨道上装有两个自动跟踪器，每个跟踪器各有一个光源、一个光电管和一个微型伺服电机，每个跟踪器各自跟踪试样上的一个黑白两色的标记，光源经过透镜照射在试样标记上，反射回来的光由光电管接受，光电管由上下两半组成。反射在上下两半的光通量正好相等，即标记中心线正好与光电管水平中心线对正，跟踪器处于静止状态，当试样上伸长标记移动时，反射在光电管上下两半的光通量发生变化，光电管立即提供经过处理的信号而启动伺服电机，使光电管上下两半的光通量趋

于平衡。两个跟踪器由电动机带动进行运动而与试样标记中心线对正。两跟踪器之相对位移提供了试样应变测量的基础，两个跟踪器由一根可以抽、缩的绳索与一个多圈电位器相连，两个跟踪器的相对位置的改变，使得绳索的抽出量发生改变，从而改变了多圈电位器的阻值，因而也就改变了代表应变值的能量，其数值可以在记录器上划出或在计算机上打印出来。这种测伸长计的测量精度较高，而且灵敏。最大跟踪速度为1000mm/min，精度可达0.1mm，两跟踪器之间的最大间距可达500mm，最小间距可适应20mm的试样工作部分长度。自动跟踪器能够在±1μm距离跟踪移动。

（2）红外线非接触式伸长计　这种测伸长计，应用了普通光学伸长计的跟踪原理，在跟踪器上采用了红外线，可以自动寻找、探测和跟踪加在试样上的标记，这种红外线测伸长计操作简便，适用于生产质量控制试验。这种测伸长计组装在一个圆筒中，筒可以放置于试样背面或侧面。控制装置则可放在操作者感到方便的地方。在圆筒侧面的长槽中，伸出了两个跟踪器。这两个跟踪器各自有一套相互独立的机-电系统。分别负责跟踪试样上一个标记。在每个跟踪器方形凸棱的前面四角上，装有四个固体红外光发射二极管，发射出频率为1000 Hz，脉冲宽度为几微米的红外脉冲方波。此脉冲波照射在试样标记上，由标记上反射回来的红外光波进入跟踪器管内，经透镜集光后照射在管中央的一对红外线探测器上，这两个探测器相互对接，若跟踪探头正好对准标记，则两个探测器接受到的红外线的强度不同，电路就会产生偏离电压，偏离电压信号经过放大后驱动一个直流电机带动螺杆旋转，使跟踪头重新对准该标记。

图 3-3-9　红外线测伸长计原理图

1—伸长测定装置机身；2—上跟踪头；3—标记；4—下跟踪头；5—试样；6—伸长累积转换器

两个跟踪器完全独立地跟随试样上的单个标记移动。两个跟踪器各有一电刷压在一个线性电阻位移传感上，当两个跟踪器各有跟随标记移动而分开时，其分开距离即试样标记之间的距离，此距离与位移传感器产生的电流成正比，这个电流信号可以通过变换器送给记录装置，即实现了自动跟踪测定试样的伸长。这种测伸装置的跟踪精度可以达到±10μm，跟踪速度可以达到2000mm/min，系统精度为1%±100μm。工作温度10～45℃。

（3）接触式测伸长计　除以上两种非接触式测伸长计外，还有一种接触式测伸长计，其原理基本与以上两种近似，只是采用了两个接触式夹头夹在试样标线上，其接触压力约为0.50N（51gf）左右，当试样伸长时带动两个夹持在试样标线的夹头移动，这两个夹头由二条绳索与一个多圈电位器相连，两个夹头的位移，使绳索的抽出量发生变化，也就改变了电位器的阻值，因而也改变了代表应变值的能量，其数值由记录或显示装置示出，这种测伸长计在很多拉力试验机上都已采用。

对于一些伸长小的材料如塑料或一些刚性材料，可采用高精度的线性电压位移传感器（差动变压器）来进行测量。

电子拉力试验机，除以上几部分外，还应有操作控制台、记录装置、打印装置和计算机。在这些装置中应具有以下程序，试验机速度、试样厚度、宽度等参数储存、结果计算、处理和打印等。电子拉力试验机方框图参见图3-8-10。

图 3-3-10 电子拉力试验机方框图

（三）二轴拉力试验机

二轴拉伸，就是能同时从两个互相垂直的方向拉伸试样。通常拉伸试验只能从一个垂直方向拉伸，试片按照GB528标准的规定制成哑铃试样。二轴拉伸试验是要从互相垂直的两个方向拉伸试样，试样形状为方形，这是一轴拉伸与二轴拉伸的不同之点，见图3-3-11。

随着科学技术的发展，对高分子材料的研究不断深入，单纯的依靠传统的拉力试验已经满足不了需要。例如需要测定某一高分子材料的某些力学参数，用传统的拉力试验机只能测出一维的力学参数，如果用二轴拉力试验则能得出两维的力学参数。这对那些需要预知两个使用方向性能的薄膜制品和片状制品，用二轴拉力试验机进行试验就更加切合实际。二轴拉力试验机的结构见图3-3-12，该机是由四根横梁组成，其中二根横梁是固定的，另外两根横梁是通过螺杆传动可以前后移动。夹持器安装在四根横梁上，随着可动横梁的移动，可以进行拉伸或回缩。拉伸时的力由夹持器传递给横梁，分别由安装在固定梁末端的两个转换器测定。伸长则用电位差计测定。拉伸应力和试样伸长由仪器自动记录，再换算为所需数据。二轴拉力试验机在研究橡胶、纤维材料的力学性能方面，可以改善和弥补单轴拉伸试验之不足。二轴拉力试验机可以进行定伸试验、拉伸强度、应力松弛、撕裂、反复疲劳、蠕变等项性能的测定。对研究和鉴定高分子材料的物理机械性能提供了手段。

图 3-3-11　单轴与二轴拉伸试样示意图

图 3-3-12　二轴拉力试验机原理图

1—转换器；2—负荷测定装置；3—滚珠轴承；4—试样；5—X_1系统伺服控制移动装置；6—X_2系统；7—X_1系统

（四）高速拉力试验机

对轮胎和一些防震橡胶制品，因在使用中受到高速形变，用一般拉力试验机难于得出可靠的数据，一般拉力试验机的拉伸速度多半在500mm/min左右，与实际使用性能相差很大，近年来出现了很多形式的高速试验机，如振子型其拉伸速度可达3m/s，飞轮型、落下冲击型和液压驱动型等，这些试验机由于试验速度较快，试验结果采用光电管显示。

（五）自动化拉力试验机

这种试验机是一种快速自动测量拉伸性能的试验机，测量范围很广，可以测量硬度值在30度到85度的试样，也可以测量硬度值在95度左右的试样。该机有自动输送试样的输送带、测伸装置、测力装置和自动卸掉试样的机械装置，并用电子计算机来指示和计算结果。该机可按试样的不同颜色，自动打印不同色泽的标记，并测量厚度。这套工作完成后，试样由气动夹持器夹住送到拉伸装置上，进行拉伸试验。该机的拉伸速度为500mm/min或50mm/min。可连续进行自动操作4～5小时，试验结果由电子计算机进行计算，整理并打印出来。

二、试　　样

在测量橡胶的拉伸性能试验中，所用的试样一般均采用哑铃形试样。试样的规格尺寸应符合GB 528标准中规定。标准中规定的裁刀尺寸规格如图3-3-13所示。试样应从厚度2.0±0.3mm 的胶片上用标准裁刀切取。成品试验应按标准规定在成品上切取适当宽度的、平坦的胶层。如果带有骨架材料，应先将骨架材料或花纹用刀片去，再用砂轮打磨到规定厚度（2.0±0.3mm），并在标准室温中进行调节，时间不得低于2小时，然后再切取哑铃试样，胶片在研磨过程中应尽量避免发热过高，以免影响样品性能。

试样尺寸(GB528—82)

单位：mm

部位 \ 型号	1型	2型	3型②	4型
A总长	115	75	110	60
B端头宽度	25±1	1.25±1.0	25±1	4.0±0.5
C狭小平行部分长	33±2	25±1	25^{+1}_{0}	25^{+1}_{0}
D狭小平行部分宽①	$6.0^{+0.4}_{0}$	4.0±0.1	3.2±0.1	2.0±0.1
E小半径	14±1	8.0±0.5	14±1	30±1
F大半径	25±2	12.5±1.0	20±1	—
厚　度	2.00±0.30	2.00±0.30	2.00±0.30	1.00±0.10

注：① 对任一裁刀，该部位尺寸的变化不得超过0.05mm。
② 该试样相当于GB528—76中的A型试样，在本标准中为保留试样。该试样允许使用期限截止于1984年年底。

图 3-3-13　裁刀规格尺寸

三、试 验 方 法

该试验的试验步骤和要求可参照国家标准GB 528的规定进行。

四、试验结果计算

试验进行完毕后应将所测数值，按要求分别进行计算定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率、定应力伸长率以及扯断永久变形等数据。

1. 定伸应力和拉伸强度

定伸应力和拉伸强度按式（3-3-15）计算：

$$\sigma = \frac{F}{b \cdot d} \tag{3-3-15}$$

式中　σ——定伸应力或拉伸强度，MPa(kgf/cm²)；

b——试样工作部分宽度，mm；

d——试样工作部分厚度，mm；

F——试样所受的作用力，N(kgf)。

2. 扯断伸长率或定应力伸长率

扯断伸长率和定应力伸长率按式（3-3-16）计算：

$$\varepsilon=\frac{L_1-L_0}{L_0}\times 100 \qquad (3\text{-}3\text{-}16)$$

式中 ε——定应力伸长率或扯断伸长率，%；

L_0——试样初始标距，mm；

L_1——试样达到规定应力或扯断时的标距，mm。

3. 扯断永久变形

扯断永久变形按式（3-3-17）计算：

$$H=\frac{L_2-L_0}{L_0}\times 100 \qquad (3\text{-}3\text{-}17)$$

式中 H——扯断永久变形，%；

L_2——试样扯断后停放3分钟对起来的标距，mm；

L_2——试样初始标距，mm。

拉伸性能试验中所需的试样数量应不少于3个，但是对于一些鉴定、评比、仲裁等试验中的试样数量应不少于5个，取全部数据的中位数。试验数据按数值递增的顺序排列，试验数据如为奇数，取其中间数值为中位数，若试验数据为偶数，取其中间的两个数值的算术平均值为中位数。

五、试验影响因素

影响橡胶拉伸性能试验的因素很多，总的可分为两个方面，一为工艺过程的影响，例如混炼工艺、硫化工艺等。二为试验条件的影响，现仅就后者做如下的讨论。

（一）试验温度的影响

温度对硫化橡胶的物理性能有较大的影响，即使在同一工艺条件下制成的试样，在不同温度下进行物理性能试验，可以得到不同的试验结果，一般来说橡胶的拉伸强度和定伸应力是随温度的增高而逐渐下降，扯断伸长率则有所增加，对于结晶速度不同的胶种更较明显。在GB 2941标准中规定了试验室温度为23±2℃。并要求把试验温度记入试验报告中。

（二）试样宽度的影响

在GB 528中规定试样工作部分宽度有$6.0^{+0.4}_{-0.1}$、4.0±0.1、3.2±0.1和2±0.1mm四种，工作部分宽度不同，即使用同一工艺条件制做的试样，由于工作部分宽度不同所得结果也不同，不同规格的试样所得结果没有可比性，结果见表3-3-16所示。

图 3-3-14 试验温度对拉伸强度和扯断伸长率的影响

1—拉伸强度曲线；2—扯断伸长率曲线

上述试验结果表明，同一种试样的工作部分越宽，其拉伸强度和扯断伸长率都有所降低。产生这种现象的原因可能是①胶料中存有微观缺陷，这些缺陷虽经过混炼但没能消除，只不过是分布均匀了一些，但这些缺陷仍存于胶料之中，所以面积越大存在这些缺陷的机率越大；②在试验过程中，试样各部受力不均匀，试样边缘部分的应力要大于试样中间的应

力 试样越宽，差别越大，这种边缘应力的集中，是造成试样早期断裂的一种原因。

（三）试样厚度的影响

硫化橡胶在进行拉伸性能试验时，标准规定试样厚度应为2.0±0.3mm，从表3-3-17可以看出，随着试样厚度的增加其拉伸强度和扯断伸长率都降低。产生这种原因除了试样在拉伸时各部分受力不均外，还有试样在制备过程中，裁取的试样断面形状不同。在裁取试样时，橡胶试片受到裁刀压力，因而产生形变，最后裁得之试样断面中间凹下去，试样越厚，变形越大，凹进越深，导致试样之横面积减少，所以拉伸强度和扯断伸长率比薄试样偏低。

表 3-3-16 试样宽度对试验结果的影响

试验项目 / 试样宽度，mm	I—I 拉伸强度 MPa	I—I 扯断伸长率 %	I—II 拉伸强度 MPa	I—II 扯断伸长率 %	I—III 拉伸强度 MPa	I—III 扯断伸长率 %
[illegible]	23.5	844	17.9	634	9.4	570
1.0	23.3	820	16.6	630	9.2	563
5.0	21.8	805	15.9	621	9.0	567

表 3-3-17 试样厚度对试验结果的影响

试样编号	试样厚度，mm	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%
A-01	1.00	24.8	685
A-02	2.00	23.5	670
A-03	4.00	19.2	615

（四）拉伸速度的影响

硫化橡胶在进行拉伸性能试验时，标准规定拉伸速度为500mm/min。但也有采用较高速度进行试验的，据资料介绍速度越高拉伸强度越大，这可能是由于橡胶在拉伸过程中产生松弛现象引起的。拉伸速度越快，松弛时间越短，由松弛所引起的应力减少就小，故拉伸强度高，反之拉伸强度变低，但在200～500mm/min这一段速度范围内，对试验结果的影响不太显著。

（五）试样停放时间的影响

硫化后的橡胶试样必须在室温下停放一定时间后方能进行试验。在GB 2941标准中规定，停放时间不能少于16小时，最多不得超过15天。成品试验在经过用砂轮打磨后需要在室温放置2小时以上方可进行试验。这些规定应认真执行，否则对试验结果有影响。影响试验结果见表3-3-18。

表 3-3-18 试样停放时间的影响

停放时间 h	拉伸强度 MPa	300%定伸应力 MPa	500%定伸应力 MPa	停放时间 h	拉伸应力 MPa	300%定伸应力 MPa	500%定伸应力 MPa
1	24.4	7.3	16.2	24	25.8	7.4	17.1
2	24.4	6.9	16.5	48	24.7	7.3	16.3
3	23.7	6.8	15.7	96	24.6	7.7	17.0
4	23.9	6.8	15.9	120	25.4	7.6	16.9
5	23.8	6.8	15.5	240	25.0	7.8	17.1
6	24.2	6.9	15.8	480	25.0	8.0	17.7
12	24.0	6.7	15.8	960	24.6	8.3	17.8

以上试验结果证明，停放时间对拉伸强度的影响不十分显著，拉伸强度随停放时间的延长而稍有增大。产生这种现象的原因，可能是试样在加工过程中因受热和机械的作用，而产

生内应力，放置一定时间可使其内应力逐渐趋向均匀分布，以致消失。因而在拉伸过程中就会均匀地受到应力作用，不致因局部应力集中而造成提前断裂。

（六）压延方向的影响

硫化橡胶在进行拉伸性能试验时，应注意压延方向，在GB 528标准中规定，片状试样在拉伸时，其受力方向应与压延、压出方向一致，否则其试验结果会显著降低，结果见表3-3-19。

表 3-3-19 压延方向不同对试验结果的影响

压延方向及试验项目 / 胶料编号	平行压延方向		垂直压延方向	
	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%	拉伸强度，MPa	扯断伸长率，%
天然橡胶				
1	18.2	680	16.9	680
2	17.6	675	16.5	655
丁腈橡胶				
1	23.1	200	22.3	200
2	25.0	200	22.7	190

从表3-3-19中的数据可以看出，平行压延方向的拉伸强度，比垂直压延方向的拉伸强度高，这主要是由于胶料在混炼过程中受到一定的剪切应力，而产生压延效应所引起的。混炼胶混炼时顺辊筒旋转方向分子链排列整齐，相当于对橡胶分子进行一次取向。所以其拉伸强度要比垂直方向试样的拉伸强度大。

第三节 撕裂试验[26～33,41]

橡胶材料的大形变拉伸破坏，往往是先在某处产生小裂口，撕裂从该裂口处开始并扩展，直至材料的断裂。橡胶制品在使用过程中，由于机械损伤或某些内在原因，产生裂口并导致这种撕裂破坏。它是橡胶制品最常见的破坏现象之一。很多橡胶制品，如轮胎、胶管、橡胶手套等，其抗撕裂性能的优劣，直接关系到它的使用寿命。因此，橡胶的撕裂试验是一项重要的物理性能试验。

一、试样种类及形状

按试样的形状分类，撕裂试验的试样主要有以下几种。

（一）直角型

直角型试样的形状和尺寸如图3-3-15所示。

该试样被拉伸时，应力集中在直角顶部。直角型试样又有割口与不割口之分。国际标准ISO 34和英国标准BS 903/A_3就规定了这两种试样。国家标准GB 530只规定无割口的直角型试样。

（二）圆弧型

此类试样又称新月型或腰型。国家标准试验方法中，过去称为延续型。其形状和尺寸如图3-3-16所示。

在ISO34、BS903/A_3、ASTM D624、JIS K6301等标准以及国家标准中，都有关于割口的规定。它是比较通用的试样。

图 3-3-15 直角型试样(GB 530—81)(单位：mm)

图 3-3-16 圆弧型试样(GB 529—81)(单位：mm)

(三) 裤型

试样的形状和尺寸如图3-3-17所示。它是一种带有割口的试样。该试样在试验机上的夹持情况如图3-3-18所示。

图 3-3-17 裤型试样(BS 903/A3—1982)(单位：mm)

图 3-3-18 裤型试样在试验机上的位置

该试样的特点是其撕裂强度对割口长度不敏感。因此，试验结果的重复性好。它还便于进行撕裂能的计算，为撕裂性能的理论分析提供较理想的方法。

(四) 德耳夫特 (Delft) 型

该试样的形状和尺寸如图3-3-19所示。

图 3-3-19 德耳夫特型试样(ISO816)(单位：mm)

此种试样内，切有一个狭长的切口，是一种比较容易从成品上裁取的小尺寸试样。在国际标准ISO 816中，采用了此种试样。

(五) 其它类型

除上述几种常见的试样外，还有一种如图3-3-20所示的简易式新月型试样。为了便于试验机夹持，将此种试样的端部扩大，就便成了圆弧型试样。该试样在ASTM D624和ГОСТ262

标准中被采用。我国化工部标准HGB 4015—60也曾采用。

图 3-3-20 简易式新月型试样(HGB 4015—60)(单位：mm)

图 3-3-21 锚型试样[BS 6899—1984 (BS 6469—1984)](单位：mm)

此外，据资料介绍，还有一种锚型试样，如图3-3-21所示。它在试验机上的安放，类似于裤型试样。在BS 6899(BS6469)中，采用了此种试样。

二、试样的制备

国家标准GB 529和GB 530对试样的裁取和圆弧型试样割口方法均有规定。

（一）试样的裁取

圆弧型和直角型试样均用裁刀裁取。裁刀刃口应保持锋利，不应出现缺口或卷刃等现象。用裁片机裁取试样时，可先用水或中性肥皂溶液润滑刀的刃口，以便于裁切。在裁切过程中，为了防止裁刀刃口与裁片机的金属底板相撞而受到损坏，在试样的下面应垫有合适的软质材料，如比较好的牛皮纸板、塑料板或草板纸等。裁取试样时，裁刀撕裂角等分线的方向应与胶料压延、压出方向一致，即试样的长度方向应与压延、压出方向垂直。这是因为，橡胶材料产生裂口后，撕裂扩展的方向常是沿着与压延、压出平行的方向进行的。

（二）试样割口方法

试样在拉伸过程中，为了使应力集中于一点，以便迅速地从此点产生裂口，使撕裂从该裂口扩展，可于试样的某一部位进行割口。

按国家标准GB 529的规定，圆弧型试样试验前应于试样圆弧凹边的中心处割口。割口深度为0.50±0.05mm。可采用特制的割口器进行割口。该割口器应有一个用来固定试样的夹持器，使割口限制在一定区域内。由刮脸刀片制成的切割工具夹在垂直于试样主轴的平面内，便可在规定的位置上进行切割。刀片夹持器的架子不允许横向位移，且架子应装在导轨上，从而使刀片在切割试样的移动中保持与试样平面的垂直。若该装置的结构相反，刀片固定，试样移动也可。但无论哪种结构都必须有精确调整割口深度的装置。每换一个刀片都必须调整刀片（或试样）夹持器的位置。刀片（或试样）夹持器位置调好后，先切割一个或两个试样割口，并用工具显微镜测量割口尺寸，以检查夹持器位置是否正确。

三、试 验 方 法

（一）试验条件

GB 529和GB 530规定，试验应在标准试验室温度23±2℃下进行。若采用27±2℃的试

验温度，则不同温度范围的试验结果不能比较。在一个或一系列试验进行比较时，必须采用同样的试验温度。GB 529还规定，试样割口前必须在标准试验室温度下停放至少3小时。若进行老化试验，则割口必须在老化后进行。按GB 2941的规定，试样试验前在标准环境下，停放应不少于30分钟。

撕裂试验的拉伸速度基本相同，仅误差范围差别较大，参见表3-3-20。

表 3-3-20 撕裂试验拉伸速度对比

单位：mm/min

标 准	直 角 型	圆弧型	裤 型	德耳夫样型
GB 529—81	—	500±10	—	—
GB 530—81	500±10	—	—	—
ISO 34—79	500±50	500±50	100±50	—
BS 903 A_2 1982	500±50	500±50	100±50	—
ASTM D624—86	500±50	500±50	—	—
ГОСТ 262—79	500±50	500±50	—	—
JIS K6301—1975	500±25	500±25	—	—
ISO 816-83	—	—	—	500±50

（二）厚度测量

GB 529和GB 530规定撕裂试样的厚度为2.0±0.3mm。对试样厚度的测量部位未做明确规定，只要求测量试样试验区的厚度。实际测量时，可用1/100mm的厚度计，在割口（直角型试样在直角顶）附近位置上进行测厚。

ISO 34、ISO 816、BS 903/A3、ГОСТ 262等标准中，均规定撕裂试样的厚度为2.0±0.2mm，ASTM D624和JIS K6301等标准对试样厚度另有规定。在国际标准中，试样厚度的测量规定在撕裂区内进行，但撕裂区经常根据胶料的本身性质不同而发生变化。因此，实际上不易掌握。

四、试验结果的表示与计算

撕裂试验的结果是以撕裂强度表示的。根据GB 6039—85，撕裂强度的定义为：在与试样主轴平行的方向上，拉伸试样直至开裂时的最大力。

圆弧型试样的撕裂强度按式（3-3-18）计算：

$$F_{sy}=\frac{F}{d} \tag{3-3-18}$$

式中 F_{sy}——圆弧型试样撕裂强度，kN/m(kgf/cm)；

F——撕裂试样的最大作用力，N(kgf)；

d——试样厚度，mm。

直角型试样撕裂强度按式（3-3-19）计算：

$$F_{sz}=\frac{F}{d} \tag{3-3-19}$$

式中 F_{sz}——直角型试样撕裂强度，kN/m(kgf/cm)；

F——撕裂试样的最大作用力，N(kgf)；

d——试样厚度，mm。

国家标准GB 529和GB 530都规定，每个样品至少需要五个试样。试验结果以测量结果的算术平均值表示。每个试样的单个数值与平均值之差不得大于15%，经取舍后试样个数不应少于原试样数量的60%。

国际标准ISO 34规定，每一个样品至少需要五个试样。在可能的情况下，最好按平行和垂直于压延、压出方向的两个方向上，各取五个试样，试验结果以中值表示。

在其它标准中，BS 903/A_3规定试样至少三个，最好五个，试验结果取中值；ASTM D624规定用三个试样，试验结果取中值；ГОСТ 269规定用五个试样，试验结果取算术平均值；JIS K6301规定用三个试样，结果取平均值。

五、试验结果的影响因素

（一）试样形状

试样形状的不同，一般对撕裂强度的试验结果有显著影响。对于直角型和圆弧型试样，前者由于直角位于试样一边，故应力易于集中在直角的顶部，试样的撕裂破坏就从此开始。此时，拉力撕断影响较小，故表现为撕裂强度较小。后者的割口部位位于试样中部，在试样割口部分撕裂之前，整个试样处于被拉伸状态。在割口部位，应力集中程度相对小些，撕裂受拉力影响较大，故表现为撕裂强度较高。表3-3-21列出了圆弧型（割口与不割口两种）试样和直角型试样的试验结果。一般认为，理想撕裂应该是测定撕裂端的集中应力，而与撕裂无关的应力应该非常小。所以，有人认为直角型撕裂是测定撕裂开始后的扩展值。但是，也有人认为两者测定的均是开始撕裂和撕裂扩展的混合强度。

表 3-3-21 圆弧型试样和直角型试样撕裂强度的比较

单位：kN/m

试样＼胶料编号	1	2	3	4	5	6	7	8
圆弧型（不割口）	213.6	215.6	176.4	146.0	133.3	218.5	214.6	209.7
圆弧型（割口）	156.8	108.8	70.6	98.0	49.0	168.6	149.9	158.8
直角型	107.8	60.8	84.3	63.7	29.4	104.9	98.0	99.0

据资料介绍，直角型试样的撕裂强度要高于圆弧型试样的结果。这与表3-3-21所示的试验结果不相一致，其原因尚需探讨。表3-3-22列出了五种胶料、四种试样的试验结果。

表 3-3-22 不同试样的撕裂强度比较

单位：kN/m

胶料编号＼试样	直角型	圆弧型	裤型	锚型	胶料编号＼试样	直角型	圆弧型	裤型	锚型
1	48.9	41.3	15.8	10.7	4	42.3	37.3	15.8	9.3
2	47.8	40.8	9.7	6.1	5	—	6.5	—	0.5
3	42.7	40.1	8.1	4.7					

（二）试验温度

与大多数物理性能一样，橡胶的撕裂性能对试验温度比较敏感。一般说来，撕裂强度随试验温度的升高而降低。表3-3-23给出了不同温度下，六种胶料的撕裂强度试验结果[2]。

表 3-3-23 不同温度下的撕裂强度

单位：kN/m

温度 / 胶料	25℃	50℃	70℃	100℃	温度 / 胶料	25℃	50℃	70℃	100℃
A	50.3	55.4	54.9	42.1	D	75.6	73.2	46.7	29.7
B	112.9	87.9	—	59.3	E	5.1	6.2	4.9	3.8
C	42.7	17.7	7.8	3.9	F	38.2	41.9	36.4	26.3

对于结晶型橡胶，如天然橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶等，在室温下拉伸时，会引起橡胶大分子沿拉伸方向的重排，产生结晶，导致撕裂途径改变，增大撕裂能而使撕裂强度增高。在高温拉伸时，结晶则不易产生，撕裂能较低，故表现为撕裂强度明显降低。

对于非结晶型橡胶，如丁苯橡胶、丁腈橡胶等，随着温度升高，撕裂能降低，故表现为撕裂强度降低。

（三）试样割口深度

试样割口深度对撕裂试验结果的影响较大。一般说来，撕裂强度随试样割口深度的增加而减小。反之，撕裂强度增大。这种变化，从表3-3-24可明显地看出。

表 3-3-24 圆弧型试样不同割口深度的撕裂强度

单位：kN/m

割口深度mm / 胶料编号	0	0.5	1.0	2.0	2.5	5.0	割口深度mm / 胶料编号	0	0.5	1.0	2.0	2.5	5.0
1	101.9	53.1	45.3	36.1	17.6	4.7	5	12.8	5.4	6.3	5.1	3.2	1.9
2	170.5	118.6	94.9	85.5	53.5	20.1	6	157.8	40.5	29.9	32.3	23.3	35.1
3	102.9	45.2	25.6	34.4	10.3	4.6	7	60.5	22.2	28.9	5.4	5.4	1.8
4	189.1	79.9	57.0	48.5	34.3	17.3	8	128.4	72.7	68.6	66.6	52.4	33.1

GB 529对试样割口方法未明确规定。试样的割口大多是带有一个0.5mm刀刃的裁刀，裁样时一并割口。这种割口方法虽然操作比较简单，但易受胶料硬度和裁片所用压力的影响而使切口深度变化。用特制的割口器进行割口，根据胶料的性能调节刀刃的宽度，可达到割口深度的标准。表3-3-25给出了用裁刀一次裁切与用割口器割口两种方法的比较。

表 3-3-25 圆弧型试样两种割口方法的割口深度

单位：mm

胶料编号 / 割口方法	1	2	3	4	5	6	7
裁刀裁切	0.20	0.35	0.40	0.42	0.45	0.48	0.48
割口器	0.43	0.45	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50

（四）撕裂速度

试验机的拉伸速度大小，即撕裂速度大小对橡胶的撕裂行为具有一定的影响。高速撕裂时，撕裂表现出一种刚体的脆性破坏，而慢速撕裂时，则表现出弹性破坏。在试验方法规定

的速度下，撕裂破坏属于后种。此时，橡胶表现出它的粘弹性质。一方面，撕裂形变时的弹性贮能促使裂口的增长。另一方面，塑性功耗对裂口增长起着一定的抑制作用。在撕裂速度大范围的变化过程中，提高撕裂速度，就增大了橡胶材料的撕裂能，这时表现出橡胶撕裂强度的增大。不过，在试验方法规定的速度范围内，这种影响表现不明显。表3-3-26和表3-3-27表明，拉伸速度增大，撕裂强度降低。这可能是由于拉伸速度，使应力更易于集中于撕裂点，减少撕裂的抵抗力所致。因此，在各国的试验方法中，均对拉伸速度做了明确规定。

表 3-3-26 不同拉伸速度下的撕裂强度

单位：kN/m

速度，mm/min	100	200	400
胶 料1	127.4	130.0	122.0
胶 料2	60.2	58.6	53.5
胶 料3	83.6	81.5	79.0

表 3-3-27 裤型和锚型试样试验结果

试 样	速 度 mm/min	撕裂强度 kN/m	变异系数 %
裤 型	100	15.3	3.0
	500	13.9	1.5
锚 型	350	9.4	1.0
	500	9.2	1.8

（五）试样厚度

试样厚度对撕裂强度有一定的影响。用一丁腈橡胶制备七种不同厚度的锚型试样，每种厚度裁切四片，试验结果如表3-3-28所示。

表3-3-28表明，对不同厚度的试样，撕裂强度最小值为9.65 kN/m，最大值为11.0 kN/m。平均值为10.3kN/m。变异系数平均为7.6%。

表3-3-29列出了同样条件下，用圆弧型试样试验的结果。

表3-3-29表明，对不同的厚度，圆弧型试样的撕裂强度最小值为38.4kN/m，最大值为43.6kN/m。平均值为40.5kN/m。变异系数平均为3.6%。

表 3-3-28 锚型试样的撕裂强度试验结果

厚度，mm	撕裂强度，kN/m	变异系数，%
2.83	9.65	[illegible].9
2.21	9.82	5.4
1.99	11.0	5.5
1.88	10.2	8.0
1.06	10.8	10.1
0.81	10.1	6.8
0.49	10.5	9.3

表 3-3-29 圆弧型试样撕裂强度试验结果

厚度，mm	撕裂强度，kN/m	变异系数，%
2.98	40.0	1.0
2.16	38.4	2.0
2.12	40.0	2.0
1.78	39.0	5.0
1.02	39.9	4.6
0.66	43.6	7.1
0.54	42.6	2.1

（六）分子的取向

橡胶材料在压延、压出过程中，由于分子的取向而表现为各向异性，结果经常是在取向方向上，力学性能得到增强。对于不同的试样这种影响不尽相同。四种试样的试验结果如表3-3-30所示[1]。

表3-3-30中的横向系指撕裂方向沿与压延、压出方向垂直的方向，纵向系指撕裂方向沿与压延、压出方向一致的方向。结果表明，横向的试验结果大于纵向。这与理论上的分析是一致的。对于直角型、圆弧型和裤型试样，纵向与横向的偏差在3%左右。但对于锚型试样，该偏差较大，达15.6%。

表 3-3-30 四种试样两个方向的试验结果

试样		横向	纵向	偏差，%
直角型	撕裂强度，kN/m	44.0	43.0	2.0
	变异系数，%	4.2	0.9	
圆弧型	撕裂强度，kN/m	39.0	37.0	3.9
	变异系数，%	1.9	3.9	
裤型	撕裂强度，kN/m	15.9	15.3	3.8
	变异系数，%	1.6	3.0	
锚型	撕裂强度，kN/m	10.9	9.2	15.6
	变异系数，%	2.2	1.8	

第四节 压缩变形试验[34～38]

橡胶材料受到外力作用时，可以产生两种性质的形变。一种是弹性形变，即橡胶受外力作用时发生形变，当外力除去后便恢复原状。另一种是塑性形变，即橡胶受外力作用时发生形变，外力除去后不能完全恢复原状，而有一部分形变保留下来。不能恢复的形变，通常以永久变形表示。一般说来，硫化橡胶的永久变形是很小的。永久变形的大小与橡胶的硫化程度有关。在橡胶硫化过程的初期，由于交联密度低，存在明显的塑性流动，永久变形就大。随着交联密度的增加，这种塑性流动越发不明显，永久变形也就逐渐减小。因此，通过永久变形的测定，可以判断橡胶的硫化程度。

橡胶的压缩变形试验是变形试验的一种。它主要包括恒定形变压缩永久变形试验和静压缩试验。

一、恒定形变压缩永久变形试验

（一）试样规格与形状

按照国家标准GB 1683的规定，该项试验的试样形状为圆柱形，用模型硫化的试样其规格有两种：A型和B型。A型试样高度为12.5±0.5mm，圆面直径为29±0.5mm；B型试样高度为6.3±0.3mm，圆面直径为13±0.5mm。此外，试样也可按规定从制品上制取。

（二）压缩装置

压缩试验的夹具由压缩板、限制器、紧固件等组成。推荐试验夹具见GB1683中的图示。压缩板由两块以上平行的钢板组成，其工作面的表面粗糙度应不大于Ra0.63μm。根据试样的型号、高度和压缩率的要求，限制器应选用不同的高度。

（三）试验方法

试验时，应根据硫化橡胶的硬度，按表3-3-31确定压缩率。

压缩率之所以要根据橡胶不同的硬度来确定，是因为不同硬度的橡胶其模量是不同的。对于同样的变形，所需要的压缩力也是不同的。硬度高的橡胶，其模量大，压缩时所需的力也大。这一点可以从图3-3-22的曲线上看出。

一般说来，采用的压缩率不应太大。否则，会给操作带来困难。同时，压缩板易产生变形，紧固件易损坏，试验后的试样亦易碎裂。

表 3-3-31 不同硬度应选择的压缩率

橡胶硬度，IRHD	压缩率，%
<80	25
80～90	15
>90	10

图 3-3-22 不同硬度时压缩率与压缩力的关系

确定压缩率后，即可按试验方法规定的步骤进行操作。

（1）进行压缩永久变形试验时，经高温加热的夹具，以前大部采用停放后冷启的方法。但国外标准一般采用热启和冷启两种方法，其中以热启为常见。国际标准ISO 815规定了两种不同的启放夹具的方法。我国标准GB 1683也规定了两种启放方法。夹具启放方法的不同，冷却时间的不同，对试验结果均能产生影响。冷启试验结果一般大于热启。对于冷启方法，只要夹具或容器的冷却时间足够的长，即冷却至室温，其试验结果基本上是一致的。

（2）国家标准GB 1683推荐了夹具、容器的基本尺寸并对用液量做了规定。试验表明，不同的用液量测得的试验结果有所差异。用液量大，试验结果低。因此，规定用液量为容器高度的二分之一。为了提高试验结果的重复性，用过的液体不能重复使用，不同配方的试样不可在同一试验容器中进行测试。

（四）结果的计算

压缩永久变形按式（3-3-20）计算：

$$K=\frac{h_0-h_2}{h_0-h_1}\times 100 \qquad (3\text{-}3\text{-}20)$$

式中 K——压缩永久变形，%；

h_0——压缩前试样的高度，mm；

h_1——限制器高度，mm；

h_2——试样恢复后的高度，mm。

这里，h_0-h_2（见图3-3-23中的阴影部分）是试样经压缩试验后不能恢复的形变。h_0-h_1是试样压缩时的总形变。K是以百分数表示的不能恢复的形变与总形变之比。各量之间的关系，如图3-3-23所示。

二、静压缩试验

（一）试样规格尺寸

国家标准GB 1684规定的静压缩试验的试样形状为圆柱形。其规格有如下两种：

（1）直径为29.0±0.5mm，高度为12.5±0.5mm；

（2）直径为32.0±1.0mm；高度为38.0±1.0mm。

图 3-3-23 压缩永久变形试验各量之间的关系

第一种试样的规格与ISO7743、BS903/A₁规定的压缩试验的试样规格完全一致，与

ASTM D575、JIS K6301的规定基本一致。第二种试样是从60年代试验方法延用下来的。

（二）压缩装置

该试验的压缩装置又称压缩器。它实际上是一个换向装置。安装在拉力试验机上后，当上、下夹持器分离，压缩器可对试样施加压缩力，致使试样产生压缩变形。压缩器的上方可钻孔安装一只精度为0.01mm的百分表。试验时，百分表的示值即为试样被压缩的变形量。

对于电子式拉力试验机，因为其本身具有压缩试验的功能，所以不必装备专用的压缩器。

（三）试验方法

该试验所用试样的表面应光滑、无缺陷，上、下平面应平行。试验前，将试样两端面涂上一薄层滑石粉后，放在压缩器下平台中央。预先规定的压力或试样的变形率，须根据材料的性能或技术要求来确定。调整拉力试验机的平衡装置，使负荷指针指向零点后即可开动试验机，以25±3mm/min的速度压缩试样。当试样被压缩至规定的压力或规定的变形率时，停止压缩并使试验机以原速度向相反方向运行。在上平台与试样上表面刚一分开时，便可重新进行压缩。每个试样如此反复压缩三次，记下试样在第三次受规定压力作用下的高度（精确至0.01mm）或试样在第三次被压至规定压缩率时的负荷读数（精确至1N）。最后将试样从拉力试验机上取下，停放3分钟后测量其高度（精确至0.01mm）。

（四）结果的计算

试验结果以下面三个物理量表示：①在规定压力下，试样的压缩变形；②达到规定的压缩变形时，试样单位面积所受到的压力σ；③试样的永久变形。

1．压缩变形可按式（3-3-21）计算

$$\Theta=\frac{H_0-H_1}{H_0}\times 100 \qquad (3\text{-}3\text{-}21)$$

式中 Θ——压缩变形，%；

H_0——试验前试样的高度，mm；

H_1——在规定压力作用下，试样的高度，mm。

2．试样单位面积所受的压力按式（3-3-22）计算

$$\sigma=\frac{P}{S_0} \qquad (3\text{-}3\text{-}22)$$

式中 σ——试样单位面积所受的压力，$N/m^2(kgf/cm^2)$；

P——作用于试样的负荷，N(kgf)；

S_0——试样在压缩前的底面积，m^2。

3．试样的永久变形按式（3-3-23）计算

$$\Theta'=\frac{H_0-H_2}{H_0}\times 100 \qquad (3\text{-}3\text{-}23)$$

式中 Θ'——试样的永久变形，%；

H_0——试验前试样的高度，mm；

H_2——除去压力，停放3分钟后试样的高度，mm。

每次试验试样的数量不应少于三个，结果取算术平均值。压缩变形和单位面积所受压力的误差范围为±5%；永久变形的误差范围为±10%。经取舍后，不得少于试样数量的60%。

三、试验结果的影响因素

（一）温度

温度是影响压缩永久变形的重要因素。在高温和氧的作用下，橡胶材料将发生化学松弛。因此产生的形变不易恢复。温度越高，压缩永久变形越大。表3-3-32列出了四种胶料、不同温度试验条件下的试验结果。

表 3-3-32 试验温度对试验结果的影响

胶　料	试验条件	压缩永久变形，%	胶　料	试验条件	压缩永久变形，%
S-1	常温，72h	1.47	S-3	常温，48h	6.0
S-1	280℃,72h	78.0	S-3	93℃，48h	52.3
S-2	常温，72h	1.48	S-4	常温，48h	5.9
S-2	280℃,72h	78.5	S-4	93℃，48h	47.6

表3-3-32表明，在同样的试验时间内，高温下的压缩永久变形将显著增大。

（二）试验时间

橡胶材料在一定温度、压缩状态下放置的时间不同，一般说来其压缩永久变形也不相同。放置的时间越长，压缩永久变形值越大。表3-3-33给出了在一定温度，三种放置时间下的压缩永久变形试验结果。从表中可以看出，放置时间越长，压缩永久变形值越大。

（三）试样的规格尺寸

试样的规格尺寸不同，得出的试验结果也不相同。表3-3-34列出了两种不同规格的试样压缩永久变形值。

从表3-3-34可看出，对于四种胶料，13×10mm试样的试验结果均比10×10mm试样的试验结果小。

表 3-3-33 不同试验时间的压缩永久变形

胶　料	试验条件	压缩永久变形，%
S-5	135°，72h	63.9
S-5	135°，120h	59.7
S-5	135°，168h	62.7

表 3-3-34 不同规格试样的试验结果

试　样	试验条件	压缩率，%	试样规格，mm	压缩永久变形，%
W-1	10号液压油	25	10×10	35.1
	70℃，24h	25	13×6.3	33.9
W-2	空　气	25	10×10	27.6
	90℃,24h	25	13×6.3	25.1
W-3	空　气	25	10×10	63.0
	120℃，24h	25	13×6.3	54.7
W-4	20号滑油	25	10×10	47.4
	100℃，70h	25	13×6.3	43.7

（四）试样高度的测量

经过压缩以后的试样，其上、下两个表面呈凹状。使用不同种类的厚度计测量试样的高

度，结果一般是不同的。常用的厚度计有以下四种：

（1）压足为半球形，基准面的直径小于试样的直径，如图3-3-24中的（a）所示；

（2）压足为平面形，其直径小于试样直径，基准面为一平面，如图3-3-24中的（b）所示；

（3）压足与基准面均为平面形，直径均小于试样直径，如图3-3-24中的（c）所示；

（4）压足和基准面均为半球形，如图3-3-24中的（d）所示。

图 3-3-24 厚度计的压足

这四种厚度计的测量结果相差较大。相比之下，（b）测得的结果最大，（c）次之，（a）再次，（d）最小。

（五）压缩装置

压缩装置的压缩板，由两块或两块以上平行的钢板组成。在进行工作时，要求钢板不产生形变且表面要光滑，否则将影响试验结果。此外，压缩装置多次使用后，表面可能粘着一些污物，这也会影响试验结果。所以，在试验前应检查夹具并用汽油或其它易挥发性溶剂擦洗。

第五节 有效弹性和滞后损失[39]

理想的弹性材料都具有确定的形状。若将其拉伸，在外力作用下，它将产生形变。这时，外力做的功以位能的形式贮存起来。外力除去后，位能又变成动能，弹性固体恢复原有尺寸。粘性液体则相反，在外力作用下，使它变形的能量不能贮存起来，而以热能的形式耗散出去。

橡胶材料居于弹性固体与粘性液体之间。若将橡胶试样拉伸但不使其断裂，然后以相同的速度使其回缩，则拉伸与回缩的负荷-伸长曲线并不重合（如图3-3-25所示）。这表明，试样拉伸时所消耗的功与收缩时恢复的功（对外做的功）不相等。二者之差，即是损失的功。将试样收缩时恢复的功与伸张时消耗的功之比，称为硫化橡胶伸张时的有效弹性。而橡胶试样伸张、收缩时损失的功与伸张时消耗的功之比，称为滞后损失。

硫化橡胶伸张时的有效弹性和滞后损失试验，就是在拉力试验机上，以一定的速度将试样拉伸到一定的伸长率或拉伸到规定负荷时，测定试样收缩时恢复的功和伸张时消耗的功之比的百分数，即为有效弹性；测定试样伸长、收缩时所损失的能与伸长时所消耗的功之比的百分数，即为滞后损失。

图 3-3-25 拉伸与回缩的负荷-伸长曲线

一、试样形状与规格

根据国家标准GB1686的规定，标准试样为条状，其长度应为115.0±5.0mm，宽度为10.0±0.5mm，厚度为2.0±0.3mm。试样的初始标距为60±1mm。

在以前的试验方法中，条状试样长度为150±5mm，宽度为25±3mm，厚度为1～2

mm。

此外，还有一种环状试样，其内径为44.6±0.3mm，宽度为4±0.3mm，厚度为6±0.5mm。这两种试样在GB1686中未采用。

二、试验方法

试验方法可参见GB1686。当拉伸试样时，在绘图纸上可以绘出负荷-伸长关系曲线ABC；试样收缩时，可绘出负荷-收缩关系曲线CDE（见图3-3-26）。若将图形ABCFEA的面积记为S_1，图形EDCFE的面积记为S_2，则S_1与拉伸试样消耗的功F_1成正比，S_2与试样收缩时恢复的功F_2成正比。即有：

$$F_2/F_1=S_2/S_1 \tag{3-3-24}$$

又

$$\frac{F_1-F_2}{F_1}=1-\frac{F_2}{F_1}$$

所以

$$\frac{F_1-F_2}{F_1}=\frac{S_1-S_2}{S_1} \tag{3-3-25}$$

由于S_1和S_2可用求积仪在拉伸图中求出，由式（3-3-24）和式（3-3-25）便可得出F_2/F_1和$(F_1-F_2)/F_1$。其中，F_2/F_1即硫化橡胶伸张时的有效弹性；$(F_1-F_2)/F_1$即硫化橡胶收缩时的滞后损失。

拉伸-收缩试验应重复进行四次，记录第四次的拉伸图（一、二、三次拉伸试验时，可将绘图装置抬起）。

三、结果的表示和计算方法

1. 硫化橡胶伸张时的有效弹性按式（3-3-26）计算

$$\eta_K=\frac{F_2}{F_1}\times 100 \tag{3-3-26}$$

式中 η_K——有效弹性，%（K为表示规定伸长值或力的脚注）；

F_1——试样拉伸时所消耗的功，以图形ABCFEA的面积表示；

F_2——试样收缩时恢复的功，以图形EDCFE的面积表示。

2. 硫化橡胶收缩时的滞后损失按式（3-3-27）计算

$$H_K=\frac{F_1-F_2}{F_1}\times 100 \tag{3-3-27}$$

式中 H_K——滞后损失，%（K为表示规定伸长值或力的脚注）；

F_1——试样拉伸时所消耗的功，以图形ABCFEA的面积表示；

F_2——试样收缩时恢复的功，以图形EDCFE的面积表示。

试验时，每组试样的个数不应少于三个，结果取算术平均值。每个测定值与算术平均值的相对偏差不应超过±15%，经取舍后不应少于原试样数量的60%。

主要参考文献

〔1〕 GB 531—83.

〔2〕 BS 2719—1975.

〔3〕 ISO 868—1985.
〔4〕 JIS K6301—1976.
〔5〕 ISO 7619—1986.
〔6〕 ASTM D2240—86.
〔7〕 ISO 48—1979.
〔8〕 ISO 1818—1975.
〔9〕 ISO 1400—1975.
〔10〕 ISO 7619—1986.
〔11〕 GB 6031—85.
〔12〕 GB 6031—85.
〔13〕 GB 9866—88.
〔14〕 GB 11204—89.
〔15〕 GB 11207—89.
〔16〕 BS 903 A26—1973.
〔17〕 浜田利通，日本ゴム协会志，48，4，225(1975).
〔18〕 林伟贞，橡胶工业，1，42(1986)。
〔19〕 日本ゴム协会编，ゴム试验法，日本ゴム协会，1986年版。
〔20〕 Yeoh, O. H. 著，张学义译，橡胶译丛，4，80(1985).
〔21〕 ISO 37—1977.
〔22〕 GB 527—83.
〔23〕 平川 弘、溝口徹也，日本ゴム协会志，48，7，584(1976).
〔24〕 Benneff, F.N.B., Polymer Testing, 1, 2, 9(1980).
〔25〕 Hawley, S., Polymer Testing, 2, 1, 39(1981).
〔26〕 Warhurst, D. M., Slade, J. C. and Ochiltree, B. C., Polymer Testing, 6, 465(1986).
〔27〕 ISO 34—1979.
〔28〕 GB 529—81.
〔29〕 GB 530—81.
〔30〕 BS 903 A3—1982.
〔31〕 ISO 816—1983.
〔32〕 ASTM D624—86.
〔33〕 BS 6469—1984.
〔34〕 ISO 815—1972.
〔35〕 GB 1683—87.
〔36〕 ISO 7743—89.
〔37〕 BS 903 A4-1973.
〔38〕 ASTM D575—83.
〔39〕 GB 1686—85.
〔40〕 P.K.弗雷克利著，杜承泽等译，《橡胶在工程中的应用理论与实践》，化学工业出版社，1985年。
〔41〕 山东化工学院橡胶工学教研室编，橡胶工艺理论基础，河南省橡胶专业技术情报站，1982年。

第四章　粘弹性试验

第一节　粘弹性试验概述

橡胶是粘弹性材料，其力学性能介乎粘性液体和弹性固体之间。同一种高聚物随温度和测量时间的尺度不同，能够表现出玻璃态脆性固体、弹性橡胶或粘性液体的所有特征，它们的力学性能强烈地依赖于加荷速度、温度、应变量等试验条件。这就是说，高聚物的力学性能对时间和温度的依赖关系同金属之类的材料相比要高几个数量级，高聚物材料的特点和重要性正在于此。

在低温或高频测量时，高聚物可以是玻璃状的，其杨氏模量为 10^3～10^4MPa，当应变大于5%时会发生破裂；在高温或低频时，同一高聚物又成为橡胶状的，其模量为1～10MPa，能经住大的伸长（100%以上）而又没有永久形变，这就是硫化橡胶具有的高弹性；当温度更高时，该高聚物在负荷作用下产生了永久形变，其行为象高粘度的液体[1]。

一、粘弹性试验原理及数学分析方法

（一）粘弹性材料的力学特征[1]

（1）材料在外力作用下引起的形变与加力的速度及过去受力的历史有关，所以在表现橡胶力学性能的基本关系式中，一般都有时间或频率的参量。

（2）理想弹性体在小应变时服从虎克定律，应力与应变呈线性关系，应力消失应变就消失；而橡胶只在相对更小的应变条件下才服从虎克定律，一般应用条件下应力与应变不是线性关系。当应力除去后，形变不一定马上消失。

（3）橡胶在另一方面又可以承受很大形变（如拉伸100%以上），去掉外力后还能完全恢复原形，同时橡胶还有各向异性的特点，如压延或压出后的胶料，在不同的方向其力学性能有明显的差别。

图 3-4-1　动态试验中的周期应力或应变形式
（a）连续恒定振幅；（b）连续衰减振幅；（c）周期的半波（半波周期与间隔周期不一定相同）

鉴于这些特点，橡胶的粘弹性试验分为静态（瞬时测量）和动态两大类。静态试验包括蠕变试验、应力松弛试验等。蠕变就是在恒定的外力作用下，材料应变随时间的增加而不断增加。应力松弛就是在恒定的形变下，材料应力随时间的增加而不断减少。蠕变及应力松弛按其机理又分为物理和化学两类。物理作用主要基于材料的粘弹性行为，多产生于短时间、低温的条件下；化学作用则是由于氧化反应引起分子的断链，再交联等，多发生在高温、长时间的条件下[1]。实际上两种作用经常同时存在，难以截然分开。

（二）粘弹性试验原理及力学模型

动态粘弹性试验一般是指在周期性外力作用下材料的应力应变性质，简称为动态应力应变性质。图3-4-1[2]中的（a）及（c）是强迫振荡动态试验；（b）为自由振荡动态试验[2]。

为形象而直观地说明材料的粘弹性，常用服从虎克定律的弹簧和服从牛顿粘度定律的粘壶组成各种力学模型作为分析对象。最简单的模型就是一个弹簧和一个粘壶串联组成的马克斯威尔（Maxwell）模型及一个弹簧和一个粘壶并联组成的开尔文-沃格特（Kelvin-Voigt）模型，见图3-4-2[1]。

图 3-4-2 粘弹性力学模型

（a）马克斯威尔模型；（b）开尔文-沃格特模型

马克斯威尔模型适于说明应力松弛现象，设总应力为σ，总应变为ε，则弹簧与粘壶所受应力皆为σ，弹簧应变为ε_1，粘壶应变为ε_2，因此ε由式（3-4-1）表示：

$$\varepsilon=\varepsilon_1+\varepsilon_2 \tag{3-4-1}$$

弹簧的应力应变关系用式（3-4-2）和式（3-4-3）式表示：

$$\sigma=E_m\varepsilon_1 \tag{3-4-2}$$

$$\frac{d\sigma}{dt}=E_m\frac{d\varepsilon_1}{dt} \tag{3-4-3}$$

粘壶的应力应变关系用式（3-4-4）式表示：

$$\sigma=\eta_m\frac{d\varepsilon_2}{dt} \tag{3-4-4}$$

将式（3-4-1）微分并代入式（3-4-3）及式（3-4-4）得式（3-4-5）：

$$\frac{d\varepsilon}{dt}=\frac{1}{E_m}\frac{d\sigma}{dt}+\sigma\frac{1}{\eta_m} \tag{3-4-5}$$

因为应力松弛的应变是恒定的，式（3-4-5）的解用式（3-4-6）表示：

$$\sigma=\sigma_0\exp\left(-\frac{E_m}{\eta_m}\right)t \tag{3-4-6}$$

式中 $\frac{\eta_m}{E_m}$——表征材料应力松弛特征的时间常数 τ，叫松弛时间（relaxation time）。当然，表现粘弹性材料的真正特性用马克斯威尔模型过于简单，因为作为一种材料不仅存在一个松弛时间，而是一系列松弛时间，称为松弛时间谱。

同样，用开尔文-沃格特模型可以描绘蠕变现象。设总应力为 σ，总应变为 ε，弹簧与粘壶的应变相同，而且都等于总应变，总应力与弹簧、粘壶应力的关系见式（3-4-7）。

$$\sigma=\sigma_1+\sigma_2 \tag{3-4-7}$$

式中 σ_1——弹簧应力；

σ_2——粘壶应力。

将式（3-4-2）及式（3-4-4）代入式（3-4-7）得到总应力式（3-4-8）。

$$\sigma=E_v\varepsilon+\eta_v\frac{d\varepsilon}{dt} \tag{3-4-8}$$

在蠕变情况下应力为恒定值 σ_0，求出应变的表达式（3-4-9）。

$$\varepsilon=\left(\frac{\sigma_0}{E_v}\right)\left(1-e^{-\frac{E_v}{\eta_v}t}\right) \tag{3-4-9}$$

式中 $\frac{\eta_v}{E_v}$——表征材料蠕变特征的时间常数 τ'，称为推迟时间（retardation time）。

（三）分析力学性能的其它数学方法

1. 矢量方法[2,3]

设材料的应变 γ、应力 σ 的运动方程用式（3-4-10）表示。

$$\gamma=\gamma_0\sin\omega t,\quad \sigma=\sigma_0\sin(\omega t+\delta) \tag{3-4-10}$$

式中 γ_0——应变振幅；

ω——角频率；

t——时间；

δ——应力领先应变的相位角。

式（3-4-10）说明，由于粘弹性的存在，应力领先于应变为相位角 δ。用矢量分析的方法将应力分解为与应变同相位及超前应变90°的两个分量，如图3-4-3[2]所示。图直观地显示了应力与应变的相位差并表示出总应力及所分解的两个分力。

图3-4-3又可表示为图3-4-4[3]的矢量分解图形式。在图3-4-4中，应变 $\vec{\gamma}$ 分解为与应力 $\vec{\sigma}$ 同相位的 γ' 及落后于应力 $\vec{\sigma}$ 90°的 $\vec{\gamma}''$（图3-4-4(b)）；同样，应力 $\vec{\sigma}$ 分解为与应变 $\vec{\gamma}$ 同相位的 $\vec{\sigma}'$ 及超前于应变 $\vec{\gamma}$ 90°的 $\vec{\sigma}''$（图3-4-4(c)）。

根据模量的概念❶，从图3-4-4得到同相模量 G' 及异相模量 G'' 式（3-4-11），同时可以得到损耗因子 $\mathrm{tg}\delta$ 式（3-4-12）。

$$G'=\frac{\sigma'}{\gamma};\quad G''=\frac{\sigma''}{\gamma} \tag{3-4-11}$$

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{\sigma''}{\sigma'}=\frac{\gamma''}{\gamma'}=\frac{G''}{G'} \tag{3-4-12}$$

2. 复数方法

将矢量图用复平面表示，同相矢量是实数部分，异相矢量是虚数部分，如图 3-4-5[1]所

❶ 见GB6039—86。

图 3-4-3 正弦应变或应力波形图
Ⅰ：应变波；Ⅱ：同相应力波，振幅 b；Ⅲ：异相应力波，振幅 c；Ⅳ：总应力波，振幅 d；δ：总应力与应变的相位差，δ角又叫损耗角

图 3-4-4 应力应变矢量及其分解图
（a）应力应变矢量图；（b）应力矢量分解图；（c）应变矢量分解图

示。图中G^*和G^*的绝对量值分别由式（3-4-13）及式（3-4-14）表示。

$$G^*=G'+iG'' \tag{3-4-13}$$

$$|G^*|=\sqrt{(G'^2+G''^2)} \tag{3-4-14}$$

设σ'、σ''、γ'及γ''的幅值如图3-4-3所示，则通过式（3-4-11）～（3-4-14）计算得到G'幅值为b/a；G''幅值为 c/a；$|G^*|$为$\sqrt{\frac{b^2+c^2}{a^2}}=d/a$；$\mathrm{tg}\delta=c/b$。本章用$E$表示杨氏模量，用$G$表示剪切模量，式（3-4-11）至式（3-4-14）也适用于杨氏模量E。本章所用的动态试验术语符合国家标准GB6039的规定。

总之，上述矢量图、复平面图是用数学工具表现应力、应变及模量等橡胶的力学性能并进行运算，并不赋予这些量以特殊的物理含意。实际工程应用中，经常作出作用力与形变的滞后环（图3-4-6），从该图上得到的是表观模量或动态刚性 S^*，并通过式（3-4-15）[2]计算。

$$S^*=\frac{f_0}{x_0} \tag{3-4-15}$$

图 3-4-5 应力或应变复平面图

图 3-4-6 作用力-形变滞后环图

式中 f_0——图3-4-6中的最大外力；

x_0——图3-4-6中的最大形变。

由于实际的材料的非均匀性及应力应变非线性关系的存在，体积模量值还需要进行修正，修正方法详见本章第五节。

二、粘弹性试验分类简述

粘弹性试验一般是指粘弹性材料的力学性能试验，其试验方法和试验仪器极其繁多[4]，而大多数仪器及方法是非常专门的，只有少数试验方法标准化了[4]。标准化的试验方法所用的仪器一般较简单，而且试验结果便于比较，但这些试验方法与使用性能的关系还有待实践的进一步证明。

为全面了解聚合物的粘弹性，应当在宽阔的频率及温度范围内进行测定。理论和经验证明，利用时间-温度对应原理可以将蠕变、应力松弛及其它动态性能的试验数据相互变换，可以利用温度与频率的对应关系扩展频率范围。但理论推测毕竟不能完全代替实验数据，何况复杂的实际使用条件也需要多种测量方法的配合。

（一）根据运动方式划分的动态试验类型

1. 周期性的振荡类型

（1）共振式。

（2）非共振式。

2. 周期性的脉冲力或脉冲式变形类型

3. 自由阻尼振荡类型

4. 冲击变形类型

（二）根据试样受力状态划分的动态试验类型

1. 定应变式

2. 定应力式

3. 定应变能式

（三）根据试验频率范围划分的动态试验类型

1. 试验频率范围的划分

（1）静态或低频 小于1Hz。

（2）中频 1～100Hz。

（3）高频 大于100Hz。

2. 不同频率的试验类型

（1）瞬间测定 如蠕变、应力松弛等类试验。

（2）低频或中频振荡 如扭摆试验、扬子尼（Yerzley）机械振荡试验等。

（3）高频振荡 如共振式的强迫振动试验等。

（4）强迫振动非共振式试验。

（5）波传播式试验。

图 3-4-7 不同试验方法包括的大致频率范围

以上试验类型分布的频率范围如图3-4-7[1]所示。

第二节　蠕变及应力松弛试验

一、概　　述

蠕变和应力松弛试验是测定材料尺寸稳定性的常用方法，由于其测量时间可以相当长，比较接近使用条件，具有很大的实际意义。

（一）试验原理

1．蠕变试验的原理

向橡胶试样施加恒定的外力，测量其形变随时间的变化，并绘出图 3-4-8[8]类型的蠕变曲线。

2．应力松弛试验的原理

向橡胶试样施加恒定的形变，测量其应力随时间的变化，并绘出图 3-4-9 类型的应力松弛曲线。

图 3-4-8　交联聚合物的蠕变及蠕变恢复曲线

图 3-4-9　应力松弛曲线

（二）蠕变试验和应力松弛试验的关系

蠕变和应力松弛的某些试验值基本上互为倒数，即一级近似关系式[4](3-4-16) 成立。

$$(\varepsilon_t/\varepsilon_0)_{蠕变} \approx (\sigma_0/\sigma_t)_{应力松弛} \qquad (3\text{-}4\text{-}16)$$

式中　ε_0——蠕变试验的初始应变；

ε_t——蠕变试验 t 时刻的应变；

σ_0——应力松弛试验的初始应力；

σ_t——应力松弛试验 t 时刻的应力。

但蠕变柔量$J(t)$ 和应力松弛模量$G(t)$并不是倒数关系，即 $J(t) \neq \frac{1}{G(t)}$[3]，$J(t)$ 与 $G(t)$ 的关系如图3-4-10所示。因为应力松弛模量与蠕变柔量都是时间的函数，得到应力松弛模量$G(t)$ 的应力松弛试验与得到蠕变柔量$J(t)$ 的蠕变试验所用的时间模式往往不相同，所以不能用简单的倒数关系在知道一个量后求另一个量。否则将导致严重的错误。

二、蠕 变 试 验

（一）蠕变试验简介

蠕变试验在实际生活中具有重要意义，如桥梁支架隔震件是橡胶制品，橡胶的蠕变性能直接关系到桥梁的寿命。

1．不同变形方式的蠕变试验

最初蠕变试验是在一定的拉伸力作用下测定试样的长度变化，后来发展了剪切、弯曲、压缩、扭转等蠕变试验，当材料较硬和较脆时，可采用弯曲蠕变试验，各种形式的蠕变试验见图3-4-11[4]。

图 3-4-10 蠕变柔量和应力松弛模量之间关系（特定情况）

图 3-4-11 各种蠕变示意图

1—拉伸；2—压缩；3—弯曲；4—剪切；5—扭转

2．物理蠕变和化学蠕变

正如第一节所指出的，物理蠕变与化学蠕变不能截然分开，有时会同时发生。一般来说，物理蠕变与时间的对数成正比，化学蠕变与时间成正比或与时间呈线性关系[5]。在以物理蠕变为主的蠕变试验中，将试验结果表达为蠕变速率是比较简便的方法。蠕变速率的定义是蠕变值与整个试验时间普通对数的比值，该比值以百分之十或十分点即0.1为单位（见表3-4-1）。

3．蠕变测量值的应用

（1）蠕变测量值的定义不同　橡胶工业（如试验标准）中蠕变的定义与经典理论的定义有区别，橡胶工业中作为产品指标或其它形式提出的蠕变值是指规定时间间隔后试样形变（或产品形变）的增加量与规定时间的起点时的试样形变量之比，用百分数表示；经典理论的蠕变值是指一定时间后试样的形变量与未受力时试样的原始尺寸之比，也用百分数表示。就是说，二者的起点不同。因此比较数据时特别是比较不同类材料如塑料和橡胶的蠕变性能时应当注意这点，因为它们的蠕变值定义可能不同。

（2）蠕变测量值不能随意外推　由于物理和化学两种蠕变的存在，由于蠕变性能的温度和时间依赖性，因此用短时间的试验数据预测产品在远大于试验时间跨度的长期使用中的蠕变性能或用高温下测定的蠕变值推测低温下胶料的蠕变性能必须十分谨慎。

（二）蠕变试验方法

1．预备试验

为了在不同负荷下进行各种类型的蠕变值和回复值的稳态测量，必须对试样特别是含有填料的试样进行预处理[1]，用术语表示这个预处理的过程就是机械调节（Mechanical conditioning）。

（1）机械调节的作用　为保证试样在一定的负荷下所产生的蠕变和回复行为能相互比

较，就是说应当使试样失去对自己以前历史的记忆，这样试样上所测的蠕变和回复行为才只与当时的加荷情况有关。

（2）机械调节的步骤

a．将试样加上测试时用的最大负荷。

b．加荷时间为测试时所需的最长时间。

c．用比加荷时间长10倍以上的时间使形变完全恢复。

d．机械调节时采用的温度为试验时的最高温度。

2．常温及高温蠕变试验方法

尽管在研究工作中拉伸蠕变方法和仪器都比较多，但在日常应用中，压缩或剪切的蠕变方式较多。

（1）压缩蠕变

a．各国和国际的压缩蠕变标准试验方法　目前认为标准的压缩蠕变试验方法有英国的BS903：PA15—1982、联邦德国 DIN53547—1981及 ISO/DIS8013❶，这些标准的试验条件、试样规格、试验结果计算及表示法列于表3-4-1中。下面对机械调节和试验步骤的规定加以简单说明。

以BS903：PA15为例，机械调节的操作过程是在 23±2℃下将试样压缩为原厚的 75%。重复5次，每次都使试样完全放开，恢复原形再压缩。机械调节与正式试验之间的时间间隔最少为16小时，最多为48小时。

几个标准的试验步骤类似，先将试样连同夹持器一起置于恒温箱中，保持足够时间使试样达到温度平衡，然后在一定时间内（几秒）向试样施加一定外力，使试样达到约20%的压缩变形。加力过程必须均衡、稳步进行，防止冲击式地加力，所施加的力在整个试验过程必须恒定不变。加力后过一短时间就测初始变形，以后在规定时间间隔测量变形。最后计算蠕变值。表3-4-1中符号含意详见有关标准。

b．试验条件的其它规定　为使试样的初始形变在20%左右，DIN53547及ISO/DIS8013都提出了以硬度为依据的参考力数值，见表3-4-2。

（2）剪切蠕变

a．剪切蠕变的标准试验方法　英国标准 BS903：PA15 及国际标准（草案）ISO/DIS8013在同一个标准文本中同时也规定了剪切蠕变的试验方法，这两个标准的剪切蠕变试验方法主要在试样方面与压缩蠕变不同，表3-4-3列出与压缩蠕变不同的参数并进行对比，表中符号请见有关标准。

b．剪切蠕变的试样特殊要求及其它有关规定

（a）BS903：PA15及ISO/DIS8013都强调指出为保证试样产生的形变是单纯的剪切形变，圆柱形试样的直径或立方体试样的宽度长度都应当是试样厚度的 4 倍以上，这样所测得的表观剪切模量（Apparent shear modulus）与真正模量的差别在 3%以内。同时，考虑到试样的硫化均匀性问题，厚度也不应超过 12mm。剪切试样及形变状态见示意图 3-4-12[5~7]。

（b）为使试样的初始形变 γ 在0.2左右，ISO/DIS8013提出了推荐的参考力值，见表3-4-4。

---

❶ 该标准尚在草案阶段。

表 3-4-1 压缩蠕变试验方法标准对比表

试验参数 \ 标准编号		BS903 PA 15	DIN 53547	ISO/DIS8013
试样	形 状	圆柱形，上、下底各粘薄钢片	圆柱形，不粘钢片	圆柱形，粘钢片、不粘钢片两种
	尺寸，mm	1型 直径13.5±0.5，厚6.3±0.3 2型 直径29±0.5，厚12.5±0.5	直径13.0±0.5，厚6.3±0.5	A型 直径29.0±0.5，厚12.5±0.5 B型 直径13.0±0.5，厚6.3±0.3
	数量，个	3	3	3
试验条件	初始应变，%	20±2	20±5	20±2
	环境调节和机械调节	23±2℃ 压缩25%，重复5次	23±2℃	23±2℃，27±2℃ 压缩(25±2)%，重复5次，压缩速度25mm/min
	初始高度测定	6s内施加全部作用力，1min时测初始高D_1	5s内施加全部作用力，10±2min时测初始高h_1	6s内施加全部作用力，10±2min时测初始高δ_1
	试验温度，℃	55，70，85，100，125 ±1； 23，150，175，200，250 ±2	23，70，85±1； 125，150，175，200，225，250 ±2	55，70，85，100，±1； 23，125，150，175，200，225，250±2
	测定蠕变值的间隔时间	1，10，100，1000min； 或 3，30，300min； 或1，2，4，7，14，21，28 d	24，72^{0}_{-2}，168^{0}_{-3} h	100，1000，10000 min； 或1，2，4，7 …… d
结果表示		蠕变$=\left(\frac{D_t-D_1}{D_1}\right)\times100$，% 蠕变速率＝曲线斜率×$\frac{100}{D_1}$，10%	蠕变$\Delta\varepsilon=\frac{h_1-h_2}{h_0}\times100$，%； 柔量增量$I=\frac{\Delta\varepsilon}{100\sigma_0}$，$\sigma_0=\frac{F}{A_0}$，mm²/N	蠕变增量$\Delta\varepsilon=\frac{\delta_1-\delta_2}{\delta_0}\times100$，%； 蠕变指数$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_1}=\frac{\delta_1-\delta_2}{\delta_0-\delta_1}$； 柔量增量$I_\varepsilon=\frac{\delta_1-\delta_2}{\sigma_0\delta_0}$；mm²/N
精度	作用力恒定要求		0.1%	1%
	蠕变测量要求	±0.1%	±0.1%	±0.1%
	取值要求	中位数与单个值之差≤10%	中位数与单个值之差≤10%	中位数与单个值之差≤10%

表 3-4-2 压缩蠕变试验标准参考力表 单位：N

标准代号 \ 硬度(IRHD)		35～44	45～54	55～64	65～75	76～85	86～95
ISO/DIS 8013	A型试样	430	540	750	1200	3300	7800
	B型试样	80	100	140	220	600	1800
DIN 53547		—	100	140	220	—	—

（3）拉伸蠕变 拉伸蠕变的试样一般是薄的长条试样或橡胶丝。对被测试的试样，根据其截面选择一定的负荷使其在一定时间（如10分钟）内产生一定的变形（如 50%），然后按一定的时间间隔测定试样的形变变化。

（4）其它类型蠕变 当材料较硬、较脆时，常采用扭转蠕变和弯曲蠕变，这种蠕变准确度很高[1]，但在橡胶类材料测试中应用较少。

表 3-4-3 剪切蠕变标准方法比较

对比项目 \ 标准代号		BS903 PA15	ISO DIS 80 3
试样	形状和尺寸，mm	圆柱形 直径25.0±0.1，厚5.0±0.1； 立方体形 未明确规定尺寸	圆柱形 直径25，厚6.3 立方体形 未定唯一尺寸，可借用其它试样，如长25，宽20，厚4
	数量	3	3
结果表示		蠕变$=\frac{D_t-D_1}{D_1}\times 100$，% 蠕变速率=曲线斜率$\times\frac{100}{D_1}$，10%	蠕变增量 $\Delta\gamma=\frac{l_2-l_1}{\delta_0}\times 100$；% 蠕变指数$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_1}=\frac{l_2-l_1}{l_1}$； 柔变增量$I_\gamma=\frac{l_2-l_1}{\tau_0\delta_0}$，$\tau_0=\frac{F_s}{A_0}$，mm²/N

图 3-4-12 剪切蠕变的试样示意图

1—剪切力作用方向；2—钢片；3—粘结好的橡胶试样；4—初始厚度；5—形变

表 3-4-4 圆柱形（直径25mm）试样压缩蠕变参考力（应变$\gamma=0.2$）

硬度(IRHD) \ 剪切力，N	35～44	45～54	55～64	65～75	76～85	86～95
	90	130	210	340	950	2000

3. 由蠕变试验获得柔量曲线

将蠕变试验得到的蠕变柔量对时间做图，可得到柔量曲线的双对数图3-4-13[9]。

图 3-4-13 聚合物的蠕变柔量曲线
(a) 未交联聚合物；(b)交联高聚物
(1cm²/dyn=10m²/N)

(三) 蠕变试验仪器

1. 压缩和剪切蠕变仪

(1) 压缩蠕变仪 压缩蠕变试验对仪器的要求是仪器[5~7]的试样台与压缩试样的压板是两块互相平行的板，试样台是固定的，压板是可动的。试样台在试样承受压缩力时不得产生任何方向的位移；压板只能在一个方向自由地、无摩擦地移动，其移动方向与试样的轴向一致。压缩力要在5～6秒内完全地、平稳地、无冲击地加到试样上，而且在整个试验过程中保持大小和方向不变。压缩力的方向与试样的轴向一致。除此以外，仪器在施加负荷后可以在任何时间测定试样的形变。

压缩蠕变仪的测量精度是试样厚度的0.1%，如表3-4-1所示。图3-4-14[6]是应用较为广

图 3-4-14 带恒温室的压缩蠕变仪示意图
1—千分表；2—钢杆装置；3—固定环（调节环）；4—恒温室；5—试样；6—陶瓷杆

泛的标准仪器之一，被DIN53547及ISO/DIS8013所推荐。

（2）剪切蠕变仪　剪切蠕变仪应带有适当的夹持器以夹持图3-4-12类型的试样，这就是说要使试样的中间钢片夹持在动杆上，试样的两端钢片固定在仪器的试样台上。剪切力也需要在5～6秒内全部施加在试样上，施加外力时必须平稳而无冲击，试验过程中剪切力的大小及方向都应保持恒定，力的方向是平行于中间钢片的中心面，通过钢片的中心点并与试样的非受力面垂直。

剪切蠕变仪的测量精度也如表3-4-1所示，为试样厚度的0.1%。

图 3-4-15　保持定应力的凸轮装置
A—试样；B—薄钢带；C—鼓轮；D—凸轮；E—固定重量；；F—薄钢带

2．拉伸蠕变仪

拉伸蠕变时，伴随着大应变的产生，试样的横截面积将不断减少，应力将难以恒定，另外，为防止试样两端夹持器的夹持效应，测试杆伸长往往在远离夹持部位的标记线之间进行（见图3-4-17[1]），这给测定变形的伸长仪带来了困难。因此，拉伸蠕变仪的设计和研制，主要就是解决应力恒定和测伸长装置的精度问题。

（1）恒定应力的装置　其原理是使试样上的负荷随试样的伸长、横截面积的减少而成比例地减少。图3-4-15为机械式的应力恒定装置。圆筒形鼓轮C与特殊形状的凸轮D一起固定在能水平移动的轴承上。试样A上端固定，下端通过一条薄的软钢带B连接到鼓轮C上，再用与B相似的另一条薄钢带F将试样下端固定在凸轮D上，F的另一端悬挂重物E。用平衡杠杆将装置重心调节在支承轴的重心上。当试样在负荷下伸长时，重物E向凸轮D施加的力矩因力臂减小而减小，从而减少了试样所受负荷。

（2）较高精度的测伸长装置　图3-4-16[1]为一种精度较高的光学杠杆式测伸仪。在测伸仪的两个Γ形臂的端部B处有钢销，它们分别插入试样上直径为7.5mm的小孔中。两个Γ形臂的另一端装上小镜形成光路系统，试样一有形变光束就偏转。光点偏移6mm才对应1%的应变。

3．扭转蠕变仪

这类仪器用在橡胶中较少，在本章不作介绍，可参考有关资料[1,4]。

4．蠕变仪的恒温装置

进行高温蠕变试验时，必须使整个试验机或至少使仪器的必要部分置于恒温箱中，如图3-4-14[6]或图3-4-17[1]所示。作为导热介质的可以是热空气（图3-4-14），也可以是油（图3-4-17）[1]。恒温装置的温度控制精度应符合标准ISO3383-85、GB2941-82、GB9868-88的有关规定。一般而言，150℃以下的控温精度是±1℃，150℃及其以上控温精度是±2℃。

恒温箱的设计及安装的要求是尽量减少箱与外界连接部件产生的热传导，如图3-4-14的连接杆是用绝热陶瓷作的。关于恒温箱的尺寸、结构等具体要求还可参看BS903PA15及DIN

53547的有关部分。

图 3-4-16 光学杠杆式伸长计

A—钢销；B—Γ形臂；C—同轴轮；D—挂钩；E—导杆；F—导杆滑槽；G—小镜

图 3-4-17 带恒温装置的拉伸蠕变仪

A—试样；B—铜管；C—示波器；D—2kHz电源；E—差动变压器线圈；F—差动变压器铁芯；G—重物；H—测微针头；L—热电偶；J—带搅拌器的油浴恒温槽

三、应力松弛试验

（一）应力松弛试验简介

1．应力松弛试验的意义和分类

应力松弛试验一般是在压缩或拉伸状态下进行。应力松弛测量值最重要的实际应用就是衡量密封圈、密封垫等密封制品的性能。在研究材料的耐老化性能方面，拉伸应力松弛试验是重要的方法之一。

应力松弛也同样分为物理应力松弛及化学应力松弛两类，并且两类应力松弛很难截然分开。

2．两种应变条件及应力的测量技术

（1）两种应变条件　应力松弛经常在两种应变条件下进行测量，一种是连续的应变条件；另一种是间歇的应变条件。

连续应变条件下测试样的应力松弛是将恒定形变的试样置于恒温箱中，间隔规定的时间

在恒温箱中或恒温箱外测量试样的应力变化；间歇应变条件下测试样的应力松弛是将无应变的试样置于恒温箱中，间隔规定时间后从恒温箱中取出试样，再拉伸或压缩到规定形变，并在标准试验室温度下（23±2℃）测量试样上的应力变化。许多文献资料中所谓的连续应力松弛（Continuous stress relaxation）和间歇应力松弛（Intermittent stress relaxation）其实就是指上述两种不同的测定应力变化的试验[11]。称它们为两种应力松弛容易引起误解，特别是间歇应力松弛的试验，实际上是个误称，试验中根本就没有真正的应力松弛发生，而且随时间增加所测应力还经常是增加的[11]。因此，为避免这种误解，本章将不用这两个术语。

（2）应力松弛的测量技术　从试验原理来讲，应力松弛试验是要测量恒定变形作用下作用力的衰减。由于力的测量必须通过材料变形才能反映出来，所以既要形变恒定又要测量力的变化这是个矛盾，这也是应力松弛仪器设计及制造的难点[4]。解决困难的方法是在测定作用力时再给试样增加一个很小的应变，这个小应变与试样的恒定形变相比可以忽略。随着仪器制造工业的发展，这个设计理论的要求已被满足，最近以来，应力松弛仪器有了显著的改进。

（3）应力松弛试样的预处理　一般来说，应力松弛的试样只需要进行环境调节就可以了，即试验前夕在标准试验室温度23±2℃下放置3小时以上。但有些试样还需要机械调节，如压缩应力松弛的圆柱形试样较大，ISO3384及BS903：PA42都要将试样压缩25%左右，再完全复原，重复该操作5次以达到消除历史记忆的目的。

（二）应力松弛试验方法

由于实际使用的需要，应力松弛的标准试验方法很多，具体参见表3-4-5及表3-4-6等。

1．压缩应力松弛试验方法

这种方法的测量结果常作为橡胶密封制品的临界值之一，因此它们的应用及发展是很重要的。

（1）圆柱形试样的压缩应力松弛试验方法　该方法在国内外应用最广，除国际标准ISO3384—1986外，美国ASTM D1390—1976、英国BS 903：PA 42—1983、联邦德国DIN 53537—1985、法国NFT46—044—1983、苏联ГОСТ9982—1976、我国GB 1685—1982等都是这类试验的方法标准，这些标准的试样、条件、结果表示等参数对比见表3-4-5。

a．各标准主要参数　见表3-4-5。

b．试验步骤　ISO3384的A法，BS903：PA42的A法，NF T46—044的A法及DIN53537的A法是在恒温箱中测定应力。具体步骤是：①将压缩器预热到试验温度；②将试样预热到试验温度，预热时间为30分钟；③在压缩器中压缩试样到规定的形变25%左右，如果试样较硬，压缩25%有困难就可以选用15%的压缩率，压缩要在30秒内完成，并在整个试验期间保持这个形变；④30分钟时，在试验温度下测定初始作用力；⑤分别在24、72及168小时后，仍在该试验温度下测定作用力，从测定初始作用力后开始计时。

ISO3384的B法、BS903：PA42的B法、NF T46—044的B法、DIN53537的B法ГОСТ 9982及GB1685是：①在标准试验室温度下压缩试样，30秒内使试样压缩到25%，如果试样较硬达不到25%的压缩率时可允许压缩15%，整个试验期间保持恒定形变；②30分钟时，在试验室温度下测量初始作用力；③将压缩的试样放入规定温度的恒温箱中；④在24、72及168小时后，将试样从恒温箱中取出，在标准试验室温度下放置2小时，再分别测各间隔时间后的作用力。如果2小时内试样未能冷却，允许使用强迫冷却的方法，务必使试样在2小时内

表 3-4-5 圆柱形试样压缩应力松弛标准对比表

对比项目 / 标准代号	试样		试验条件						结果计算
	尺寸，mm	数量	环境调节	恒定形变		应力测量		试验温度，℃	
				形变量	达到时间	测力时间	精度		
ISO 3384 BS 903: PA42 NFT 46—044	1型 直径 13.0±0.5 厚 6.3±0.3 2型 直径 29.0±0.5 厚 12.5±0.5	3	温度，℃ 23±2 27±2 时间 ≥3h	(25±2)%	30s	初次 30^{+2}_{0}min 间隔 $24^{+0}_{-0.5}$ h, 72^{+0}_{-1}h , 168^{0}_{-2}h	±1%	23,27,125,150, 175,200,225, 250±2; 70,85,100±1	$R_t=\frac{F_0-F_t}{F_0}\times 100$ 取中位数，偏差<10%
DIN 53537	直径 13.0±0.5 厚 6.3±0.3	3	23±2℃ ≥3h	(25±2)%	30s	初次 30^{+2}_{0} min 间隔 24^{0}_{-2}, 72^{0}_{-2}, 168±2h	1%	23,125,150, 175,200,225, 250±2;70,85, 100±1	$S_R=\frac{K_0-K_1}{K_0}\times 100$ 取中位数，偏差<10%
ASTM D 1390	直径 28.68±0.13 厚 12.5±0.5	3	23±2℃ 60±5min	25%	加荷速度 1mm/min	初次 3min±10s 末次 46h (冷却5±$\frac{1}{2}$ h)		100±1	$\frac{S_1-S_F}{S}\times 100$
ГОСТ 9982	直径 13.0±0.5 厚 6.3±0.3	3	23±2℃ 27±2℃	(25±2)%	30s	初次 30^{+2}_{0} min 间隔 24^{+0}_{-2} h, 72^{+0}_{-2}h, 168^{+0}_{-2}h		20,23,27±2; 70～100±1; 101～225±2; 250±3	$R_a=\left(1-\frac{\sigma_t}{\sigma_0}\right)\times 100$
GB1685	直径 13.0±0.5 厚 6.3±0.3 直径 29.0±0.5 厚 12.5±0.5	3	23±2℃	25%		初次 30^{+2}_{0} min 间隔 24^{+0}_{-2} h, 48^{+0}_{-2}h, 72^{+0}_{-2} h, 96^{+0}_{-2} h, 120^{+0}_{-2}h, 144^{+0}_{-2} h, 168^{+0}_{-2} h	±2%	23,125,150, 175,200,225, 250±2;70,85, 100±1	$K=\frac{F_t}{F_0}$ $\eta=\frac{F_0-F_t}{F_0}\times 100$ 取中位数

达到热平衡，恒温室外每次测定前的 2 小时热平衡时间不计入间隔时间。

（2）环形试样的压缩应力松弛试验方法　环状试样类似密封圈，因此可以模拟密封圈的使用条件，所测数据具有较大的实用价值。

a．标准试验方法　环状试样的试验标准有ISO6056—80及BS903:PA34—78。标准的主要参数见表3-4-6。

b．试验步骤　ISO6056与BS903:PA34都有三种试验操作，即A法、B法及C法，上述标准中A法基本相同，但略有差别。下面介绍ISO 6056的各个操作步骤面对略有差别的美国标准请参考标准文本。

（a）ISO6056A 法步骤

i．将压缩器和试验液体或气体在试验温度下恒温；

表 3-4-6 环状试样压缩应力松弛标准试验方法参数对比

试验参数 / 标准代号	试样		试验条件				试验结果计算及表示
	形状和尺寸，mm	数量	试验温度，℃	试验周期，h	压缩，%	测力精度	
ISO 6056	1型 方形截面 边长2.0±0.2 内径15.0±0.2 2型 方形截面 边长2.65；内径14.0或边长2.616±0.076，内径13.4±0.1	3	23，27，125，150，175，200，225，250±2；70，85，100±1	168^{+0}_{-2}，或以对数等增量增加	10～30，一般(25±1)	±2%	$\frac{F_0-F_1}{F_0}$，中位数，偏差≤10%
BS903：PA34	1型 方形截面 边长 2.0±0.2 内径 15.0±0.5 2型 方形截面 边长 2.40±0.08 内径 14.6±0.2；或边长2.616±0.076，内径13.9±0.1	3	23，125，150，175，200，225，250±2；−55，−40，−25，−10，0，55，70 100±1	168±1或24，72或以对数等增量增加	15～30 一般(20±1)	±1%	$\frac{S_0-S_1}{S_0}$，中位数，偏差≤10%

ii. 如在液体介质中试验，用试验液润湿压缩器表面；如在气体介质中试验，用运动粘度为0.01m²/s的氟硅液体润湿压缩器表面；

iii. 将试样置于试验温度下调节15分钟；

iv. 调节后的试样立即放入润湿的压缩器中，30秒内达到所要求的压缩率，并在试验过程中保持该压缩率，压缩率选用与产品的技术条件对应值，一般试验就用25%为压缩率；

v. 5分钟内将压缩器包含试样的部分浸入试验温度下的液体或气体中；

vi. 30分钟时测量初始压缩力F_0；

vii. 168小时（或更长时间）测量不同时间的压缩力F_1，测量时温度为试验温度。

（b）ISO6056B法步骤

i. 将试验液体或气体在试验温度下恒温；

ii. 同A法的ii步；

iii. 润湿后10分钟内在标准试验室温度下将试样在30秒内压缩到所要求的压缩率，压缩率的选用原则同A法；

iv. 30分钟时在标准试验室温度下测量初始压缩力F_0；

v. 立即将压缩器包含试样的部分浸入试验温度下的液体或气体中；

vi. 168小时（或更长时间）将带试样的压缩器移出液体或气体环境，于2小时内使试样冷却到标准试验室温度再测量压缩力。如果还要继续测更长时间的压缩力F_1，则仍将压缩器放回试验液体或气体中，并且冷却及测定所用的2小时不计入试验时间。

（c）ISO6056的C法是A与B法的综合，即

i. 步同B法的i步；ii步同A法的ii步；iii步同B法的iii步；iv步同A法的v步；v步同A法的vi步，但于2小时的时候测量初始压缩力；vi步同A法的vii步。

2. 拉伸应力松弛试验方法

拉伸应力松弛试验是将薄的橡胶细条或橡胶细丝拉伸到一定的变形率，再置于高温、含氧的环境下暴露一定时间，测量定伸长下的应力变化，从而衡量硫化橡胶的耐老化性能。因此，拉伸应力松弛试验主要用于研究橡胶的老化性能。

表 5-4-7 标准的主要参数对比

主要参数 / 标准代号	试样		试验条件				试验结果计算及表达
	形状和尺寸，mm	数量 个	试验温度，℃	伸长率，%	测力时间	测力精度	
ISO 6914 BS 903:PA 52 GB9871	条状A型：长：80±1，宽4±0.1 厚：1.0±0.05 条状B型：长150±1，宽10±0.2 厚1.0±0.05	3	70,85,100,±1；125,150,175,200,225,250±2	(45～55)	1,2,4,8,24,72,168h及7d的倍数	2%	$\frac{f_t}{f_0}$对时间t作图得到应力松弛曲线
JIS K6301	条状：长>40（夹持器间距离）宽5 厚2±0.1	1	室温～70℃，±1℃；70℃以上，±1℃	50	不规定时间	1%	$R=\frac{F_t}{F_0}\times100$ $=\frac{f_{(t)}}{f_{(0)}}\times100$

（1）标准试验方法　拉伸应力松弛的标准方法有ISO6914—85、BS903：PA 52—86、GB9871—88及JIS K6301—76。标准的主要参数对比见表3-4-7。

（2）拉伸应力松弛的试样　拉伸应力松弛试样一般是很薄或很细的，其目的是尽量减少老化过程氧扩散的影响，为防止配合剂之间的迁移，试样在避光保存期间应单独存放，不得与其它类型或其它配方的试样放在一起。这些特殊要求都是有关老化试验的试样要求，并非应力松弛试验的要求，其它类型的应力松弛试样也没有这些要求。

（3）拉伸应力松弛的试验步骤　国家标准GB9871与BS903：PA52与ISO6914的内容完全一致，因此不在本节介绍具体试验步骤，需要时请查阅相应国家标准。在此只简单介绍日本工业标准的试验步骤：预热试样20分钟，如果试验温度低于70℃，则测定试验开始后3分钟时的作用力F_0作为初始值；如果试验温度高于或等于70℃，则开始试验后36秒时就要测量初始作用力F_0，然后在t时刻测量作用力F_t，从F_0及F_t可计算得到应力f_0及f_t。

图 3-4-18　带恒温室的电子式压缩应力松弛仪
1—试样；2—上压板；3—下压板；4—圆形压板；5—安全支架；6—曲柄；7—心轴；8—信号灯；9—塞柱；10—力传感器

（三）应力松弛试验仪器

1．压缩应力松弛仪

符合ISO3384标准要求的应力松弛仪必须达到以下要求。即

（1）压缩试样时，必须能在足够短的时间如30秒内达到要求的压缩率，因此用目前国内大部分单位使用的四个螺杆式的松紧机构就很难达到这一要求。

（2）测力装置应当足够精确和灵敏，灵敏即指所施加的力应足够小，例如对杠杆式的应力松弛仪，所施加的力不超过1N；对应力应变式的应力松弛仪，所施加的力不得超过0.05mm的应变对应的应力。而且这足够小的力能以1%或2%的准确度测定。

达到以上要求的压缩应力松弛仪有很多种，例如肖伯里-华莱（Shawbury-Wallace）压缩应力松弛仪等，图3-4-18、图3-4-19就是联邦德国标准介绍的应力松弛仪结构示意图。

中国和苏联的压缩应力松弛仪结构、精密等都是一致的，如图3-4-20所示。

图 3-4-19 不带恒温室的杠杆式压缩应力松弛仪

1—上压板和下压板；2—轴向球轴承；3—千分表

其它如做环状试样压缩应力松弛试验的卢卡斯（Lucas）应力松弛仪等，不在此一一列举。

2、拉伸应力松弛仪

（1）仪器的结构特点　根据拉伸应力松弛的试样一般是细长丝或薄片长条的特点，拉伸应力松弛仪结构应满足以下要求：

a．夹持器要能够夹紧试样，不得产生滑动，但又不能夹伤试样；

b．仪器配备有较高温度范围且能容纳试样和夹持器的恒温箱；

c．有较高的测力精度，如1～2%。

（2）仪器的种类　拉伸应力松弛仪可以是杠杆式的，如图3-4-21[1]所示。国产的YS-1型拉伸应力松弛仪是应力应变式的，其拉伸和测力装置的原理结构示意图见图3-4-22。上述的拉伸应力松弛仪都能满足结构上的a、b、c三点要求。

图 3-4-20　中国（GB1685）和苏联（ГОСТ9982）标准的压缩应力松弛仪

1—手柄；2—螺杆；3—夹具下平板；4—限制器；5—夹具上平板；6—弹簧片；7—百分表；8—指示灯；9—百分表固定螺丝；10—金属杆（顶杆）；11—试样；12—活动板；13—支柱；14—指示灯开关

图 3-4-21　杠杆式拉伸应力松弛仪

四、蠕变和应力松弛试验的影响因素

1. 温度的影响

图3-4-23[1]及图3-4-24[4]分别是不同温度下的蠕变和应力松弛曲线。图中分别有四条蠕变曲线及四条应力松弛曲线，并由这四个温度的曲线分别构成的蠕变和应力松弛主曲线。这些曲线跨越的时间是10^3或 3 个数量级。

由图可知，不同温度下蠕变和应力松弛的速率也不同，温度越高，蠕变和应力松弛速率越大，蠕变值和应力松弛值也越大。但对硫化橡胶这类交联高聚物，温度升到一定值时其蠕变和应力松弛速率显著降低，蠕变值和应力松弛值也变化很小。

2. 应力幅值和形变幅值的影响

按照玻尔兹曼（Boltzmann）叠加原理，蠕变的形变与应力成正比，蠕变柔量与应力无关；同样，应力松弛模量与形变也无关。但实际上，只有在应力不大或形变很小时高聚物才服从玻尔兹曼叠加原理。形变足够小的时候，高聚物的应力应变之间基本上呈线性关系，到

图 3-4-22 YS-1型拉伸应力松弛仪的拉伸、测力装置结构示意图

(a) 1—上夹持器；2—试样；3—下夹持器；4—连板；5—保温层；6—拉杆；7—螺杆；8—传动齿轮；9—可逆电机；10—电位计；11—导杆

(b) 1—上夹持器；2—保温层；3—隔热环；4—弹簧片；5—差动变压器；6—支座；7—放大器；8—长图电位差计

图 3-4-23 各种温度下高聚物的蠕变曲线

×—交链高聚物

图 3-4-24 各种温度下高聚物的应力松弛曲线

×—交链高聚物

了屈服点附近，高聚物将显示异常强烈的应力松弛现象，应力会迅速消失。而当应力很大或接近材料的破坏强度时，应力提高1倍，蠕变柔量将增加1倍以上。

蠕变的非线性现象有很多理论及经验的解释，例如经验的纳丁公式[4]（式(3-4-17)），

$$\varepsilon = K\sigma^{\beta}t^{n} \tag{3-4-17}$$

式中　ε——应变；

σ——应力；

t——时间；

K——常数，为温度的函数；

β——常数，为温度的函数；β值一般大于或等于1.0；

n——常数，为温度的函数。

有一定理论依据的双曲正弦函数也经常可以说明蠕变现象，见式(3-4-18)。

$$\varepsilon=K(t)\sin(\sigma/\sigma_C) \tag{3-4-18}$$

式中　ε——应变；

σ——应力；

σ_C——临界应力，与材料结构及温度等因素有关；

$K_{(t)}$——蠕变的时间函数。

图3-4-25[4]为试验测得的蠕变和应力的关系曲线，式（3-4-18）很好地描述了这种关系。当应力大于临界应力σ_C时，柔量J/J_0～应力σ曲线越来越偏离1而应变ε～应力σ关系也越来越偏离线性。

图 3-4-25　蠕变试验的形变-应力及柔量-应力曲线
($1lbf/in^2=6.894757\times10^3Pa$)

图 3-4-26　丁基橡胶的熔融粘度与分子量的关系

3．压力的影响

理论证明[4]，增大压力可以使材料的自由体积减少，降低了分子链段的活动性，即降低了柔量。试验证明压力达到34.47MPa时，某些高聚物的蠕变柔量下降到常压下柔量的十分之一。

4．聚合物分子量的影响

由于物理蠕变和物理应力松弛的产生有一部分来自分子链的缠结而产生的粘性和弹性。当这种粘性是蠕变的决定因素时，形变与时间呈线性关系，蠕变速率恒定。这种粘性与高聚物的熔融粘度密切相关，而熔融粘度又与分子量有关。当分子量较小时，熔融粘度与分子量成正比；分子量足够大时，熔融粘度与分子量的3.4至3.5次幂成正比。图3-4-26反映了这种

关系。图中的拐点对应的分子量就是产生缠结行为的临界分子量M_c，M_c是与温度有关的一个分子量范围。用式（3-4-19）可表达图3-4-26中曲线的方程式。对分子量分布较宽的高聚物或并用高聚物，式（3-4-10）中的分子量M系指粘均分子量或重均分子量，对分子量分布窄的高聚物，则因为几种平均分子量相近，M可为任一种平均分子量。

$$\log\eta = \log K_1 + K_2 \log M \tag{3-4-19}$$

式中　η——粘度；

K_1——常数，与分子结构及温度有关；

M——分子量；

K_2——常数，当$M<M_c$，$K_1=1$；当$M\geqslant M_c$　$K_1=3.4\sim3.5$。

考虑到分子量分布的问题，特别是对并用高聚物，松弛模量应当用式(3-4-20)[4]表示，蠕变柔量应当用式（3-4-21）[4]表示。

$$G_{b(t)} \approx \phi_1 G_1(t/\lambda_1) + \phi_2 G_2(t/\lambda_2) \tag{3-4-20}$$

式中 $G_b(t)$——混合物或并用高聚物的剪切松弛模量；

t——时间；

ϕ_1——组分1的体积分数；

G_1——组分1的剪切松弛模量；

ϕ_2——组分2的体积分数；

G_2——组分2的剪切松弛模量；

λ_1, λ_2——$(\overline{M}_{wb}/\overline{M}_{w_1})^{2.5}$或$(\overline{M}_{wb}/\overline{M}_{w_2})^{2.5}$，而$\overline{M}_{wb}$为混合物或并用高聚物的重均分子量；$\overline{M}_{w1}$或$\overline{M}_{w2}$为组分1或组分2的重均分子量。

$$J_e = \frac{\lambda_1^2\eta_1^2\phi_1 J_{e_1} + \lambda_2^2\eta_2^2\phi_2 J_{e_2}}{\eta_b^2} \tag{3-4-21}$$

式中　J_e——混合物或并用高聚物的蠕变柔量；

ϕ_1，ϕ_2，λ_1，λ_2同式（3-4-20）；

η_b——混合物或并用高聚物的粘度，如果η_1，η_2分别为组分1和组分2的粘度，则$\eta_b \approx \lambda_1\phi_1\eta_1 + \lambda_2\phi_2\eta_2$。

图 3-4-27　丁苯橡胶的蠕变曲线

A：未交联，$\overline{M}_w=280000$；B：轻度交联，$M_c\approx29000$，溶胀分数34%；C：中等交联，$M_c\approx18200$，溶胀分数24%；D：中等交联，$M_c\approx14000$，溶胀分数20.4%；E：高度交联，$M_c\approx5200$，溶胀分数9.5%。试验负荷3.45kPa(5lbf/in²)

5. 交联状态的影响

即使是高聚物中最有弹性的硫化橡胶也并非理想弹簧，因为硫化橡胶的网状结构包含许多链的末端，链之间的缠结及裹进网中的并非与网以化学键连接的分子等的存在，因此，不同的交联网的蠕变和应力松弛曲线就很不相同。图3-4-27[4]是用溶胀法得到的不同交联度的蠕变曲线，由图可见，随交联度的提高，蠕变速率显著下降。

试验还证明[4]，硫黄硫化的天然橡胶比用过氧化物作交联剂硫化的天然橡胶的蠕变和应力松弛速率大2～3倍。这可能是因为以硫键形成的交联网的应力低于过氧化物形成的交联网应力。

6. 共聚和增塑作用的影响

共聚和增塑作用改变了高聚物的玻璃化转变温度，使蠕变和应力松弛曲线在温度轴方向产生平移。极性高聚物的蠕变和应力松弛曲线受环境温度的影响很大，因为水起着类似增塑剂的作用。结晶性高聚物由于增塑和共聚作用使熔点和结晶度降低，增加了蠕变和应力松弛。

7. 结晶化的影响

试验证明[4]，即使结晶度不高也能大大减少蠕变或应力松弛。结晶度低于15%至20%的共聚物，其性能与交联的橡胶类似，如图3-4-28[4]及图3-4-29[4]。此外，由于结晶度与温度有很强的依赖关系，所以结晶高聚物的柔量和应力松弛模量对温度的依赖性比无定性高聚物大，而且结晶高聚物的松弛时间谱和推迟时间谱比无定形高聚物宽，试验证明[4]，结晶度越高，应力松弛曲线越平坦，松弛时间谱越宽。

图 3-4-28 玻璃化温度以上时高聚物的蠕变柔量与结晶度的关系

图 3-4-29 玻璃化温度以上时高聚物的应力松弛模量与结晶度的关系

8. 聚合物分子结构的影响

嵌段聚合物或共聚聚合物形成了两相，因此其模量常低于单纯一种高聚物的模量，同样蠕变柔量也相应增大。这类材料受到外力作用时，在屈服点附近将产生严重的裂纹，这时的蠕变速率或应力松弛速率将急剧增大[4]。

综上所述，温度是影响高聚物材料蠕变和应力松弛的重要因素，高聚物的模量测定值与温度密切相关，特别是在转变区，温度的很小变化会引起模量的几个数量级的变化。这就是蠕变和应力松弛的试验方法及仪器对温度及控制精度提出严格要求的原因。此外，高分子的自由体积对蠕变也是有影响的，因此压力条件也应当注意到，特别是在高压下进行试验，这时蠕变试验的结果与常压下的结果是不同的。高聚物的分子结构、分子量及其分布、结晶度、嵌段或共聚等都会在蠕变或应力松弛曲线上反映出来，从这些结构可预测其蠕变或应力松弛性能，也可从蠕变或应力松弛试验分析或判断高聚物材料的结构。

第三节 自由振荡粘弹性试验

一、概 述

（一）试验原理

自由振荡的运动形态是试样先有一个形变，然后开始振动，由于运动系统阻尼的存在，试样振动的振幅逐渐衰减。

自由振荡的运动方程的一般形式为式(3-4-13)。

$$m\ddot{x}+2\eta\dot{x}+kx=0 \tag{3-4-13}$$

式中 x——位移或角位移；

m——质量；

η——系统的粘性常数，与系统的异相分量有关；

k——系统的弹性常数，与系统的同相分量有关。

运动方程式(3-4-13)在$\eta<k$的条件下，其解的一般形式是式(3-4-14)。

$$x=Ae^{-\frac{\eta}{m}t}\cos\left(\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}\,t+a\right) \tag{3-4-14}$$

式中 A——由初始条件所决定的积分常数；

a——由初始条件所决定的积分常数；

t——时间。

（二）自由振荡试验类型

（1）回弹试验。

（2）扬子尼(Yerzley)机械示波器试验。

（3）扭摆试验。

其中扭摆试验有自由振荡和强迫振动两种，为叙述方便及避免不必要的重复，都在本节一并阐述。

二、回弹试验

（一）回弹试验原理及数学表达式

1．简述

回弹试验习惯上有时称为冲击弹性试验，是生产检验中应用最广泛的动态试验方法。回弹试验的试样承受的是半周期式的形变见图3-4-1(c)，其试验结果用回弹率表示。回弹率的定义是受冲击的试样在产生形变并回复原形的过程中，输出能与输入能的比值。当橡胶试样恢复原形时，输入能又返回橡胶中贮存起来，而未返回橡胶的那部分机械能以热的形式消耗了，因此，回弹率与高聚物的损耗因子有关。

图 3-4-30 摆锤式回弹仪的六种摆锤示意图

(a) 卢普凯摆 (Lüpke)；(b) 邵坡摆 (Schob)；(c) 邓录普摆 (Dunlop)；(d) 固特异-希利摆(Goodyear-Healey)；(e) 卡钩式回弹仪 (tripsometer)；(f) 泽贝尼扭摆 (Zerbini torsion) (a) 中1—悬挂细钢丝；(e) 中5—圆盘；(f) 中2—悬挂钢丝；3—扭转钢丝；4—冲击锤

回弹试验按其冲击方式大致分为两种：摆锤冲击弹性和落球式冲击弹性。摆锤冲击弹性试验仪器型式很多，但归纳起来只有图3-4-30所示的六种形式。

2．回弹性与胶料阻尼的关系

回弹试验中作为冲击试样的冲击物——摆锤或落球下落时，设其初始下落高度为h_0，则初始的位能转变为与试样冲击瞬间的动能，冲击时的速度V_0由式(3-4-15)求出。

$$V_0=\sqrt{2gh_0} \tag{3-4-15}$$

由于式(3-4-13)及式(3-4-14)是包括回弹运动在内的自由振荡运动的一般数学表达式，结合回弹运动的初始条件 $t=0$时，$x=0$，$\dot{x}=V_0$，从而得到方程式(3-4-13) 的回弹运动的解如式(3-4-16)、式(3-4-17)及式(3-4-18)[12]。

$$x=\frac{V_0}{\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}}\,e^{-\frac{\eta}{m}t}\sin\left(\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}\,t\right) \quad (3\text{-}4\text{-}16)$$

$$\dot{x}=\frac{\sqrt{\frac{k}{m}}V_0}{\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}}\,e^{-\frac{\eta}{m}t}\cos\left(\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}\,t+\phi\right) \quad (3\text{-}4\text{-}17)$$

$$\ddot{x}=\frac{\left(\frac{k}{m}\right)V_0}{\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}}\,e^{-\frac{\eta}{m}t}\sin\left(\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}\,t+2\phi\right) \quad (3\text{-}4\text{-}18)$$

式中　ϕ——应变落后于应力的相位差角，$\phi=\sin^{-1}\left(\frac{\frac{\eta}{m}}{\sqrt{\frac{k}{m}}}\right)$。

因为试样与冲击物接触的初始瞬间$\ddot{x}=0$，由式(3-4-18)代入该初始条件得式(3-4-19)，求出冲击物与试样的接触时间T_C。

$$T_C=\frac{\pi-2\phi}{\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}} \quad (3\text{-}4\text{-}19)$$

将接触时间T_C代入式(3-4-17)得到式(3-4-20)。

$$\dot{x}(T_C)=-V_0e^{-\frac{\eta}{m}T_C} \quad (3\text{-}4\text{-}20)$$

根据回弹性R的定义，

$$R(\%)=\frac{h_1}{h_0}=\frac{V_1^2}{V_0^2}=\frac{(\dot{x}(T_C))^2}{V_0^2}=e^{-\frac{2\eta}{m}T_C} \quad (3\text{-}4\text{-}21)$$

$$\ln R=-\frac{2\eta}{m}T_C=\frac{-\frac{2\eta}{m}(\pi-2\phi)}{\sqrt{\left(\frac{k}{m}\right)-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}}=-2(\pi-2\phi)\,\mathrm{tg}\phi \quad (3\text{-}4\text{-}22)$$

式中　h_1——冲击物被试样反弹的高度；

h_0——冲击物落下的初始高度；

V_1——冲击物反弹初始的瞬间速度；

V_0——冲击物落下瞬间的初始速度；

R——回弹率，%。

由于$\phi\ll\pi$，故得式(3-4-23)[12]，

$$\ln R\doteq-2\pi\,\mathrm{tg}\phi \quad (3\text{-}4\text{-}23)$$

或

$$R\doteq e^{-2\pi\,\mathrm{tg}\phi} \quad (3\text{-}4\text{-}24)$$

这样，式(3-4-23)或式(3-4-24)用数学关系反映了回弹率与损耗因子tgφ的关系。应当说明的是由于回弹试验中应变形式很复杂，振荡是高频的而且振幅是不可控的，因此式(3-4-23)及式(3-4-24)是近似的关系式。

（二）回弹试验标准方法

1. 国际标准及各国标准对比

如前所述，摆锤回弹试验应用广泛，英国、美国、法国、苏联、日本、中国及国际标准都有标准方法，表3-4-8为国际及各国标准主要参数对比。表3-4-8中摆锤形状及尺寸可参见图3-4-30及表3-4-9。

表 3-4-8 摆锤回弹标准方法比较

比较项目 / 标准代号	试样				摆锤类型	试验条件	
	形状及尺寸，mm		硬度	数量		温度及精度，℃	机械调节
ISO 4662—86	圆盘形	直径：29.0 厚：12.5	30～85 IRHD	2	卢普凯，邵坡，泽贝尼	−75，−55，−40，−25，−10，0，40，55，70，85，100±1	正式读数前冲击3～7次
BS 903：PA8—63	圆盘形 立方体	直径：29，厚：12.5 长=宽：50，厚25	30～90 IRHD	2	卢普凯，邓洛普，卡钩式	−70，−55，−40，−25，−10，0，20，50，70，100±1	
DIN 53512—88	圆盘形	直径：29～53 厚：12.5	上限 80～85 IRHD	2	邵坡	−70，−55，−40，−25，−10，0，40，55，70，85，100	正式读数前冲击3次
NF T 46—036—78	圆盘形	直径：29 厚：12.5	30～85 IRHD	2	卢普凯	−75，−55，−40，−25，−10，0，23，40，50，70，85，100±1	正式读数前冲击3～7次
JIS K 6301—75	圆盘形	直径：29 厚：12.7±0.13	30～85 IRHD	3	卢普凯		正式读数前冲击3次
GЭB 108—74	圆盘形	直径：≥40 厚：5±0.25	30～85 邵尔A	2	邵坡	23，100±2	正式读数前冲击4次
ASTM D 1054—87	立方体	50×25×25		1	古德异尔-希利		
GB 1681—82	圆盘形	直径：29～53 厚：12.5	30～85 邵尔A	2	邵坡	23±2	正式读数前冲击4次

2. 试验步骤

（1）摆锤弹性试验

a. 在标准试验室温度下测定弹性时，首先在标准试验室温度23℃下停放后立即夹入摆锤弹性仪的夹持器中，经过机械调节，记录第5次的回弹角，每个试样测量3点，取中位数，再求两个试样的平均回弹率得到最终结果，这是中国（CB1681)和苏联(CTCЭB108)标准的试验步骤。

国际标准及英国、联邦德国等标准步骤是试样先经环境调节和机械调节，再以同样的冲

击速度冲击 3 次以上，记录 3 个弹性值并取中位数，再求两个试样的平均值。国际标准 ISO 4662并未指出这 3 个弹性读数值是分别在试样的 3 个不同点测出的，相反，由于试样夹持的严格要求[13]，不允许在试验中移动试样，所以这3个值是在同一试样的同一点即中心位置测定的。

b．国际标准ISO4662及英国、法国、联邦德国等国标准都允许测定从－75～＋100℃的宽广范围的回弹性，因此试验机的夹持装置及其试样都应置于适当的恒温条件下，例如图3-4-35所示的恒温装置。如果试样夹在夹持器上再逐步达到试验所需的高温或低温，那么就应按照GB9868的要求，调节足够的时间以达到温度的均匀一致；如果试样先在高温或低温箱中加热或冷却了足够时间，再装到恒温的夹持器中，那么试样与夹持器的温度平衡所需时间就可以减少到3分钟。

（2）落球式回弹试验　这种回弹试验尽管是较早发展的回弹测定方法，但迄今为止标准化的落球回弹试验方法只有ASTM D2632—88。ASTM D2632的冲击块（并非球状）质量为28±0.5g，冲击块的下落高度为400±1mm，均匀刻度的刻度尺指示的回弹高度就是回弹率。试样厚度为6.4～90mm，标准试样厚度为12.5mm，宽度和长度应保证冲击点距离试样边缘不小于14mm。试验时首先冲击3次试样以进行机械调节，然后记录第4、5、6次的回弹率，计算平均值作为试验结果。

（三）回弹试验仪器

回弹试验的各种仪器结构比较简单，操作也很方便，因此由于其经济性和实用性，被大量用于工业生产的质量检验工作中。

1．摆锤式回弹试验机

该试验机主要由振荡装置和试样夹持装置两部分构成，振荡装置是具有一个自由度的摆锤的机械振荡器；夹持装置则要求较重和稳固。

（1）机械振荡装置　该装置由摆锤、摆锤支撑系统及指示摆锤运动的指针、刻度尺等构成。

a．刻度系统　根据需要，刻度尺可以指示距离（如回弹高度），也可以指示角度（如回弹角），刻度可以是均匀的，也可以直接指示回弹率。

b．摆锤系统　它是回弹仪的核心部分。六种摆锤的形状见图3-4-30，其尺寸及有关参数见表3-4-9。图3-4-31、图3-4-32及图3-4-33分别是装有邵坡摆、卢普凯摆及邓洛普-卡钩式摆的摆锤式回弹仪示意图。

因为受冲击的试样硬度范围很广（见表3-4-8），所以不论回弹力大小如何，必须保证回弹运动是平稳的，没有任何杂乱振动。可以设想，如果摆锤及其支承部分的刚度不够，或摆动的导向系统有缺陷，必将引起回弹运动中的仪器颤动或振动，或引起摆锤支点或其它悬挂装置的明显反应，而这些都是仪器结构和设计中不允许的。

此外，回弹运动中还应保证没有死点，特别是在刻度为零的地方或产生冲击的位置注意是否有死点的存在。摆锤运动时还应尽量减小摩擦力，必要时还要对由于摩擦力引起的回弹率的减小进行修正[13]。

最后还要强调的一点是不论何种摆，其击锤的端头都是球形的曲面，最好的击锤曲面是球形的一半，任何情况下击锤头的曲面总面积都应大于橡胶试样的所试表面积，在冲击点，击锤的运动速度方向是水平方向。

（2）夹持装置　由于夹持装置与回弹率的测定值关系很密切，因此夹持器的结构、大

表 3-4-9 大种摆锤参数对比表

参数 / 类型	质量，g	速度，cm/s	直径，mm	距离	能量	结构参数
卢普凯摆	350	140	12.50～12.83	100mm	351kJ/m²	四根悬丝长2000mm，冲击棒长356mm
邵坡摆	250	200	15.0	90度	427kJ/m² 或0.5J	摆杆长200mm
泽贝尼摆	350	140	12.5		351kJ/m²	
邓洛普摆	726	200	25.4		4.58J	总质量6025g，支承点至摆重心64.5mm
卡钩式摆	60	13	4.0	45度	0.046J	钢盘直径419mm，钢盘质量16.5kg，钢球直径4mm，钢球中心与圆盘中心距离260mm
吉德异尔-希利摆	6675		22.22±0.02	8～13度		摆杆长1825mm，击锤中心与支承点距离1070mm

图 3-4-31 邵坡摆式回弹试验机
1—机座；2—摆杆；3—摆击锤；4—击锤半圆头；5—摆脱钩；6—夹持器平台；7—夹持器爪；8—弹簧钩；9—指针；10—摆轴承；11—限制器；12—刻度盘；13—试样

图 3-4-32 卢普凯摆式回弹试验机（单位：mm）
1—吊线；2—击锤；3—指针；4—夹持器；5—试样；6—刻度板

小、表面情况都有一定的要求。首先，夹持器的平台面是安放试样背面的，因此这个面必须平坦、光滑，而且与冲击速度的方向垂直并正交。为防止其它方式的振动或颤动，不夹试样时的夹持器质量至少应为冲击质量的200倍，或者夹持器是刚性地或镶嵌式地固定在试验机上。

夹持试样的方式可以是机械方法，也可以用负压或抽真空的方法，还可以是两种方法的结合。①机械式的夹持器由一个适当尺寸的金属环（见图3-4-37）及向金属环施加作用力的

弹簧或其它形式的施力元件构成，冲击试样时击锤的曲面中心将撞击夹持环中心部位的试样；②负压或真空式夹持器是通过一个直径为25mm、宽为2mm的沟槽向试样施加150N的吸力，图3-4-34为这种夹持器的示意图。具体要求请参见有关资料[13]。

无论使用何种夹持器，还应注意不得限制试样的横向变形，在试样周围至少应保留2mm的间隙，使试样受冲击时能自由伸展。

图 3-4-33 卡钩式摆回弹试验机
1—试样夹持器；2—击锤；3—松脱机构

图 3-4-34 负压式或真空式夹持器（单位：mm）

（3）恒温装置 为测定橡胶材料的高、低温回弹性，摆锤式回弹仪可装备符合GB9868规定的恒温室，并能用热电偶测量试样附近的温度，恒温室通入加热或冷却夹持器的介质，介质气流应当在介质器的前方，从而使试样处于介质包围之中，如图3-4-35所示[13]。

图 3-4-35 装在试样及夹持器上的恒温室
A—试样；B—绝缘层；C—导热或冷却介质流体出、入口；D—温度计套管；E—弹簧力卡子

2. 落球式回弹仪

近来发展了很多种落球式回弹仪[2]，这种仪器的基本构造就是一定形状的球或块，由于重力作用顺着垂直棒的导轨自由下落碰到最下部的试样再回弹到一定高度，得到该试样的回弹率。前面已谈过ASTM D2632，图3-4-36就是该标准规定的落球式回弹仪的示意图。

图 3-4-36 一种落球式回弹仪示意图（单位：mm）

1—冲击块；2—冲击块脱钩；3—冲击块滑道；4—刻度管；5—弹簧；6—刻度锁扣；7—刻度块脱开棒；8—稳定块；9—水平仪；10—水平调节螺丝；11—试样间距，最小6.4，最大90；12—0～100分度尺

（四）回弹试验影响因素

胶料的回弹率不是一个固定的量，它随温度、应变分布、应变速率、应变能和应变历史而变化。下面分仪器参数、试样及试验条件几方面讨论这些变化。

1. 仪器结构及重要参数的影响

（1）摆锤　不同类型的摆锤特别是端部的击锤影响试样的应变分布，击锤的冲击速度影响应变速率，击锤的质量和冲击速度影响应变能，所有这些都引起了回弹率的变化。表3-4-10为不同摆锤式回弹仪测定的回弹率的差别[2]。式中接触时间由式(3-4-25)计算：

$$t=C\left(\frac{W}{E}\right)^{0.426}V^{-1}R^{-0.278} \tag{3-4-25}$$

式中　t——接触时间，s；

W——摆锤冲击能，J(kgf·cm)；

V——摆锤冲击速度，cm/s；

E——胶料杨氏模量，MPa(kgf/cm²)；

表 3-4-10 不同类型摆锤式回弹仪的测定结果对比

测量（或计算）值 / 摆锤类型	接触时间，s	回弹率，%			
		天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	丁基橡胶
邵坡摆	0.0087	70	47	42	8.5
卢普凯摆	0.011	80	55	52	11.0
邓洛普摆	0.019	85	63	60	20.0
卡钩式摆	0.070	87	63	58	23.0
古德异尔-希利摆	0.028	87	67.5	65.5	31.5

C——常数，近似为3.2；

R——击锤半径，cm。

试验证明，对厚度为12.5mm的标准试样，不同摆锤的击锤符合以下要求时[13]，所测定的胶料回弹率是基本一致的。

击锤直径(D)：12.45～15.05mm

试样厚度(d)：12.5±0.5mm

冲击质量(m)：$0.35^{0}_{-0.1}$kg

冲击速度(V)：$1.4^{+0.6}_{0}$m/s

表观应变能密度(mV^2/Dd^2)：351^{+112}_{-27}kJ/m³

（2）摩擦作用及修正方法　资料[13]认为，真正测定材料的回弹率应当将试样背面粘在夹持器的台面上，以防止冲击试样时试样滑动引起的摩擦损失。实际上不可能在试验时把每个试样都粘在夹持器台面上。因此就明确规定夹持器质量较大，夹持试样稳固等要求，而为了保证夹紧试样，必须规定试样的硬度范围。硬度的上限与仪器的刚度相对应；硬度的下限是保证顺利地夹住试样，因为试样太软将引起夹持困难。

除了由于试样滑动摩擦引起误差需要克服外，还有无法避免的摆动振荡机构的摩擦问题。测定这种摩擦的方法是[13]：取下夹持器，测定摆锤在不同振幅下振荡的周期T是对数衰减率Λ，振幅分别是全量程、二分之一量程及四分之一量程，每种振幅下振荡5次，求出平均T及Λ，即$\overline{T}_1$、$\overline{T}_2$、$\overline{T}_4$及$\overline{\Lambda}_1$、$\overline{\Lambda}_2$、$\overline{\Lambda}_4$。Λ的计算公式为式(3-4-26)。

$$\Lambda=\frac{1}{n}\ln\frac{l_x}{l_{x+n}}=\frac{1}{2n}\ln\frac{R_x}{R_{x+n}} \tag{3-4-26}$$

式中　Λ——对数衰减率；

n——振荡的波数；

l_x和l_{x+n}——在均匀刻度上的振幅值；

R_x和R_{x+n}——在二次刻度上的振幅值。

当每个振幅下测定的每次T与T之间差不大于1%时，摩擦影响可以忽略；如果差在1%～10%之间，就应对刻度进行非线性修正；如果差大于10%，仪器就必须检修。同样，如Λ与$\overline{\Lambda}$之间差别不大于0.01时，摩擦影响可以忽略；如果差别在0.01～0.03之间，就要对测出的回弹率进行修正；差别不允许大于0.03，否则就应检修仪器。对这种摩擦的测定方法还有联邦德国及我国标准上规定的简易方法，即摆锤在不带指针的情况下自由摆动300次，带指针的情况下摆动35次，做到这点就认为摩擦力可以忽略。

（3）摆锤和落球式回弹仪的不同特点　落球式回弹仪结构紧凑，小巧，易实现自动

化，特别是消除了摆锤不可避免的机械摩擦及振动，所以优点还是很多的。但由于它的频率范围较高，实际应用受到限制，卢普凯摆式回弹仪是回弹仪器中频率最低的一种仪器，与实际使用就比较接近。

2．试样尺寸的影响和解决方法

回弹试验的标准试样厚度为12.5mm，而且要求表面光滑、平坦，这在实际中有困难，特别是从橡胶制品上切取试样时往往达不到尺寸要求，有几种方法解决这个问题[13]。一种是改变冲击速度以适应试样厚度，但这个方法使回弹率误差较大；第二种方法是把试样叠起来达到一定厚度，但这样引入了很多不定因素。所以这两种方法都离上述的标准回弹条件较远。如果用机械模拟的方法，使试样上的表观应变能密度保持恒定，即保持在标准的应变能密度范围内，表3-4-11[2]列出了不同厚度试样为保持表观应变能密度对摆锤参数及夹持器尺寸的调整要求。

表 3-4-11 不同尺寸试样推荐的仪器参数

仪器参数 \ 试样尺寸，(型) mm		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
		厚度				
		2±0.1	4±0.2	6.3±0.3	12.5±0.5	25±1
击锤参数	直径，mm	2±0.05	4±0.1	6.3±0.1	12.5±0.1	25±0.2
	质量，kg	0.056±0.001	0.112±0.002	0.176±0.005	0.35±0.01	0.70±0.01
	速度，m/s	0.222±0.005	0.45±0.005	0.71±0.01	1.40±0.01	2.80±0.02
仪器参数 \ 试样尺寸，mm		直径				
	最小	9	15	20	29	50
	最大	26	45	53	63	70
夹持器参数	直径，mm 内环	5	8	12	20	36
	直径，mm 外环	10	16	22	35	55
	作用力，N	50	100	150	300	600

表3-4-11中的机械式夹持器以Ⅳ型试样所用的夹持器为例，如图3-4-37[13]所示。别的型号夹持器结构一样，只是尺寸不同。

由表3-4-11可知，为取得标准的回弹率测定值，对邵坡等类型的摆锤式回弹仪，当试样尺寸不同时，就要有不同尺寸的仪器，这当然是较昂贵的做法，但舍此无更好的方法。对卢普凯摆式回弹仪，法国标准NF T46—036规定了对不同厚度试样调整其下落高度的方法，详见该标准。

3．试验条件的影响

回弹率随试验条件而变是聚合物的固有性质，只有在广泛的温度等试验条件范围内进行试验，才能充分评价材料的回弹率。

（1）温度的影响　如表3-4-8所示，国际和国外很多标准方法规定了从－70～＋100℃的高低温测回弹率的范围，一般以5～10℃为温度变化的间距，每个温度应控制为±1℃范围内，调节2分钟以上再测定回弹率，但在转变区（如图3-4-38所示）附近则应减小温度间距。

图 3-4-37 Ⅳ型试样使用的夹持器示意图
（单位：mm）

图 3-4-38 几种硫化橡胶的回弹率随温度的变化

1—氯丁橡胶；2—天然橡胶；3—聚硫橡胶；4—丁基橡胶

（2）试样的放置条件、调节情况的影响　试样硫化后要避光保存，硫化后与试验之间的间隔时间应符合GB2941的规定，如果试样是从制品上切取及磨片得到的，那么磨片与试验之间的时间不应超过72小时。以上的许多细节都必须按有关规定一丝不苟地执行，否则将引起无法考察原因的误差。

（3）空气阻力等的影响　这种影响在某些国家的标准方法中规定了检测方法，如英国标准BS903：PA8中对邓录普摆式回弹仪的回弹率测定值的修正量的规定实际上就是对空气阻力的修正，具体内容详见该标准。

4. 回弹试验的误差

包括国家标准GB1681在内的国际及许多国家标准都未规定该试验的重复性和再现性，只有ASTM D1054的古德异尔-希利摆式回弹试验方法通过8个试验室的结果，经过方差分析得到的精密度结果是：

重复性：$S_r=0.8$；$r=2.26$；$(r)=3.8\%$；

再现性：$S_R=3.9$；$R=11.0$；$(R)=18.4\%$。

其中S_r，S_R，r，R等的符号含意见本篇第十六章。

三、扬子尼机械示波器试验

（一）原理

用扬子尼机械示波器进行橡胶材料的自由振荡类型的粘弹试验的方法是首先在试样上施加一个静态的变形。变形量约为20%，然后再将一个动态变形加在这个静态变形上。静态的变形可以是压缩型的，也可以是剪切型的。

这样，由水平杠杆、刀口及砝码、试样等构成了一个谐振系统，这个谐振系统产生的阻尼振荡曲线如图3-4-39所示。在这个谐振系统中，试样周期性地处于无变形、静态变形与杠

杆重力平衡及动态变形三个阶段，如图3-4-40所示。

图 3-4-39 自由振荡曲线

在杠杆重力与静态变形力平衡即图3-4-40中(b)状态下，该谐振系统可表示为式(3-4-27)，

$$(W-w)L=K'\frac{h_0-h}{h_0}l \tag{3-4-27}$$

图 3-4-40 扬子尼机械示波器中试样试验时的三种状态

(a) 无变形状态；(b)静态变形力与杠杆重力平衡；(c)动态变形

式中 W——杠杆右端的砝码重力，N；

w——杠杆左端的砝码重力，N；

h_0——未变形的试样高，mm；

h——静态变形的试样高，等于上、下平台间距，mm；

K'——所测材料的弹性系数；

L——刀口A到砝码的距离，mm；

l——刀口A到试样的距离，mm。

上述符号中的刀口A、砝码、试样的相对位置见图3-4-41。当试样产生自由振荡变形时，如图3-4-40中(c)所示，其运动方程为式(3-4-28)。

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2}=(W-w)L-K\left(\frac{h_0-x}{h_0}\right)l \tag{3-4-28}$$

式中 θ——杠杆瞬时位置与杠杆平衡位置的夹角，与试样动态形变有关；

t——时间，s；

x——该瞬时的试样高，mm；

I——谐振系统的转动惯量，kg·m²。

其余符号意义同式(3-4-27)。

考虑到高聚物的力学性能在形变大时呈非线性关系，因此在测试中尽量采用形变小的状态，即$\theta\approx\sin\theta$的情况，根据图3-4-40，求出θ。

$$\theta\approx\sin\theta=\frac{h-x}{l} \tag{3-4-29}$$

$$\frac{d^2\theta}{dt^2}\approx-\frac{1}{l}\frac{d^2x}{dt^2} \tag{3-4-30}$$

将式(3-4-30)及式(3-4-27)代入式(3-4-28)得到式(3-4-31)：

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{K'l^2}{I^2}\left(\frac{x-h}{h_0}\right)=0 \tag{3-4-31}$$

运用变量代换方法，很容易使式(3-4-31)变为典型的简谐运动方程式，并求出该方程的简谐运动频率f为式（3-4-32）。

$$f=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K'l^2}{Ih_0}} \tag{3-4-32}$$

由图3-4-39的振荡波及仪器参数可求出频率f，这样通过式(3-4-32)便可求出胶料的弹性系数K'，即式(3-4-33)。

$$K'=\frac{4\pi^2h_0}{l^2}If^2 \tag{3-4-33}$$

式(3-4-33)反映了用扬子尼机械示波器测定胶料动态模量的原理。

（二）试验仪器

图 3-4-41 扬子尼机械示波器结构示意图

A—杠杆刀口；B—试样台刀口；C—试样；D—调节砝码；E、F—杠杆两端加砝码处；G—稳定臂；P—记录笔；S—弹簧钩；H—记录鼓

图3-4-41为扬子尼机械示波器的结构原理示意图。仪器的主要参数是：杠杆的力臂比为FA:AB=6.25:1，AB=40.64mm，记录笔尖与A点的距离是AB距离的10倍，砝码质量为320.625g及641.25g两种，记录鼓H的转动速度是1r/min及4r/min，这个速度对低频的应变是足够的。

（三）试验方法及步骤

将试样放在试样台上，仪器已用预备试样调整好，保证静态变形在20%左右。然后根据不同的程序可分别测定试样的以下量：初始及最终蠕变、初始及最终永久变形、扬子尼弹性、扬子尼滞后、点模量、振荡频率、有效动态压缩或剪切模量、最大吸收能及静态压缩或剪切模量。

具体试验步骤详见GB7042—86。

（四）应用及发展

作为自由振荡类型的试验，扬子尼振荡频率一般在10Hz以下。目前广泛用于美国的工业测试，由于改进了杠杆设计并增加了恒温室，所以不但频率范围有所扩大，而且可以测定高、低温的量值；不但可以测定一般橡胶的模量，还可测定海绵橡胶的模量。有资料[2]指

出，扬子尼弹性R_r与损耗因子的近似关系式如式(3-4-34)所示。另外，还由于扬子尼

$$R_r \approx e^{-\frac{\pi}{2}\mathrm{tg}\delta} \tag{3-4-34}$$

机械示波器虽然结构很简单，但阻尼很小，而且测定的量理论上也很严格，因此，在美国广泛用子从轮胎的胶料测试到各种吸振、减震材料的测试中。

四、扭 摆 试 验

（一）试验原理

扭摆试验是利用均匀截面的长条试样作为仪器中的弹性元件，试样与惰性元件、夹持器等组成一个振荡的机构。开始试验时，使夹持器扭转一个小角度，试样被扭转，然后松开，试样就产生了扭转振荡，记录该振荡曲线，从曲线上可求出剪切模量和损耗因子。

扭摆试验的运动方程也由式(3-4-13)表示，由式(3-4-13)及式(3-4-14)可知：

$$T=\frac{2\pi}{\omega}=\frac{2\pi}{\sqrt{\frac{k}{m}-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}} \tag{3-4-35}$$

式中　T——周期，s；

ω——圆频率，如果f为频率（单位Hz），则$\omega=2\pi f$。

k，η，m的意义见式(3-4-13)。

在振荡中，角位移或速度与时间的关系曲线即振荡曲线如图3-4-42所示。由曲线得到相邻振幅比的对数可用式（3-4-36）[12]表示：

图 3-4-42　扭摆试验的角位移-时间衰减曲线

$$\ln\Delta=\ln\frac{x_N}{x_{N+2}}=\frac{\pi\left(\frac{\eta}{m}\right)}{\sqrt{\frac{k}{m}-\left(\frac{\eta}{m}\right)^2}}=\lambda \tag{3-4-36}$$

式中　Δ——衰减曲线中，同侧的相邻振幅之比；

λ——对数衰减率（其定义见国家标准GB6039—89）。

从式（3-4-35）及式（3-4-36）可以得到用λ及T表示的粘滞系数η及弹性常数k，即式（3-4-37）及式（3-4-38），式中的m被I（转动惯量）代替。

$$\eta=\frac{\ln\Delta}{T}=\frac{\omega\cdot\lambda}{2\pi}\cdot I \tag{3-4-37}$$

$$k=I\omega^2\left(1+\frac{\lambda}{4\pi^2}\right) \tag{3-4-38}$$

式中　I——整个振荡系统的转动惯量，$kg\cdot m^2$。

式（3-4-37）及式（3-4-38）就是扭摆弹性系数和阻尼值的基本公式。

（二）扭摆试验标准方法

扭摆试验是比较古老也是应用相当广泛的方法，已经订为标准方法的有英国BS903:PA 31—76、联邦德国DIN53520—78及国际标准ISO4663—84。

1．标准方法参数的对比

表3-4-12为几个国家或国际标准的主要参数比较。

表 3-4-12 标准扭摆试验方法对比

比较项目 / 标准代号	试样		预备试验		试验条件			测试精度		
	规格及形状，mm	数量	机械调节	环境调节	应变，%	频率，Hz	温度	形变，%	频率，Hz	温度，℃
ISO 4663	矩形截面的长条 厚 h：1.0±0.2 宽 b：8±3，最佳10 长 l：80±40，最佳60	1	试样向左、右各扭转90°共重复扭转5次	23±2℃ 3小时	≤5×10^{-4}（或1.5度	0.1～10	−100～+200 升温速度 1K/min	线性度 ±1%	±1% 转变区 ±5%	±1
DIN 53520	矩形截面的长条 厚 h：0.8～1.2 最佳1.0 宽 b：5～11 最佳10.0 长 l：40～120 最佳60	1	试样向左、右各扭转90°，共重复扭转5次	23±1℃ 1小时	≤5×10^{-4}（或1.5度）	0.1～10	−100～+200 升温速度 1℃/min	线性度 ±1%	±%，转变区 ±5%	±1
BS 903 PA31	矩形截面长条 厚 h：1～3 宽 b：4～12 b/h≤10 长 l：最大120 圆形截面长条 直径 d：≥4 长 l：40～120 d/l≤0.1	1	试样向左、右各扭转180°，共重复扭转5 次	23±2℃ 3小时	0.5%	0.1～10	−100～+200 升温速度 1℃/min	线性度 ±1%	±1% 转变区 ±5%	±0.5

2．试验步骤

（1）首先裁制表3-4-12中规定形状和尺寸的试样，试样的宽度、厚度要足够均匀，各部位最大、最小值之差都不应超过6%（ISO4663和DIN53520 规定）或±2%（BS903:PA31规定）。

（2）对试样进行环境调节和机械调节，调节条件见表3-4-12。由于硫化橡胶的填料特别是炭黑配合剂对剪切模量的影响很大，为保证试验结果的再现性，往往先用机械调节的措施破坏炭黑的结构。机械调节的具体方法是将试样轴向扭转90°，左、右方向各扭转5次，每次都使其恢复原形。对于使用条件并不引起炭黑结构破坏的橡胶制品，进行扭摆试验就不一定要有机械调节的步骤。

（3）将试样夹到适当的夹持器上，两夹持器的中心线在一直线上并且与试样的长轴方向重合。试样在两夹持器之间的长度应当为30～100mm，以50mm为最佳长度。夹持好后试样应当拉直但不产生拉伸形变，这时可测定试样的自由长度即两夹持器之间的长度。

（4）在−100～+200℃范围内进行扭摆测定的试样，必须在温度平衡的条件下进行试验。达到温度平衡有两种方法。

表 3-4-13 扭摆试验标准方法计算公式及结果表示比较

结果 \ 标准代号	ISO 4663 A法	ISO 4663 B法	ISO 4663 C法	DIN 53520	BS 903 PA31
Λ	$\Lambda_R=\lg\frac{F_1}{F_2}$ 或 $\Lambda_R=\frac{1}{n}\lg\frac{F_0}{F_n}$	$\Lambda=\lg\frac{F_1}{F_2}$ $\Lambda_R=\Lambda-\Lambda_0\frac{f_0}{f}$	$\Lambda_0=\frac{M}{4\pi I f^2 F}$	$\Lambda=\lg\frac{A_1}{A_2}$ 或 $\Lambda=\lg\frac{A_n}{A_{n+1}}$ 或 $\Lambda=\frac{1}{n-1}\lg\frac{A_1}{A_n}$	$\Lambda=\lg\frac{a_1}{a_3}$ 或 $\Lambda=\frac{2}{n-1}\lg\frac{a_1}{a_n}$ 或 $\Lambda=\lg\frac{a_1+a_2}{a_3+a_4}=\frac{2}{n-1}\lg\frac{a_1+a_2}{a_n+a_{n+1}}$
G	$G=\frac{12\pi^2 I}{bh^3c}F_D I f$	$G=\frac{12\pi^2 I}{bh^3c}F_D I(f^2-f_0^2)$	$G=\frac{12\pi^2 I}{bh^3c}F_D I(f^2-f_0^2)$	$G'=\frac{12\pi^2 L J f^2 F_d}{ba^3\left(1-0.63\frac{a}{b}\right)}$	$G'=4\pi^2 I L(f^2-f_0^2)\cdot F_d\cdot\frac{1}{F_g}$ $G''=4\pi I L f(f\Lambda-f\Lambda_0)\cdot\frac{1}{F_g}$
tgδ	$\mathrm{tg}\delta=\frac{\Lambda_R}{\pi}$			$\mathrm{tg}\delta=\frac{\Lambda}{\pi}$	$\mathrm{tg}\delta\cdot\pi=\Lambda$
形变γ	$\gamma=\frac{\alpha h}{l}$			$\gamma=\frac{\alpha a}{L}$	

式中 G、G'、G''——剪切模量，Pa；

F_n、A_n、a_n等——振幅，m或rad；

I、J——惯性矩，kg·m²；

f——有试样时扭摆振荡频率，Hz；

f_0——无试样时扭摆振荡频率，Hz；

l、L——试样长，m；

b——试样宽，m；

h、a——试样厚，m；

d——试样直径，m；

Λ、Λ_R——有试样时扭摆自由振荡的对数衰减率；

Λ_0——无试样时扭摆自由振荡的对数衰减率；

γ——剪切形变；

M——补偿的机械力矩，N·m；

c、F_g——包括试样截面几何尺寸的修正因子或叫形状因子，对矩形截面的长条试样，$\frac{b}{h}>3$时，$c=\left(1-\frac{h}{b}\right)$；$F_g=\frac{1}{3}\left(1-0.63\frac{h}{b}\right)bh^3$；对圆形截面的长条试样，$F_g=d^4\cdot\frac{\pi}{32}$；

F_D或F_d——包括阻尼影响在内的修正因子，阻尼与振荡频率有关。当$\Lambda\geqslant1$(或1.5)，F_d或$F_D=1+\frac{\Lambda^2}{4\pi^2}$；当$\Lambda<$.(或1.5) F_d或$F_D=1$；

α——形变角，rad。

a．将试样冷却到最低温度，然后以1K/min的速度升温，在缓慢升温的过程中进行扭摆试验。

b．将试样先置于所要求的试验温度下，待其与恒温室达到平衡后进行扭摆试验。

（5）根据需要选用测试温度，一般每10℃间隔测一次，在转变区温度范围应当小一些。从最低温度逐渐升到最高温度。

（6）测试时，将动夹持器稍稍扭动，使试样产生一个小角度的扭变。然后松开夹持器，试样产生扭变自由振荡，记录振荡曲线。

（7）根据振荡曲线上的频率、振幅衰减等量，按表3-4-13所列公式，计算剪切模量G、损耗因子$tg\delta$及对数衰减率Λ等值。

（三）扭摆试验仪

扭摆仪主要由夹持器、惰性元件、扭摆、振荡指示器或记录仪、恒温箱等部件构成。其中夹持器、惰性元件及扭摆为扭摆仪中的特殊部件，简单作以下介绍。

1．试样夹持器

夹持器共有2个，一个固定在仪器的支架上，另一个是活动的，可以进行初始扭转并有调零的功能。两个夹持器的距离设计在30～100mm之间，以50mm为最佳，这个距离的测量装置应精确到0.5mm。为使试样在整个长度范围内温度一致，两个夹持器伸出恒温室的部分要用绝热材料制作。在－100～200℃的温度范围内，试样将热胀冷缩，但夹持器的设计要保证这个过程不改变试样上的初始拉伸应力。

2．惰性元件

惰性元件可以是圆盘，也可以是对称支承的圆棒，惰性元件的要求是其惯性矩使扭摆和试样的振荡频率在0.1～10Hz之间，故惯性矩值在30kg·mm²左右为宜。

3．扭摆

扭摆共有三种类型。

（1）A型　惰性元件悬挂在试样下部，如图3-4-43(a)所示，惰性元件的质量要求是：试样上所受的轴向应力小于30kPa，以尽量减少试样的拉伸变形。扭摆摆动的振幅测定应准确到±1%，记录纸的移动速度变化也应为±1%，其线性度为±1%。用灯光与镜子系统测量振幅时，为保证±1%的准确度，灯与镜子的距离应在2m以上。

（2）B型　惰性元件由细钢丝支承，试样再与惰性元件相连，见图3-4-43，钢丝的长度和直径的确定应达到如下要求：悬挂钢丝的恢复扭矩不大于试样加悬挂钢丝总扭矩的25%。其测量和检测系统与A型相同。

（3）C型　在B型扭摆的基础上增加一个无摩擦的机械振动系统，一般这种系统是电磁式的，如图3-4-43所示。机械摆动力矩与试样阻尼力矩大小相等，方向相反，从而使扭摆维持恒定振幅。这种扭摆检测振幅的准确度为±2%。

A、B、C三种扭摆构成三类扭摆仪，如图3-4-43(a)及图3-4-43(b)。严格说来C型扭摆仪不是自由振荡型的试验机，而是在自由振荡型的基础上增加了作用力补偿系统。

另外有一种扭辫法（Torsional braid analysis）简称为TBA法，是热机械分析法即TMA法（Thermo mechanical analysis）的一种。它是将聚合物制成溶液或液体涂覆在钢丝或帘线上，测定这种复合物的粘弹性。这种方法可以测定不易硫化成试样的聚合物的粘弹性，但扭辫与试样的总粘弹性并不一定是简单的加和，所以这种方法测定试样动态性能的绝对量有一定困难[12]。

（四）扭摆试验的影响因素

1．试样形状及尺寸的影响

从表3-4-13中的公式看出，剪切模量与试样尺寸特别是厚度有关，即剪切模量比例于厚度的三次方，因此准确测定试样尺寸并保证其截面均匀一致是非常重要的。

2．试样试验状态的影响

在宽广的温度范围内，试样又受一定力的作用（如A型扭摆仪），在扭摆中试样可能改变长度，使摆盘上升或下降，从而产生另一个扭力，这时必须修正结果，但这种长度的变化

图 3-4-43(a) A型扭摆仪结构原理示意图

1—固定连接部件；2—记录纸；3—惰性元件；4—镜子；5—灯；6—下夹持器；7—试样；8—上夹持器；9—恒温箱

图 3-4-43(b) B型及C型扭摆仪结构原理示意图

1—旋转轴；2—悬挂钢丝；3—目测或紫外灯；4—镜子；5—刻度尺或记录仪；6—惰性元件；7—冷、热空气或液氮；8—试样；9—恒温箱；10—下夹持器；11—垂直调节

与被试材料有关，因此修正又很复杂。这就是说，应当使试样拉伸尽量小，而且试验过程中所受的拉伸应力不变。这也就是控制试样受拉力在30kPa以下的原因。

3．升温速度的影响

一般要求恒温室中的试样升温速度在1℃/min左右，这是因为，升温速度太快（超过4℃/min）易造成温度不均匀、不平衡，加大误差；而升温速度太低（<1℃/min）会使某些聚合物材料结晶，产生另一种情况，对结果的比较也是不利的。

总之，扭摆法的自由振荡类型的仪器，由于振幅不能恒定，对于测定绝对剪切模量是不够准确的，而且频率范围也较低。所以该方法多用于相对比较中。

第四节 强迫振荡粘弹试验

强迫振荡粘弹试验中试样受到一系列半周期或周期的作用力，从而保持试样的应变或应力的恒定。这类试验分为强迫振荡共振类型和强迫振荡非共振类型，以下分别简称为共振式和非共振式试验。不论是共振式还是非共振式的强迫振荡粘弹试验，试样依试验机的结构不同，可能受到周期性的恒定振幅的变形作用，可能受到周期性的恒定振幅力的作用，也可能受到周期性的恒定输入能的作用。

通常将小于1Hz的粘弹试验称为低频试验，1～100Hz范围的称为中频试验，100Hz以上则为高频试验。强迫振荡的试验频率范围受试样尺寸和试验机结构的限制；为了取得广阔的频率范围内材料的性能常常需要配备两种或更多种的试验机。

一、强迫振荡共振式粘弹试验

（一）试验原理

强迫振动的共振试验中，试样受到外加的强迫变形或强迫作用力的作用，产生一个自由度的振荡，复数弹性模量由式（3-4-39）求出。

$$k^* = k' + ik'' \tag{3-4-39}$$

式中 k^*——复数弹性模量；

k'——弹性模量的实数部分；

k''——弹性模量的虚数部分。

当外加的是强迫形变时，式（3-4-40）表示其运动状态，

$$m\ddot{x} + k^*(x - \xi_{(t)}) = 0 \tag{3-4-40}$$

式中 m——运动系统质量；

k^*——复数弹性模量；

x——试样的形变；

$\ddot{x}$——试样的形变加速度；

$\xi_{(t)}$——外加的强迫变形，$\xi_{(t)} = \xi_0 e^{i\omega t}$。

在外加的是作用力时，式（3-4-41）表示其运动状态。

$$m\ddot{x} + k^* x = P_0 e^{i\omega t} \tag{3-4-41}$$

式中 $P_0 e^{i\omega t}$——外加作用力，P_0是作用力幅值。

其余符号同式（3-4-40）。

已知

$$\omega = 2\pi f = \sqrt{\frac{k'}{m}} \tag{3-4-42}$$

式中 f——频率；

ω——圆频率。

式（3-4-40）和式（3-4-41）的解分别为式（3-4-43）及式（3-4-44）。

$$\frac{|x_0|}{\xi_0} = \frac{\sqrt{1 + \mathrm{tg}^2\delta}}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \mathrm{tg}^2\delta}} \tag{3-4-43}$$

$$\frac{|x_0|}{P_0} = \frac{1}{k'} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)^2 + \mathrm{tg}^2\delta}} \tag{3-4-44}$$

式中 ω——振荡圆频率；

ω_0——系统固有圆频率；

$\mathrm{tg}\delta$——损耗因子；

$|x_0|$——当$\omega = \omega_0$时，达到的振幅。

式（3-4-39）及式（3-4-44）中k'，k''及$\mathrm{tg}\delta$都随频率的变化而变化，通过改变频率ω的方法，得到不同振幅的试样变形，当$\omega = \omega_0$时，达到最大变形振幅$|x_0|_{max}$（见图3-4-44）。因此在进行共振式试验时首先观察不同频率下的振荡振幅，当振幅达到极大时对应的频率就确定为系统的固有频率即试样的固有频率ω_0，将ω_0代入式（3-4-45）得到k'。

$$k' = m\omega_0^2 = 4\pi^2 f_0^2 m \tag{3-4-45}$$

从k'及$|x_0|_{max}$求出k''及tgδ。对外加强迫形变的情况，通过式（3-4-46）及式（3-4-47）求出k''及tgδ。

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{1}{\sqrt{\frac{|x_0|_{max}}{\xi_0}-1}} \tag{3-4-46}$$

$$k''=k'\mathrm{tg}\delta \tag{3-4-47}$$

对外加作用力的情况，则由式（3-4-48）及式（3-4-49）求出k''及tgδ。

$$k''=\frac{P_0}{|x_0|_{max}} \tag{3-4-48}$$

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{k''}{k'} \tag{3-4-49}$$

（二）共振式试验方法

1．一般试验步骤及结果表示

不论何种共振式粘弹试验机，其一般步骤都是逐步由低到高调节外加形变或外加作用力的频率，使包括试样在内的仪器的振荡系统的振幅$|x_0|$达到最大，即达到共振，测定此时的频率ω_0，振幅$|x_0|_{max}$及最大作用力振幅P_0式最大变形振幅ξ_0，代入式（3-4-45）～式（3-4-49）中的相应上式中，分别求出k^*、k'、k''及tgδ。如果还要在不同温度下作试验，则先把恒温室的温度稳定在最低值，从最低温度开始试验，然后再逐步缓慢升温。

2．半宽度法

在测出每一温度下的共振频率ω_0或f_0后，再测定共振曲线（图3-4-44）中振幅分别为$\pm\frac{\sqrt{2}}{2}|x_0|_{max}$的两点处的相应频率$f_1$及$f_2$，通过式(3-4-50)求出tgδ。这个方法简便易行，适于工厂试验室的测试。

$$\mathrm{tg}\delta\approx\frac{f_2-f_1}{f_0} \tag{3-4-50}$$

3．共振式的标准方法

ISO2856—81、NF T46—026—73及ГОСТ23326—78等标准对共振式的方法的仪器及步骤作了原则性规定，例如ГОСТ23326中规定频率范围为1～10^3Hz的共振式试验适用于损耗因子tgδ≤0.4的情况下。日本工业标准JIS K6394—76提出了外加变形的共振式试验的标准步骤、仪器及结果表示。仪器见下部分介绍，其余内容详见该标准。

（三）共振式试验机

共振式强迫振荡粘弹试验机的类型很多，如振簧式[1]、电磁式等。

1．振簧型试验机

图3-4-45为振簧型共振式试验机。该仪器的试样运动状态如图3-4-46所示，试样的一端夹持在图3-4-45的振动头上，振动头为一个电磁铁，用可变频率的振荡信号驱动该电磁铁（即电磁换能器）。通过矩形狭缝将光源的光束聚焦在试样的自由端上。试样的振荡运动使落在光电管上的光强受到调制，其结果使试样不是整个处于发光区域也不是全部都跑到发光区域以外。光电管的信号被放大，用示波器监视以修正对准透镜的光轴方向，振荡的振幅用电表测定。

图 3-4-44 共振曲线

图 3-4-45 振簧型共振式粘弹试验机
1—光源；2—振动头；3—试样；4—衰减器；5—光电倍增管；6—衰减器；7—电表；8—示波器；9—计数器；10—振荡器

2. 电磁式试验机

（1）日本工业标准JIS K6394推荐的动电型共振式粘弹试验机。该仪器结构如图3-4-47示意图所示。

图 3-4-46 试样在振簧式仪器上的运动状态

图 3-4-47 动电型共振式粘弹试验机
1—电磁铁；2—下弹簧板；3—振动簧片；4—橡胶试样；5—试样夹持器；6—负荷杆；7—负荷固定螺丝；8—仪器框架；9—砝码；10—振动传感器；11—鼓风机；12—激振线圈；13—上弹簧板；14—振幅限制器

（2）国产的DM-1型动态模量仪。该仪器各部件组成方框图如图3-4-48所示。仪器的主杆4上有砝码5、激振线圈6、检测线圈9，主杆用三组簧片吊装，试样通过夹持器夹紧

在主杆的一端，主杆另一端为检测线圈9，主杆、砝码、激振线圈和检测线圈连同试样一起组成一个有阻尼的谐振系统。当向线圈6通入一定强度的正弦电流信号时，产生的电磁力使整个谐振系统起振，振荡的振幅、频率从毫伏计及信号发生器上读出。改变正弦电流的频率，当谐振系统的振幅达到最大时，得到共振频率，记下此时的振荡振幅和电磁力，代入式（3-4-45）、式（3-4-48）及式（3-4-49）中，求出剪切弹性模量G'、剪切损耗模量G''及损耗因子tgδ。

图 3-4-48 DM-1型动态模量仪结构示意图

1—试样；2、2'、2''—夹持器；3—簧片；4—主杆；5—砝码；6—激振线圈；7、8—磁钢；9—检测线圈；10—信号发生器；11—毫伏计；12—变换电阻；13—恒温室；14—温度调节仪；15—转换开关

3. 共振式强迫振荡试验机的评价

ASTM D2231—81对共振式试验机的优缺点作了以下总结。

（1）共振式试验机的优点

a．较宽的频率范围　一般采用改变振动系统质量的方法改变振荡的频率范围。ГОСТ 23326—78指出共振式的频率范围为10～10^4Hz。假定橡胶密度为1g/cm³，杨氏模量为10MPa，则振荡时纵波的传播速度约为10^2m/s，所以当频率在10～10^3Hz左右时，纵波波长约为10～100cm，与试样的尺寸可以相比，从而可能产生驻波共振[1]，这就是共振式试验机的频率一般在10～10^3Hz的原因。如果频率再高，波长就变短，则振荡波在试样中的传播时间就不能忽略，势必引起较大的试验误差。

b．能在低应变下进行试验。由于仪器采用电磁式或光电式的传感器，灵敏度较高，所以在应变较小的条件下进行试验。这样有利于线性粘弹性的测量。

c．仪器的设计及结构较简单。因此比较经济，便于维修，有利于工厂试验室的测试。

d．可进行多种形状和各种尺寸的不同材料的测试。详见各种仪器的使用说明书。

（2）共振式试验机的缺点

a．试验期间试验频率和振幅是变化的。由于频率不能固定，操作时比较麻烦，振幅不能控制，振幅对材料结构的影响又是很大的，而且高频、大振幅将引起试样内部发热，这必将造成试验结果的误差。

b．当材料具有高损耗因子时，仪器准确度降低。因此ГОСТ23326要求使用共振法测定的材料其tgδ应不大于0.4。

c．仪器的校正较困难。

d．试验结果需要经过较繁琐的计算，因为需要测定不同温度下的共振曲线，再将共振

的ω_0测出，计算相应的k'、k''及$\mathrm{tg}\delta$，一条模量-温度谱曲线需要几十个点的重复运算。

e．计算中为了简便常作出材料是线性粘弹体的假定，而实际上将非线性粘弹性现象作此处理势必造成较大误差。

二、强迫振荡非共振式粘弹试验

（一）试验原理

一般用正弦变化的作用力及形变分析动态试验的运动形态，如果形变x用式(3-4-51)、作用力F用式（3-4-52）表示，F与x的关系还可见图3-4-50。

$$x = x_0\cos\omega t \tag{3-4-51}$$

$$F = F_0\cos(\omega t + \delta) \tag{3-4-52}$$

由式（3-4-52）展开得到式（3-4-53）：

$$F = F_0\cos\delta\cos\omega t - F_0\sin\delta\sin\omega t \tag{3-4-53}$$

式（3-4-53）中第一项是与形变同相位的作用力的部分，第二项表示与形变相位差为90度的作用力的部分。将式（3-4-51）与式（3-4-53）联立，以$\sin\omega t$与$\cos\omega t$作为未知数，从而消去时间，得到作用力-形变的关系式（3-4-54）：

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 - 2\left(\frac{x}{x_0}\right)\left(\frac{F}{F_0}\right)\cos\delta + \left(\frac{F}{F_0}\right)^2 = \sin^2\delta \tag{3-4-54}$$

用纵轴表示作用力F，横轴表示形变x，可以得到作用力-形变曲线，见图3-4-50。在作用

图 3-4-49 应力-时间及形变-时间曲线图

图 3-4-50 应力-形变曲线图

力-形变的平面上，同一时刻的作用力及相应的形变用一点表示，如果形变呈线性变化，则在一个周期内可得到一条作用力-形变的封闭曲线，该曲线为椭圆形。而式（3-4-54）也正是椭圆方程式（当x/x_0及F/F_0为线性变化时）。

由图得到复数弹性模量$|k^*|$、贮存模量k'、损耗模量k''及$\mathrm{tg}\delta$。

$$|k^*| = \frac{P_0}{x_0} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AB}} \tag{3-4-55}$$

$$\sin\delta=\left(\frac{2}{\pi}\right)\left(\frac{\Delta W}{W}\right)=\frac{\overline{H'H}}{AB}=\frac{\overline{J'J}}{BC} \tag{3-4-56}$$

$$k'=|k^*|\cos\delta \tag{3-4-57}$$

$$k''=|k^*|\sin\delta \tag{3-4-58}$$

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{k''}{k'} \tag{3-4-59}$$

式中 W——三角形ABC的面积；

ΔW——作用力-形变曲线的封闭部分面积。

（二）试验方法

1．一般试验步骤

强迫振荡非共振方法的试验步骤随仪器不同有所不同，据 ASTM D2231 统计，各种强迫振荡仪器有30余种，因此，本章主要根据标准方法步骤作综合介绍。

（1）试样的制备及处理

a．试样制备 根据形变类型的不同，试样的形状和尺寸也不同。图3-4-51（a）是剪切形变或叫夹层式的试样，图3-4-51（b）是拉伸或压缩形变的试样。

为防止试样与夹持器底座间产生滑动，试样的一端或两端都要与夹持器底座粘合在一起。如果用试样的橡胶部分与金属片硫化在一起的方法粘合，则应在硫化前测定金属片的厚度，硫化后测定橡胶与金属片的总厚度，相减后得到橡胶部分厚度，用式（3-4-60）计算。

图 3-4-51 强迫振荡粘弹试验试样外形示意图

（a）剪切型；（b）拉伸压缩型；

1—橡胶试样；2—内有热电偶的金属片

$$h=\frac{1}{2}[d_1-(d_2+d_3)] \tag{3-4-60}$$

如果试样是从产品上切取或硫化后冷粘在金属板上，则应在粘合前测定试样的橡胶部分厚度。试样截面积的测量都在粘合后进行。试样的具体尺寸或尺寸范围见表3-4-14。

b．试样的调节

① 环境调节　将试样置于标准的试验室温度及湿度条件下调节规定时间(如ISO2856，GB9870等都是3小时)。

② 机械调节　试样在开始试验前应在室温和试验频率下先形变几个周期，从而使试样与以前受过的应力应变无关，或称为消除历史记忆效应，这对保证结果的重复性是必要的。ISO2856等标准规定至少施加6个周期的应力。

c．试样的夹持　试样必须牢固、正确地夹持在夹持器中，试验中不应产生滑动。强迫振荡时，动态应力或应变常常是叠加在平均应力或应变上的。如果初始试样要求有一定的形变，并以此为平均应力，则试样的夹持器常常是准确计算过的，这就要求试样能正确就位才能达到计算好的形变率。

（2）形变类型及振幅、频率的选择及确定　非共振的强迫振荡试验有剪切型和拉伸压缩型二类形变。剪切型的形变在实际应用中比较常见，而且应力与应变在较大范围呈线性关系，即使含有少量填料也能保证线性关系[13]，所以大部分仪器及所有标准都有剪切型的试验方法。而JIS K6394—76、ASTM D2231—82及DIN53513—83还提出了拉伸压缩型的试验方法。

总之，形变类型与振幅、频率乃至试样尺寸都是互相有关的参量，在确定试验条件时必须统一考虑。例如，剪切型的试样就要求橡胶部分截面积的直径或边长是其厚度的几倍，而且厚度不应太大，才能保证纯剪切形变而不夹杂试样产生弯曲等形变复杂情况，但这必然使试验振幅和频率等受到限制，各标准方法的振幅、频率范围见表3-4-14。

（3）试验程序　试验程序的一般原则是从最低温度、最低频率及最小的形变或应力振幅向升高温度、提高频率和增加振幅的方向进行。

从低温向高温进行测试时，可以有两种方法。一种是在每一测定温度下将试样恒温一定时间（如DIN53513规定恒温10分钟），然后进行测试；另一种是连续升温，在各温度点上迅速进行测定，升温速度一般是1℃/min[17]。有些橡胶在低温下有结晶现象，这时宜从室温分别向高温或低温两个方向进行测定[15]。

从低频向高频进行测定时，如果应力或应变振幅增大易使材料发热，从而导致试样温度升高，这又将影响对试样动态性能的准确测定。因此，当频率升高时，应变振幅应随之降低[13]，具体数据见表3-4-14中的BS903 PA24的对应内容。

试验结果可以用应力-应变环或作用力-形变环的形式表现，也可以用表格的形式表示。试验结束时应当剖开试样观察有无气泡、缺陷、如存在上述现象则上述结果作废[13]。

2．试验方法标准参数对比

3．试验结果计算及表达

当试验仪器能绘制应力-应变或作用力-形变环（见图3-4-50）时，则从图上得到作用力及形变幅值，代入式（3-4-61）至式（3-4-65），得到G^*、G'、G''及tgδ：

$$G^* = \frac{F_0 h}{2Ax_0} = \frac{F_0}{2A\gamma} \tag{3-4-61}$$

$$G' = \frac{F_1 h}{2Ax_0} = \frac{F_1}{2A\gamma} \tag{3-4-62}$$

$$G'' = \frac{F_2 h}{2Ax_0} = \frac{F_2}{2A\gamma} \tag{3-4-63}$$

表 3-4-14 强迫振荡非共振方法标准参数对比

比较项目 / 标准代号	试样			基准试验条件或试验条件				允许测量误差		
	形状	尺寸，mm	数量	形变		频率，Hz	温度，℃	损耗因子 tgδ	复数模量 G^*或E^*	温度 ℃
				类型	数值					
ISO4664—78	夹层式橡胶部分立方体	$b:h=4:1$ h为3～7，最好为4	3	剪切	0.06±0.006	10±0.5	70±1	0.02或±5%	±2.5%	±1
DIN 53513—83	夹层式橡胶部分立方体	$b:h=4:1$ h为3～7，最好4， b最好16	3	剪切	0.06±0.006	10或1	70	—	—	1
	单一圆柱体	$D:h=1:1$ $D=h=10$	3	压缩伸张	2%	10	70	—	—	1
JIS K 6394—76	夹层式橡胶部分圆柱体	S_1式 $D=25\pm0.25$ $h=10\pm0.1$ S_2式 $D=50\pm0.5$ $h=20\pm0.2$	1	剪切	1.0%	10	20	—	—	—
	单一圆柱体	N_1式 $D=25\pm0.25$ $h=25\pm0.25$ N_2式 $D=50\pm0.5$ $h=50\pm0.5$	1	压缩伸张	见表3-4-15(无基准试验)					
ASTM D 2231—82	夹层式橡胶部分立方体	$b=44.7\pm0.3$ $h=15.0\pm0.3$	1	剪切	见表3-4-15(无基准试验)					
	单一圆柱体	$D=39.9\pm0.3$ $h=40.0\pm0.3$	1	压缩伸张						
BS903 PA24—76	夹层式橡胶部分立方体 圆柱体	$b:h\geqslant4:1$ $h\leqslant12$ $D:h\geqslant4:1$ $h\leqslant12$	3	剪切	2和10 2.5 1.0 0.25 0.10 0.06	15 30 50 100 150 200	见表3-4-15(无基准试验)	±0.01或±5%	±2%	±1

表中符号：b——试样底边长度，底边为正方形；
h——试样厚或高；
D——试样直径。

$$\sin\delta=\frac{\Delta W}{F_0 x_0 \pi} \tag{3-4-64}$$

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{G''}{G'}=\frac{F_2}{F_1} \tag{3-4-65}$$

式中 G^*——复数剪切模量，Pa；
G'——贮存剪切模量，Pa；
G''——损耗剪切模量，Pa；
δ——损耗角；

$tg\delta$——损耗因子；

F_0——作用力振幅，N；

A——试样底面积，m^2；

h——试样高或厚，m；

γ——剪切形变幅值，$\gamma=\frac{x_0}{h}$；

ΔW——作用力-形变环包围的面积，m^2。

当进行拉伸或压缩试验时，G^*、G'、G''及γ变为杨氏复数模量E^*、杨氏弹性模量E'、杨氏损耗模量E''及拉伸压缩形变ε，上述公式不变。

如果试验机不能绘制作用力-形变环，则应当测出每个温度或频率下的作用力振幅、形变振幅及其相位差，代入式（3-4-66）至（3-4-69）式，求出G^*、G'、G''及$tg\delta$：

$$G^*=\frac{F_0h}{2Ax_0} \tag{3-4-66}$$

$$G'=G^*\cos\delta \tag{3-4-67}$$

$$G''=G^*\sin\delta \tag{3-4-68}$$

$$tg\delta=\frac{G''}{G'} \tag{3-4-69}$$

式中 δ——相位差角又叫损耗角。

其余符号同式（3-4-61）～式（3-4-65）。

同样，对拉伸压缩情况，上述符号用对应的杨氏模量符号代替，上式相同。

从式（3-4-61）至式（3-4-69）除式（3-4-64）外，都假定应力-应变是线性关系，而式（3-4-64）适用范围较广，当应力-应变为非线性关系，其环不是椭圆时，δ值为平均损耗角。此外，上述公式都略去了形状因子，或假定形状因子为1。但当形状因子不能略去时，则G^*、G'及G''都应当乘以或除以形状因子，试样形状的影响及形状因子的计算详见下节讨论。

（三）强迫振荡非共振式仪器

1．仪器种类及典型示例

强迫振荡非共振法仪器一般称为粘弹谱仪，按其结构可分为机械式、光电或电子式、电磁式、油压式等。例如DIN53513规定的劳利（Roelig）试验机是机械式的（见图3-4-52）；法国METRAVIB公司的粘弹谱仪是电磁式的（见图3-4-53）；日本TOYO BALDWIN CO., LTD. 生产的DDV-Ⅱ型是油压式的（见图3-4-54）。

不论何种仪器，都要求其主机部分结构坚固而紧密，在试验频率范围内，测试时不应有仪器本身的共振及其它内、外振源的影响，ГОСТ23326规定试验机本身的频率应比试验频率大一个数量级。

仪器的恒温室应当能控制温度到±2℃，在转变区则要求控制到±0.5℃，仪器的信号源输入的正弦应变或正弦应力信号的谐波部分应尽可能低，谐波造成的畸变应不大于应变或应力振幅的十分之一。

（1）劳利动态试验机 DIN53513规定的标准仪器，既可进行剪切形变又可进行压缩伸张形变，可以通过光学示波器显示应力应变环，频率范围为7～22Hz。适用于产品的工业测试。

图 3-4-52 劳利动态试验机结构示意图

1—试样；2—测温点；3—恒温室；4—偏心轮；5—测力装置；6—测变形装置

图 3-4-53 梅特雷维伯粘弹谱仪方框图

（2）METRAVIB公司的粘弹谱仪 该仪器的频率范围、作用力范围 动态位移范围及温度范围大致为：

频率 7.8～100Hz

作用力 0.1～150N

动态位移 ±0.1～500μm

温度　　－100～＋350℃

仪器可以测量杨氏模量或剪切模量在1kPa至10^6MPa范围的弹性材料，其相位角的测量范围是0至90°，准确到±0.1°。该仪器装有多通道描绘器，可以接入微处理机，迅速计算出模量、损耗因子等最后结果。

（3）DDV-Ⅱ型动态粘弹谱仪　该仪器与上述仪器不同之处是用油压作为动力源产生正弦波使试样进行正弦拉伸形变振荡。全部测试和计算过程都是自动控制的，其主要技术参数是：

试样：长最大是7cm，宽最大是1cm，厚最大是0.5cm；

温度范围：－150～＋250℃；

升温速度：0.5，1，2，3℃/min，共4挡；

测量频率：3.5，11，35，110Hz，共4挡，对手动操作可以降低频率范围达到0.01，0.03，0.1，0.3，1Hz，共5挡；

形变范围：共三挡，低挡是$\pm 25\times10^{-4}$cm；中挡是$\pm 80\times10^{-4}$cm，高挡是$\pm 250\times10^{-4}$cm；但在110Hz的振荡频率下不可能使用高挡的形变范围；

负荷范围：0.16～49.03N（16～5000gf）；

温度控制精度：±0.3℃；

试验结果：动态弹性模量，1～10^5MPa（10^7～10^{12}dyn/cm²），损耗因子tgδ：0.002～9.99，当用手动试验时，tgδ可以在0.005～2.4测定。

图 3-4-54　DDV-Ⅱ-EA型粘弹谱仪方框图

2. 仪器发展概况

随电子计算机及高精度传感元件的应用，出现了自动化程度很高、精度也较高的组合式的粘弹性能测定仪，如英国Du Pont公司的982DMA（Dynamic mechanical analyser）仪[18]，将动态力学的测试与热分析仪（DTA）结合起来，该仪器温度范围是－150～＋350℃，所测模量范围达6个数量级，模量值的变异系数为±5%，损耗因子相差±0.005，说明试验精度相当高。又如美国P. L（Polymer Laboratories）公司的DMTA仪（Dynamic mechanical thermal analyser），精度比DSC/DTA仪高1000倍，如果将DMTA仪与测介电常数的DETA仪结合使用，则可以在0.1～100kHz的频率范围内，－150～＋500℃的温度范围内测定高聚物的粘弹性能，而且可以大大缩短测试时间。

当然，对纤维或某些聚合物的测试，改进的扭摆仪如联邦德国Brabender公司制造的微机控制及自动操作的扭摆仪[12]，美国新泽西州Princeton大学研制的自动化扭辫仪[12]都是很适用的测试手段。

3．非共振式强迫振荡试验机的评价

（1）根据ASTM D2231，非共振式试验机具有的优点是：

a．试验期间恒定的频率、应变或能量；

b．可以直接测定试验结果；

c．适应能力强，既可测定规定形状的试样，也可以测定实际产品如较大尺寸的元部件等；

d．易于校正；

e．不需要作粘弹性线性行为的假设。

（2）该类试验机的缺点是：

a．频率范围受到限制；

b．仪器结构较复杂，价格较昂贵；

c．小应变下仪器精度降低。

（四）波传播法

1．方法简述

波传播法从广义来讲也是一种强迫振荡的动态力学性能试验，由于目前强迫振荡类型的粘弹谱仪的频率上限仅到亚声频，因此以声频为振荡波的试验就独立为一类，即波传播方法。该方法的基本原理就是通过测定声波在试样中传播的速度和衰减来评价材料的动态性能。

波传播法的振荡频率范围在10^2～10^7Hz。

2．计算及应用

通过测定声波在试样中传播的振幅比及相位差，求出衰减系数，当衰减系数较小时，材料的弹性模量E'及损耗模量E''由式（3-4-70）及式（3-4-71）求出[1]，式（3-4-71）与式（3-4-72）是一致的。

$$E' = \frac{\omega^2}{k^2}\rho = c^2\rho \tag{3-4-70}$$

$$\alpha = \frac{\omega}{2c}\frac{E''}{E'} = \frac{\omega}{2c}\mathrm{tg}\delta \tag{3-4-71}$$

$$E'' = \frac{2\alpha c}{\omega}E' = \frac{2\alpha c^3\rho}{\omega} \tag{3-4-72}$$

式中 ω——声波频率；

k——声波传播常数，$k = \frac{\omega}{c}$；

c——沿试样传播的纵波速度；

α——衰减系数；

ρ——聚合物密度。

当频率大于1MHz时，声波在橡胶中传播时衰减很大，因此用波传播法测定橡胶的性能目前还有一定困难。

第五节　动态试验方法的应用及影响因素

一、动态试验方法的应用

众所周知，橡胶的动态力学性质在实际应用中具有重要意义。橡胶材料不仅应当了解它的动态模量，还应当掌握其阻尼系数或损耗因子。例如轮胎，如果胶料阻尼较大，则对路面的摩擦系数较高，但同时也将增大胶料内摩擦损耗产生的热，从而使轮胎的温度升高，加速胶料的老化，降低轮胎的使用寿命。又如阻尼系数或损耗因子大的材料有利于吸收振动，振动可以是机械振动，也可以是声波振动，从而达到防止物体共振或隔噪音等目的。但阻尼系数大的材料往往尺寸稳定性差，这对长期承受负荷的材料是极为不利的。此外，橡胶的屈挠性能，冲击强度、磨耗及摩擦等性能都与橡胶的损耗因子有关[1]。从理论上讲损耗因子能够最敏感地反映材料的分子运动状况，即聚合物的状态转变、松弛过程、共混、共聚、结晶、填充或复合材料，橡胶的交联与硫化等都可以通过阻尼系数或损耗因子的测定反映出来。

测定动态力学参数的仪器种类很多，频率、温度范围各不相同，为全面评价材料的性能，有时需要使用不同类型的仪器进行测试，因此必须考虑不同仪器不同试验条件对试验结果的影响。

二、动态性能测定中的影响因素

（一）温度和频率的影响

1．时间-温度对应原理

时间-温度对应原理简称为时温对应原理，其基本概念就是：只要改变时间标度，就可以使一个温度下的粘弹行为和另一个温度下的粘弹行为联系起来。这个原理是基于经验的原理。

从时温原理可知，通过平移因子$\log a_T$可以把两个温度（T_1和T_2）下的曲线叠加和连接起来，或可以将曲线从一个温度（T_1）移到另一个温度（T_2），如图3-4-55所示[1]。图中a_T为平移因子。通过平移因子$\log a_T$，可以将T_1柔量曲线$J(T_1)$移到$J(T_2)$上；同样，可将损耗因子$tg\delta$在T_1下的测定曲线平移到T_2的曲线位置。

图 3-4-55　时温对应原理最简单的示意图
（a）柔量曲线$J(t)$；（b）损耗因子曲线$tg\delta$

图3-4-55是理想高聚物最简单的情况，对实际高聚物而言，随温度的变化，材料密度也将随之变化，因此在进行时温平移之前，首先进行垂直移动，修正由于密度变化引起的模量或柔量变化，然后再通过平移因子a_T进行平移，如图3-4-56所示[1]，先将$J^{T_1}(t)$曲线垂直

移动到$J_P^{T_1}(t)$的位置上，然后将$J_P^{T_1}(t)$平移到$J^{T_2}(t)$的位置。

图 3-4-56 蠕变曲线的时温对应示意图

$J_R^{T_1}$和$J_U^{T_1}$为T_1温度下的已松弛和未松弛柔量；

$J_R^{T_2}$和$J_U^{T_2}$为T_2温度下已松弛和未松弛柔量

2. 时温对应原理（即WLF公式）的应用

在应用时温原理之前，首先应当掌握温度或频率对聚合物动态性能的影响。图3-4-57[4]是纯天然橡胶的弹性模量、损耗模量及损耗因子作为温度函数的实例。图3-4-58[20]是炭黑填充的橡胶在不同的频率、应变振幅下弹性模量的温度依赖性。图3-4-59[20]是炭黑填充的橡胶在不同的应变振幅下弹性模量的频率依赖性。从图3-4-57的曲线可得到式（3-4-73）

$$G' = He^{-KT^{2/3}} \qquad (3\text{-}4\text{-}73)$$

式中 H——材料参数，它与应变及频率有关；

K——与应变及频率有关的材料参数；

T——温度，℃。

图 3-4-57 天然橡胶动态力学性质的温度函数曲线

1dyn/cm²=0.1Pa

图 3-4-58 不同的温度和应变振幅下炭黑填充胶料弹性模量的温度函数曲线

图中的试验条件分别为频率3Hz、形变0.00125；频率100Hz、形变0.01；频率0.5Hz、形变0.01；频率3Hz、形变0.05

式(3-4-73)在整个0～100℃的温度范围内及0.01～1000Hz的频率范围内，和0.00125～0.05的应变范围内的准确度为±5%。同样，从图3-4-58可得到式（3-4-74）。

图 3-4-59 不同应变振幅下炭黑填充橡胶的动态剪切弹性模量的频率函数曲线

$$G' = B\log(f/f_0) \tag{3-4-74}$$

式中 B——与温度及应变振幅有关的材料参数；

f_0——与温度及应变振幅有关的材料参数；

f——频率，Hz。

式(3-4-74)在0.1～100Hz的频率范围内、0～100℃的温度范围内及0.00125～0.05的应变范围内的准确度为±7%。式（3-4-74）还可用于预测100Hz以上的频率时材料的力学性能。

因此，温度升高产生的材料模量变化与频率降低的模量变化趋势一致，试验证明当频率提高10倍时大多数高聚物的玻璃化温度T_g或损耗峰最大值对应的温度约升高7℃[4]。它们的关系可用三维立体图来说明，见图3-4-60。

图 3-4-60 弹性模量或损耗因子的时温效应三维图

(a) 弹性模量的时温效应三维模型；(b)损耗因子的时温效应三维模型

(1dyn/cm²=0.1Pa)

根据WLF公式，动态试验的基础标准GB9870—88、ISO2856—81、DIN53535—82、NF T46—026—73及ГОСТ23326-78推荐适用于橡胶类高聚物的平移因子a_T，其计算式为式（3-4-75）：

$$\log a_T = \frac{-17(T-T_g)}{52+(T-T_g)} \tag{3-4-75}$$

式中 T_g——玻璃化转变温度，℃；

$-17,52$——与高聚物的自由体积、自由体积的膨胀系数有关的常数。

式（3-4-75）中的T_g作为一个恒定的值，应当在很缓慢的升温速度即每日升1℃的条件下测定[1]。苏联标准ГОСТ23326以式（3-4-75）求出的$\lg a_T$运用于模量主曲线的制作，取得了很好的效果，见图3-4-61。

图 3-4-61 温度T_0下的动态弹性模量主曲线的制作

由于聚合物的动态性能对温度非常敏感，所以测试中各种原因引起的温度变化都应当注意，例如橡胶在动态试验中的滞后现象常导致温度升高而影响动态性能的准确测定。又如振荡试验要求试样达到稳定的振荡状态，但从不稳定到稳定振荡必须经过一定的时间，而这期间可能使试样内部温度升高并同时引起温度的不均匀分布。另外高频和大振幅的试验条件也会使温度升高超过允许范围。

综上所述，运用时温对应原理在扩大频率范围，预测橡胶制品的动态力学性能方面具有重要作用，但ГОСТ23326认为WLF公式适用于大的温度及频率范围的材料动态性能分析，在有限的小范围内，式（3-4-75）的误差比较大，此外，橡胶的填充、结晶等形态都将影响WLF公式的应用。

（二）应力或应变振幅及振荡状态的影响

1．滞后环的畸变及环蠕动

ISO2856指出在动态力学试验初期，由于瞬时粘弹性的存在及橡胶与填充剂的结构重排，最初的振荡应力应变曲线是不稳定的，应力应变滞后环不闭合并有畸变现象，如图3-4-62[14]所示。这种现象在欠硫或炭黑填充胶料中尤其突出。从图看出，经过一段时间振荡才达到稳定，滞后环的这种形状与位置的变化称为环蠕动。

大形变的正弦振荡条件下，由于橡胶的非线性应力应变关系，滞后环已呈远非椭圆的不规则形状，如图3-4-63[14]所示，这时环的面积近似为横座标应力幅值Γ与纵座标应变幅值γ的乘积。

2．振幅效应

应力或应变振幅对高聚物动态力学性能的影响是普遍的，不仅在填充聚合物中而且在非填充聚合物中都存在着振幅效应，它们的差别只是影响大小不同而已[4]。一般认为，使动态性能发生显著变化的应力或应变量有一个临界值[4,21]，当应力或应变振幅在临界值以下时，动态力学性能与振幅无关，而上升到临界值以上时，随应力或应变振幅的增大，弹性模量下降，如图3-4-64所示[21]，同时损耗因子达到峰值再下降如图3-4-65[20]所示。从图3-4-65可

图 3-4-62 脉冲式正弦应变下得到的畸变滞后环

图中的平衡平均应变和平衡平均应力为瞬时应变和瞬时应变对时间的平均值

图 3-4-63 畸变严重的非椭圆形应力应变环

见在约2.0%的应变振幅时，损耗因子达到最大，温度高，损耗因子的峰值降低，峰变宽。

图 3-4-64 炭黑填充胶料的动态模量与应变振幅的关系
1—60份炭黑；2—40份炭黑；△剪切弹性模量；○拉伸弹性模量；●压缩弹性模量

图 3-4-65 摩托车胎面胶料的损耗因子与应变振幅的关系

3. 振幅效应的定量关系

在应变γ范围为0.00125～0.01之间时，有人得到动态模量在不同应变下的定量关系式（3-4-76）[20]：

$$G' = G'_\infty + Ae^{-\lambda\gamma} \tag{3-4-76}$$

式中 G'_∞——高应变（$\gamma \geqslant 0.01$）下的极限剪切模量；

A, λ——与温度及频率有关的材料参数；

γ——应变。

式（3-4-76）的准确度为±2%。

ISO2856等提出对高炭黑含量的胶料，当应变γ在0.03～0.5范围时，动态模量与应变的关系近似服从式（3-4-77）：

$$G' = G'_0(\gamma/\gamma_0)^{-n} \tag{3-4-77}$$

式中 G_0——低应变γ_0下的参照模量；

γ_0——参照的低应变；

n——经验方法测定的指数，其值为0～0.5。

对非填充的胶料，$n=0$；对高炭黑含量的胶料，$n=0.5$；典型的胎面胶$n=0.3$。ГОСТ 23326认为由于振幅效应的存在，炭黑填充胶料的主曲线的制作往往鉴于试验点分散而做不出来。

（三）试样形状的影响

1. 形状因子的概念

任何试验机都需要一定形状及一定尺寸的试样才能进行试验，而且为达到所需要的精

表 3-4-15 标准形状的试样的形状因子

项目 / 标准	长方体形			圆柱体			条形扭转变形		棒形拉伸变形		凹盘形压入变形		椭圆环形剪切变形	轮形旋转变形
	剪切应变	法向应变		剪切应变		法向应变	圆形截面	矩形截面	圆形截面	矩形截面	球形压头	圆平面形压头		
ISO 2856—81 NF T48—026—73 GB 9870—88	长=宽=b 高=h $b=4h$ $\phi_s=1$ $\tau=G\gamma$	长=宽=b 高=h $b=2h$ $\phi_s=1.5$ $\sigma\approx1.5E$ $(\lambda-1)$		半径=r 高=h $r=h$ $\phi_s=0.9$ $\tau=0.9G\gamma$		半径=r 高=h $r=h/2$ $\phi_s=1.1$ $\sigma\approx1.1E$ $(\lambda-1)$	半径=r 长=l $l\geq10r$ $G=\frac{2Ql}{\pi ar^4}$	长=l 宽=b 厚=h $b\geq h$, $l\geq10b$ $G=\frac{3Ql}{2bh^3\left(1-\frac{0.63h}{b}\right)}$	半径=r 长=l $l=8r$ $\phi_s=1.0$ $\sigma\approx E$ $(\lambda-1)$	高=宽=b 长=l $l=8b$ $\phi_s=1.0$ $\sigma\approx E(\lambda-1)$	圆盘厚度 2±0.2, 4±0.2; 6±0.3; 12.5±0.5 (mm) $h=3.5\times GD^{0.66}\times d^{0.35}$	圆盘厚度 2±0.2; 4±0.2; 6±0.3; 12.5±0.5; $h=4GD$	内径=r_i 外径=r_e 厚=h_e $r_e=1.2r_i$ r_eh_e=常数 $\phi_s=1.0$ $\tau=G\gamma$	外半径=r_e 内半径=r_i 宽=b 形变$d\leq0.1(r_e-r_i)$ $G=\frac{F(r_e-r_i)}{4br_e^{0.5}d^{1.5}}$
DIN 53535—82	长=宽=b 高=h $b=4h$ $\phi_G\approx1$ $\tau\approx G\gamma$	长=宽=b_0 高=L_0 $b_0=L_0$ $\phi_E\approx1.1$ $\sigma\approx1.1E$ $(\lambda-1)$	$b_0=2L_0$ $\phi_E\approx1.5$ $\sigma\approx1.5E$ $(\lambda-1)$	直径=d_0 高=L_0 $d=4L_0$ $\phi_G\approx1$ $\tau=G\gamma$	$d=2L_0$ $\phi_G\approx0.9$ $\tau=0.9G\gamma$	直径=d_0 高=L_0 $d_0=L_0$ $\phi_E\approx1.1$ $G\approx1.1E$ $(\lambda-1)$	半径=r 长=l $l\geq10r$ $G=\frac{2Ql}{\pi ar^4}$	长=l 宽=b 厚=h $b\geq h$, $l\geq10b$ $G=\frac{3Ql}{2bh^3\left(1-\frac{0.63h}{b}\right)}$						
ГОСТ 23326—78	长=b 宽=b 高=h $b=4h$ $\phi=1$ $\tau=G\gamma$	长=b 宽=h 高=h $b=2h$ $\phi=1$ $\tau=G\gamma$	长=宽=b 高=h $b=2h$ $\phi=1.5$ $\sigma\approx1.5E(\lambda-1)$ —	半径=r 高=h $r=h$ $\phi=0.9$ $\tau=0.9G\gamma$		半径=r 高=h $r=\frac{h}{2}$ $\phi=1.1$ $\sigma\approx1.1E$ $(\lambda-1)$	半径=r 长=l $l\geq10r$ $\phi=1$	长=l 高=宽=b $l\geq10b$ $\phi=1$	半径=r $l\geq8r$ $\phi=1$ $\sigma\approx E$ $(\lambda-1)$	高=宽=b $l\geq8b$ $\phi=1$ $\sigma=E$ $(\lambda-1)$				

度，试样不可能太小，这样就可能引起形变在试样中分布不均匀的现象，需要用一定的系数或函数来修正这种不均匀性，这个系数或函数就是形状因子。

以一维的剪切、拉伸及压缩、粘性流动的应力应变关系式为例，导入形状因子后其关系式变为式（3-4-78）、（3-4-79）、（3-4-80）及（3-4-81）。

$$\tau_e = qG\gamma \tag{3-4-78}$$

$$\sigma_e = qE(\lambda - 1) = q \cdot 3G(\lambda - 1) \tag{3-4-79}$$

$$\tau_V = q\eta\dot{\gamma} \tag{3-4-80}$$

$$\sigma_V = q \cdot 3\eta\dot{\gamma} \tag{3-4-81}$$

式中 q——形状函数或形状因子；

τ_e——剪切应力；

σ_e——拉伸或压缩应力；

τ_V——粘性剪切应力；

σ_V——粘性法向应力；

λ——拉伸或压缩比；

η——粘滞系数；

G——剪切模量；

E——杨氏模量。

2. 形状因子的计算及应用

形状因子的计算与试样的形状、受力状态等有关。除一定尺寸比的长方体或圆柱形试样的形状因子为 1 外，一般的形状因子特别在复杂形变下都不为 1 。引自ISO2856 等标准的各种形状因子数值列于表3-4-15。表中各栏的形状因子符号与相应的标准是一致的。

文献提出[20]，对正方形的试样，在考虑形状因子的条件下，其表观杨氏模量 E_A 与剪切模量的关系应当为式（3-4-82）。

$$E_A = 3G(1 + kq) \tag{3-4-82}$$

式中 E_A——表观杨氏模量；

G——剪切模量；

k——与材料有关的常数；

q——形状因子，q 为1～2.5。

式（3-4-82）的 q 在1～2.5之内说明只有在该范围内，E_A与 q 是线性关系，将直线外推得到 E_A在 $q=0$的情况下为$3G$。G 与E_A在不同的应变振幅下所产生的变化见图3-4-66[20]。

形状因子的概念还可以直接应用到橡胶制品的设计中，例如橡胶弹簧的负荷-形变关系式为[21]：

$$F = E_0 A(1 + 2q^2)x/t \tag{3-4-83}$$

式中 F——弹簧负荷；

E_0——杨氏模量；

A——橡胶弹簧与金属的粘合面积；

q——形状因子；

x——形变；

t——橡胶弹簧的厚度。

对圆盘形的橡胶弹簧，$q=D/4t$，D为弹簧直径，t 为弹簧厚。

（四）实际应用中的橡胶模量概念的说明

在术语标准中定义的剪切模量、杨氏模量等概念与工程设计及实际产品测定的模量是不同的。

1. 有效剪切模量或有效杨氏模量（Effective shear modulus或Effective Young's modulus）

根据弹性理论，并假定橡胶是不可压缩的密实体，受到均匀的压缩作用，这时该橡胶制品（如弹簧）所受应力与形变关系为式（3-4-84）[20]：

$$\sigma_C = G_C(\lambda - \lambda^{-2}) \tag{3-4-84}$$

式中 σ_C——压缩应力；

λ——拉伸或压缩比；

G_C——有效剪切模量，$G_C = \sigma_C/(\lambda - \lambda^{-2})$。

G_C不仅与应变大小而且与应变形式有关。对非填充的硫化橡胶，可看作是理想的弹性体，其剪切模量与实测的有效剪切模量很接近，如图3-4-67[21]所示。图中的应变高达40%，作为橡胶弹簧，形变一般小于20%，所以实测值具有实际的应用价值。

图 3-4-66 不同形状因子的模量与应变振幅关系

S为形状因子符号

图 3-4-67 非填充硫化橡胶的剪切模量与有效剪切模量的关系

▲ 压缩形变；● 剪切形变；■ 拉伸形变

σ_s/γ为剪切模量，$\sigma/(\lambda-\lambda^{-2})$为有效剪切模量，

e为拉伸或压缩形变，γ为剪切形变

对炭黑填充胶料，尽管有振幅效应的存在，但按照应变相当的原则，如式(3-4-85)所示的应变量关系，那么从压缩应变得到的有效剪切模量与剪切应变测的剪切模量之间的一致性也很好[21]，见图3-4-68[21]。

$$\gamma = \sqrt{3},\ e \tag{3-4-85}$$

式中 γ——剪切应变；

e——压缩应变。

2. 体积模量(Bulk modulus)

ASTM D 2231提出体积模量又叫静力学压缩模量(Hydrostatic compression modulus)

表 3-4-16 橡胶动态性能标准试验方法参数对比

试验参数 / 标准	试验温度，℃ 推荐温度	试验温度，℃ 容许差	频率，Hz	应力振幅，Pa 或应变振幅	容许差 频率 Hz	容许差 应变振幅或应力振幅	预负荷 平均应力或平均应变	单点试验标准参数 应变类型	温度 ℃	频率 Hz	应变振幅	平均应变
ISO2856—81 DIN53535—82 NFT46—026—73 GB9870—88	−70 −55 −40 −25 −10 0 +23 +27 +40 +55 +70 +85 +100 +125 +150 +175 +200 +225 +250	一般 ±2 转变区 ±0.5	允许数系 A 1;10 B 1;3;10 C 1;2;5;10 D 1;1.5;2;3;5;7;10 $\times 10^n$($n=\pm1,\pm2,\pm3\cdots$)	允许数系 A 1;10 B 1;3;10 C 1;2;5;10 D 1;1.5;2;3;5;7;10 $\times 10^n$($n=\pm1,\pm2\cdots$)	±2%	±5%	大小、方向任意；容许差同振幅规定	正弦剪切应变	70	10	0.06	0
ГОСТ23326—78	−75 −55 −40 −25 −10 0 20 23 27 40 50 70 85 100 125 150 175 200 225 250	一般 ±2 转变区 ±0.5 200℃以上 ±3	$10^{-3}\sim10^{+3}$	—	±2%	±5%	—	—	—	—	—	—
JIS K 6394—76	−75 −55 −40 −25 −10 0 20 50 70 100 125 150 175 200 225 250	±2	0.1; 0.3;13;10; 30;100;300	拉伸或压缩应变 0.1;0.3;1.0;2.5;5.0 剪切应变 0.3;1.0;2.5;5.0;10;20	—	振幅≤1% 容许差±10% 振幅>1% 容许差±5%	拉伸或压缩应变 0 5 10 15 20 剪切应变 0 10 20 30 40 50	正弦拉伸压缩剪切	20	10	1.0	0
BS 903 PA24—76	−55 −40 −25 −10 0 23 55 70 100 125 150 175 200	一般 ±2 转变区 ±0.5	15 30 50 100 150 200	2和10 2.5 1.0 0.25 0.10 0.06	—	—	大小方向任意 容许差同振幅规定	—	—	—	—	—
ASTM D2231—82	−75 −55 −40 −25 −10 0 23 40 55 70 85 100 125 150 175 200 225 250	±2	0.1;1;10;60;100;200	拉伸或压缩应变 0.1;0.3;1.0;2.5;5 剪切应变 0.3;1.0;2.5;10;20	—	—	拉伸或压缩应变 0;5;10;15;20 剪切应变 0;10;20;30;40;50	—	—	—	—	—

它比严格定义的剪切模量或杨氏模量大几个数量级。在理想弹性体，并具有体积不可压缩性的条件下，体积模量可不考虑。但当形状因子大于5，橡胶的体积压缩量已经很显著的情况下，体积模量就必须考虑。

3．橡胶材料的刚性(Stiffness)

工程材料设计时常用刚性表示材料承受形变的能力，振动条件下的刚性由作用力的变化除以位移的变化得到[21]。刚性也有静态和动态两种，静态刚性一般与静态剪切模量成比例，动态刚性与动态剪切模量，试样几何形状、接触面积等量有关。

图 3-4-68 拉伸压缩应变和按式（3-4-85）对应的剪切应变得到的模量关系

○ 拉伸；● 压缩；H为20%形变下测的有效剪切模量；G为40%形变下测的剪切模量

三、动态试验的基础标准

综上所述，各类强迫振荡非共振式试验机可以在较宽的温度范围以较高的精度测定材料的动态性能；而自由振荡或强迫振荡共振式试验机也可在广泛的温度及频率范围内测定动态性能，但精度较低；其中回弹试验仪器最简单，应用也最广泛。从理论上讲如果考虑到测试的全部因素如温度、频率、振幅、试样形状等，各种试验机或试验方法所得的结果应当是可以比较的。为此，国际标准及许多国家都规定了动态试验的一般要求作为各种动态试验方法的基础，也为动态试验结果的比较提出了原则。表3-4-16将这些标准中的主要试验条件及精度要求列出，并作了相互比较。

主要参考文献

〔1〕 Ward, I. M., "Mechanical Properties of Solid Polymers" second edition John Wiley & Sons, LTD., 1983.

〔2〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubbers", Applied Science Publishers LTD., 1979.

〔3〕 约翰. J. 阿克洛尼斯，威廉. J. 马克尼特，沈明琦著，李仲伯等译，《聚合物粘弹性引论》，宇航出版社，1984年。

〔4〕 L. E. 尼尔生著，丁佳鼎译，《高分子和复合材料的力学性能》，轻工业出版社，1981年。

〔5〕 BS 903 PA 15—1982.

〔6〕 DIN 53547—1981.

〔7〕 ISO/DIS 8013.

〔8〕 Ferry, John. D., "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd. ed., John Wiley & Sons, Inc., 1980.

〔9〕 ISO 3384—1986.

〔10〕 ISO 6056—1987.

〔11〕 ISO 6914—1986.

〔12〕 日本ゴム协会编，ゴム试验法，1985年。

〔13〕 BS 903 PA24—1976.

〔14〕 ISO 2856—1981.

〔15〕 JIS K6394—1976.

〔16〕 ASTM D2231—1983.

〔17〕 DIN 53513—1983.

〔18〕 Gill, P. S., Bear J. D., and Leckenby, J. N., Polymer Testing, 4, 181～138 (1984).

[19] Wetton, R. E., Polymer Testing, 4, 117~129(1984).
[20] Dean G. D., Duncan J. C., and Johnson, A. F., Polymer Testing, 4, 225~249(1984).
[21] Gregory, M. J., Polymer Testing, 4, 211~223(1984).

第五章　疲劳性能试验

疲劳性能试验，是一项重要的物理性能试验。它象硫化橡胶磨耗试验一样，有多种试验方法。

硫化橡胶在周期性应力或应变的作用下，其结构和性能的任何变化就叫做疲劳现象。硫化橡胶疲劳现象的主要表现是硬度或弹性模量等逐渐降低。所谓胶料的疲劳寿命，就是在周期性应力或应变作用下，胶料达到断裂所经历的时间。而橡胶制品的使用寿命，是橡胶制品从开始使用到丧失使用功能所经历的时间。轮胎、减震橡胶制品或多种胶带等多种橡胶制品是在动态变形情况下使用的，所以，橡胶的疲劳断裂往往决定着这些制品的使用寿命。因此，为了保证橡胶制品的使用安全性和可靠性，预测橡胶材料的动态疲劳破坏性能，就具有极其重要的意义。近年来，应用断裂力学方法预测和解析材料的疲劳破坏寿命，已广泛地应用于金属领域，正像橡胶的物理试验多由金属的物理试验逐步移植到弹性体领域一样，预料这种方法在弹性体领域内，其应用也会越来越多[1-7]。

橡胶胶料是不均匀体系，在周期应力或应变作用下，机械强度的降低是硫化橡胶破损的主要原因，但破损并不是很快地显示出来，所以，破损时的转数或累计时间是一个很重要的指标，这种性能即疲劳寿命。从本质上看，所谓疲劳，主要是硫化橡胶中潜在缺陷的存在，在微小变形下，会引起缺陷周围应力或应变集中并伴随其伤痕渐进的微量增长，最后达到破坏。如果这个缺陷是结构上的，则物理性能也随之发生变化。影响硫化橡胶疲劳现象的因素是非常复杂的，从宏观角度看首先是原材料、配方和工艺，其次是橡胶制品的形状系数，最后是使用条件，包括使用环境和技术条件。从微观角度看，高聚物分子的流动、二次结构的滑动所产生的永久变形，分子链的取向以及由于应力集中而使高聚物分子链或交联键的断裂等，都可促进潜在缺陷的形成，促使早期疲劳破损。硫化橡胶的疲劳寿命显然与所加周期性应力或应变的大小有关，其关系如图3-5-1所示。当应力增加时，疲劳寿命逐渐降低；如果应力减小，则疲劳寿命增加。疲劳寿命与施加应力或应变、伸长比等的关系曲线很重要，是预测硫化橡胶疲劳寿命的重要手段[1]。

图 3-5-1　疲劳寿命与施加应力的关系

注：横坐标也可用应变、伸长比等代替

橡胶疲劳试验方法如按几个主要国家和我国已采用的试验分类可分为：压缩屈挠试验、屈挠疲劳试验、伸张疲劳试验和回转屈挠疲劳试验，现分述如下。

第一节　压缩屈挠试验

压缩疲劳试验分两大类，一类是定负荷的压缩屈挠试验如GB1687[8]、ASTM D623[9]、

ISO4666/3[10]等，上述三种标准皆采用定负荷压缩疲劳试验机（古德里奇屈挠试验机），只有ASTM D623除采用此机外，还采用费尔顿屈挠试验机(B法)；另一类是定变形的压缩屈挠试验机如ГОСТ 266[11]和GB5602[12]。现分述如下。

一、定负荷压缩屈挠试验

定负荷压缩屈挠试验是对试样加以恒定的预加负荷，在恒温装置中进行多次压缩，测定生热、蠕变、压缩变形和疲劳寿命等性能试验。本试验适于作85IRHD以下的胶料试验。

古德里奇定负荷压缩屈挠试验机早在30年代就开始研制。原型机采用球状试样，方法是将试样夹在两平行板间压缩旋转直到发现破裂为止。近几十年来这种试验机经过不断改进结构，效能更为完善，许多国家标准采用这种试验机。我国标准采用的压缩屈挠试验机，经对原机的改进设计，研制了平衡自动调节装置、压缩疲劳温升自动记录装置和压缩率自动记录装置，从而提高了测试精确度，简化了操作，节省了人力。

（一）定负荷压缩屈挠试验原理、试验负荷校正和有关试验结果表示方法

1．试验原理

定负荷压缩屈挠试验机的原理如图3-5-2所示，试样的中心线到支点的距离是127±0.5mm，重铊的中心线到支点的距离是288±0.5mm。试样在负荷作用下，由上压板带动往复压缩，并由于胶料的内阻而生热，其温升可用温度自动记录仪记录。除此以外，压缩屈挠试验还可测试试样在负荷下的动压缩变形和压缩破裂性能。

图 3-5-2 定负荷压缩疲劳试验机原理图（单位：mm）

1—试样；2—惰性杠杆；3—杠杆支点；4—惰性平衡铊；5—负荷重铊；6—杠杆平衡调整装置

试样所受压缩负荷，可根据杠杆原理按式(3-5-1)计算：

$$W = G \cdot \frac{L}{L_1} \qquad (3\text{-}5\text{-}1)$$

式中 W——试样所受压缩力，N(kgf)；

L——杠杆支撑刀口到挂负荷铊刀口间的距离，cm；

L_1——杠杆支撑刀口到试样中心线间的距离，cm；

G——负荷重铊所施的力，N (kgf)。

试样单位面积所受压缩力按式(3-5-2)计算：

$$P = W/S \qquad (3\text{-}5\text{-}2)$$

式中 P——试样单位面积的压缩力，MPa (kgf/cm²)；

S——试样断面积，cm²。

2．试验负荷校正

按照ISO 4666/1[13]规定，可按下列配方和硫化条件制备试样，进行定负荷压缩屈挠试验机的试验条件校正。胶料在150℃硫化50±1分钟，硫化后的试样在4.45mm冲程和预应力为1.00MPa(10.2kgf/cm²)条件下进行试验，温升为27±1℃。

标准配方		标准配方	
原材料	配比份数	原材料	配比份数
丁苯橡胶1500	100	硬 脂 酸	1
氧 化 锌	5	促进剂TMTD	3
炭黑(N-330)	45		

3. 有关试验结果表示方法

以GB 1687[8]为准，凡上述标准中已提到的试验结果表示方法这里不重复。

（1）蠕变　蠕变以百分数表示：

$$F_t = h_s - h_t / h_0 \tag{3-5-3}$$

式中　F_t——蠕变，%；

h_s——开机后6秒时试样的高度，mm；

h_t——t时间后试样高度，mm；

h_0——试样原高（必须保持在高度公差±0.2mm范围内），mm。

（2）疲劳寿命　试样达到破坏或断裂时的转数，破坏或断裂情况应加以说明。

（二）影响因素

图 3-5-3　压力与生热的关系

1—天然橡胶基本配方；2—轮胎缓冲胶；3—天然橡胶（含槽法炭黑25份）；4—丁苯橡胶（含槽法炭黑50份）；5—天然橡胶（含槽法炭黑45份）；6—天然橡胶（含槽法炭黑65份）；7—氯丁橡胶（含槽法炭黑45份）

1kgf/cm²=0.0980665MPa

1. 压缩负荷

在冲程固定的条件下，试样的生热随压力的增加而增加。天然橡胶基本配方和低填充胶料的生热与负荷成直线关系，如图3-5-3所示，炭黑含量在25份以下属于这种情况。其它胶料的生热和负荷成曲线关系。氯丁橡胶的生热受负荷的影响很大，这是由于氯丁橡胶的内粘度大而填料多，使胶料的内摩擦加剧造成的。

2. 冲程

冲程和温升的关系，按照定变形与定负荷分别以式（3-5-4）和式（3-5-5）表示。

定变形试验　$\Delta T \propto \eta/\lambda$　（3-5-4）

定负荷试验　$\Delta T \propto \eta \cdot X^2/\lambda$　（3-5-5）

式中 ΔT——温升；

η——动态粘度；

X——冲程；

λ——热损失（不包括热辐射）。

在试验过程中由于负荷恒定，所以，冲程对温升的影响较大，见式(3-5-5)。当冲程增加时，试样的变形增大，橡胶分子间及填充剂粒子之间内摩擦加剧，于是温升逐渐增高，参考图3-5-4。在一般情况下，冲程愈大（不超过10.16mm），动压缩率愈小，参看图3-5-5和图3-5-6。

如图3-5-5所示，丁苯橡胶/天然橡胶胎面胶、顺丁橡胶/天然橡胶胎面胶和天然橡胶胎面胶对比，冲程小于6.35mm时，终动压缩率随着冲程增大而减小。而当冲程大于6.35mm

图 3-5-4 冲程对温升的影响

1—轮胎缓冲胶；2—天然橡胶基本配方；3—含槽黑25份的天然橡胶；4—含槽黑45份的天然橡胶；5—含槽黑65份的天然橡胶

图 3-5-5 冲程与动压缩变形的关系

1—天然橡胶胎面胶；2—天然橡胶胎体胶；3—顺丁橡胶50/天然橡胶50胎面胶；4—丁苯橡胶70/天然橡胶30胎面胶

图 3-5-6 不同冲程条件下压力与动变形的关系

冲程：1—1.016cm；2—0.889cm；3—0.762cm；4—0.635cm 配方为胎面胶配方

1kgf/cm²=0.0980665MPa

时，丁苯橡胶/天然橡胶和顺丁橡胶/天然橡胶并用的胎面胶料的终动压缩率急剧增大，这是由两种胶料的生热性决定的。胶料温度升高，则硬度下降，变形加大，有的试样甚至达到破

裂。由图3-5-6可以看出，当冲程过大而负荷过低时，初动压缩率呈现负值，这说明试样在往复压缩过程中产生跳动，从而出现了所测得的高度超过原高的假象。所以，在选定冲程条件时，应考虑胶料、填料的种类和用量等因素。

3．频率

试样在同一冲程和负荷条件下，当频率增高时，胶料的生热也相应地增加了，但当频率增高到一定程度以后继续增加时，生热的变化就不显著了，参看表3-5-1。

表 3-5-1 频率对温升的影响

配方 \ 试验条件	温升，℃ 频率，次/min 1530	1840	2170	其它试验条件 冲程 cm	压力 MPa(kgf/cm²)	注
WE-1	48	63	—	0.762	1.03 (10.5)	恒温室温度 45℃
WE-2	66	75	—	0.762	1.03 (10.5)	
WE-3	49	61	—	0.508	1.03 (10.5)	
WE-4	79	98	—	0.508	1.03 (10.5)	
WE-1	—	32	31	0.508	0.89 (9.0)	
WE-3	—	51	54	0.508	0.89 (9.0)	
WE-6	—	81	86	0.508	0.89 (9.0)	

4．不同胶料对温升平衡时间的影响

压缩疲劳屈挠试验的温升是用热电偶在柱状试样底部测定的，这种测定方法最大优点是可以连续测定，并给自动记录温升提供了方便条件。试样的温升在中心部位最高，如果胶料的热传导性和热辐射性基本接近的话，那么在试样底部所测的温度，与其中心点所测的温度应该成比例关系。试样的温升是随时间的增长逐渐达到平衡的，平衡的时间随胶料不同而异。从图3-5-7的各种胶料的温升曲线可以看出，填充剂用量少的胶料达到温升平衡的时间较短，且早期温升曲线的斜率较小；填充剂用量多的温升曲线斜率较大。大部分胶料在15分钟后温度基本达到平衡。温升与胶种、填充剂种类及用量有关。

图 3-5-7 不同胶料的温升曲线

1—天然橡胶基本配方；2—轮胎缓冲胶；3—含槽法炭黑25份的天然橡胶；4—丁苯橡胶（含槽法炭黑30份）；5—含槽法炭黑45份的天然橡胶；6—含槽法炭黑65份的天然橡胶；7—氯丁橡胶（含槽法炭黑45份）

冲程：0.508cm；压力：0.1654MPa (1.687kgf/cm²)

5．多次压缩疲劳破裂试验

当试样的温升达到平衡后继续试验时，出现温度骤然上升，这表示胶料破裂的开始，以后又突然下降，表示胶料已完全破裂，以完全破裂时间表示试验结果。胶料的破裂主要是由于机械的作用造成内部结构的破坏。压缩疲劳破裂试验的主要试验条件是冲程和压缩力。冲程大、压缩力小或冲程小、压缩力大都难于达到预期的效果，故可先选择一定的冲程，然后再提高压缩力，则破裂时间趋于稳定，可提高试验结果的重现性，参看图3-5-8。当然也可先选择一个适当的压缩力，再调整冲程，同样可

橡胶制品的屈挠龟裂发生情况大体可分为两个阶段，第一是初始裂口产生阶段；第二是裂口（包括外伤裂口）向纵深发展阶段。初始裂口往往与臭氧裂口混在一起，很难区别，因为，两种裂口的方向都与外加应力垂直。合成橡胶中；丁苯橡胶耐初始裂口性能非常好，缺点是裂口一旦形成，扩展速度较快；天然橡胶具有良好的耐裂口扩展性能，但耐初始裂口性能不好。

目前国际上屈挠龟裂试验采用两种方法，一种是屈挠裂口（包括初始裂口和裂口扩展试验）如ISO132[14]、ASTM D518[15]、DIN 53522/2[16]和HG4-836[17]；另一种是割口扩展试验如ISO133[18]、ASTM D813[19]、DIN53522/3[20]和HG4-837[21]。但这两种方法试验结果的误差较大，重现性不理想，特别是初始屈挠裂口性能受试验温度、试验环境、胶料种类、配方、混炼工艺、测定工具以及人为因素等影响较大，因此，误差也很大，相对而言割口扩展性能试验的误差较小。

目前，国际标准化组织和几个工业国标准已将屈挠裂口试验方法和割口扩展试验方法列入标准。在这些标准试验方法中所采用的试验机均为德墨西亚屈挠试验机，试样规格除我国以外，其余国家标准的试样规格基本相同，详见图 3-5-10。具体试验条件参照附表 3-5-1。在ISO和ASTM标准中还采用罗斯试验机进行鞋类的屈挠龟裂试验和割口扩展试验如 ASTM D1052[22] 和 ISO4643[23]。

图 3-5-10 各国标准中屈挠龟裂试样的规格尺寸（单位：mm）
A—我国部颁标准；B—英国、美国、联邦德国、苏联和国际标准

一、试验方法

（一）试验机说明

我国部颁标准HG4—836和HG4—837采用德墨西亚屈挠试验机，与国际标准相同。试验机主要部件的示意图见图3-5-11。下夹制器 3 靠偏心轮 4 带动，偏心轮的速度为300±10r/min，上下夹制器最大距离为76±0.5mm，最小距离为19±0.5mm，见图3-5-12。试验步

骤请参考原标准。

图 3-5-11 德墨西亚屈挠试验机主要部件示意图
1—试样；2—上夹制器；3—下夹制器；4—偏心轮

图 3-5-12 夹具间最大、最小距离示意图（单位：mm）

（二）试验结果表示方法

屈挠裂口和割口扩展试验结果表示方法总括起来大体有以下三种：第一达到一定裂口程度时的屈挠次数；第二达到一定屈挠次数时裂口（或割口）发展的程度；第三裂口（或割口）的扩展速率。

1．屈挠裂口试验

进行屈挠裂口试验时，试样裂口程度级别的确定一般采用裂口等级标准或与标准样板对照的方法。标准样板是按不同程度的裂口分成若干级的预先制备好的实物或照片，而裂口分级方法各国标准是不相同的。我国标准HG4-836[17]将裂口分为6级，1级是最轻微的裂口，如“针刺点”不超过10个，6级裂口长度大于3mm。我国裂口分级标准大致与ISO132[14]和BS903/A10[24]、联邦德国标准DIN53522/2[16]和ISO132分级标准相同，共分6级。苏联标准ГОСТ9983[25]裂口标准分A、B、C、D、E共5级，根据胶料伸长时结晶与否又分为两类：第一类适用于伸长时不结晶的胶料；第二类适用于伸长时结晶的胶料。将裂口分成级别表示试验结果的方法给人以较为抽象的概念，且对数据的分析比较造成一定困难，所以，提出了以对数法和图解法处理数据和表示试验结果，现仍为法国标准NFT46-015[26]和苏联标准ГОСТ9983所采用。对数法是以C型裂口作为裂口标准阶段，将确定裂口级别时对应的屈挠次数取对数值，对A型、B型和D型、E型的屈挠次数分别用修正系数加以修正（苏联和法国标准修正系数相同），换算成达到C型裂口的屈挠次数（取对数值），叫作抗屈挠龟裂系数，这样便于不同胶料的耐屈挠性能的对比，减少了一定主观性。图解法也是用A、B、C、D、E五种标准裂口级别用绘图法处理数据，可以得出抗龟裂发生性和抗裂口扩展性两种数据，上述两种方法虽然克服了用裂口级别表示试验结果的抽象性，但是，这种标准裂口级别大多是以天然橡胶试样裂口为依据的，而目前新型胶种这样多，耐屈挠龟裂性能差别很大，因此苏联标准中采用伸长时结晶与不结晶橡胶分别有裂口等级标准。曾有人提出以测定试样的弯曲模量作为衡量裂口程度的方法，但这种方法应用起来问题较多，故在各国标准中尚未采用。因此，对屈挠龟裂试验结果的表示方法进行研究工作是非常必要的。

2．屈挠割口扩展试验

屈挠割口扩展试验根据ISO133[18]以割口由L（割口长度）到$(L+2)$mm、由$(L+2)$到$(L+6)$mm以及由$(L+6)$到$(L+12)$mm所需转数以千转为单位表示试验结果，英国标准

BS903:PartA11[27]、法国标准NF T46-016[28]、我国部颁标准HG4—837[21]和苏联标准ГОСТ9983[25]皆与此相同。而日本标准JIS K6301[29]和美国材料试验学会标准ASTM D813的[19]试验结果表示方法有三种，除其中一种与上述方法相同外，还有：一是达到一定裂口长度所需转数，二是平均裂口扩展率。

二、影响因素

屈挠龟裂试验的影响因素有以下几方面。

（一）夹具间试样长度

由于试验机下夹制器的往复运动，试样受到弯曲—复原—弯曲作用，当夹具间试样长度大于夹制器间最大距离时，则试样不可能完全伸直，也就是说应变范围小，这时对试样的破坏作用小，因而达到一定裂口程度的屈挠次数要多；当夹制器间试样长度等于夹制器间最大距离时，试样可以恢复到无应变状态，应变可以从零到最大，所以应变范围较大，这时破坏作用最大，即达到一定裂口程度的屈挠次数要少，见表3-5-2。

夹制器间距离与平行度对裂口扩展速率都有影响，所以，试验时要严格掌握夹制器的最大和最小距离以及夹制器间的平行度。

根据资料介绍，夹具间试样长度与试样应变的关系见表3-5-3。由表3-5-3可以看出，只有在夹具间试样长度为76.2mm时应变范围最大，裂口扩展达到8mm长度时屈挠次数最低。采用夹持器间试样长度与夹持器间最大距离相等时，可使试验稳定并可减少试验误差。

表 3-5-2 夹持器间试样长度对屈挠次数的影响

试验胶料 \ 不同夹制器间试样长度和屈挠次数×1000	76.2mm		82.55mm	
	裂口达到8mm时	裂口达到15mm时	裂口达到8mm时	裂口达到15mm时
天然橡胶胎面胶（加槽黑及防老剂）	32.8	>170	2177	>6000
天然橡胶胎面胶（加炉黑及防老剂）	6.0	53.8	1305	>6000
丁苯橡胶胎面胶（加槽黑及防老剂）	7.4	21.5	11.7	40.0
丁苯橡胶胎面胶（加槽黑及防老剂）	4.2	14.7	8.5	25.7

表 3-5-3 夹持器间试样长度对试样表面应变的影响

夹持器间试样长度，mm	76.2	80.38	82.55
试样最小应变，%	0	39.0	57.0
试样最大应变，%	136.0	164.0	153.0
应变范围①，%	136.0	125.0	96.0
裂口达到8mm时屈挠次数×1000	5.65	8.85	24.75

① 屈挠时最大应变值－最小应变值。

（二）硫化程度

试验证明，丁苯橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶/天然橡胶并用的胎面胶在欠硫时都具有耐割口扩展性能，过硫时割口扩展加快。从图3-5-13、图3-5-14和图3-5-15可知，胎面胶在欠硫、最适硫化以及过硫时三组割口扩展性能曲线是不同的，欠硫时割口扩展较慢，随着硫化

程度的加深，割口扩展加速。

图 3-5-13 不同硫化程度对割口扩展性能的影响
100%天然橡胶胎面胶；硫化温度：143℃；硫化时间：1—25min；2—35min；3—45min

图 3-5-14 不同硫化程度对割口扩展性能的影响
30%丁苯橡胶、70%天然橡胶胎面胶；硫化温度：143℃；硫化时间：1—25min；2—35min；3—45min

图 3-5-15 不同硫化程度对割口扩展性能的影响
100%丁苯橡胶胎面胶；硫化温度：143℃；硫化时间：1—25min；2—35min；3—45min

图 3-5-16 不同硫化体系对耐裂口扩展性能的影响
◉—普通硫黄用量；○—低硫黄用量；△—TMTD硫化
试验温度：65.5℃
1 kgf/cm² = 0.098 0665MPa

丁苯橡胶的耐裂口扩展（取对数值）与胶料的300%定伸应力基本成直线关系，即使采用不同硫化体系如一般硫化、低硫硫化和无硫硫化（用秋兰姆硫化）都成直线关系，如图3-5-16所示，裂口扩展（取对数值）依定伸应力的增加而降低。从图3-5-16可以看出，欠硫时300%定伸应力较低，裂口扩展也慢，两种试验结果是一致的，由此可以说明严格掌握屈挠试样的硫化条件是非常重要的。试验温度对耐裂口扩展的影响可参考图3-5-17。

胶料的焦烧性能与装模时胶料在模型中预热时间的长短，对割口扩展性能也有影响。如图3-5-18所示，从割口扩展-时间曲线可以看出，比较短的预热时间会使割口扩展减慢；预热时间在8～10分钟之间，割口扩展增加很快。由此可以说明胶料的表面预硫化，也就是装模操作时间长短对割口扩展速率是有一定影响的。

（三）试验温度

试验证明，丁基橡胶、天然橡胶、氯丁橡胶（通用型）、丁苯橡胶和丁腈橡胶的裂口扩

图 3-5-17 耐裂口扩展与定伸应力及试验温度的关系

1—65.6℃；2—27℃

1kgf/cm²=0.098 0665MPa

图 3-5-18 预热时间对割口扩展的影响

注：图中每个点为5个试验结果的平均数

展速率随温度升高而增加。丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶（通用型）对温度尤为敏感。丁基橡胶的耐割口扩展性能受温度影响较小，当温度从40℃升到60℃时耐割口扩展速率增加，但是达到100℃时反而减慢。从图3-5-19可以看出天然橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶的割口扩

图 3-5-19 各种橡胶不同温度的裂口扩展性能

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；3—丁腈橡胶，4—氯丁橡胶（通用型）；5—丁基橡胶

2中80℃，割口达到25mm时小于1 h；100℃，割口达到25mm时小于15min

展-时间曲线与氯丁橡胶（通用型）的曲线的曲率恰好是相反的。丁苯橡胶胎面胶的屈挠龟裂性能参见图3-5-20，从曲线可以说明，丁苯橡胶胎面胶的屈挠裂口性能和割口扩展性能一样，都随着温度升高而降低，在20～80℃之间时，温度系数为1.3/10℃。

图 3-5-20 不同温度对丁苯橡胶胎面胶耐屈挠龟裂性能的影响

1—初始裂口；2—割口到断裂；3—初始裂口到断裂；4—总的断裂时间

（四）割口

最初研究割口扩展试验的割口方法时，曾用臭氧使胶料先产生初始裂口，然后经过屈挠疲劳测定割口扩展，这种方法的重现性不好，没有被广泛采用。以后用针、枪状割口刀和刀片进行割口的研究，才逐渐形成目前所采用的割口刀，割口刀的规格参见HG4—837。

割口深度有两种情况，一种是割透，一种是割一定深度，两种方法的试验结果如图3-5-21所示。从图中曲线可以看出，两种胎面胶割口深度虽然不同，然而试验结果却非常接近。割透口法容易掌握，并可提高试验重现性，我国标准和ISO133都采用割透口方法。

采用割透口的办法，割口长度对试验结果有明显影响。图3-5-22中的曲线表明割口越长

图 3-5-21 不同割口方法对割口扩展的影响

1—割透口；2—割不定深；3—割透口；4—不定深（1、2、），（3、4）分别为两种胎面胶

图 3-5-22 不同割口长度的影响

1—割口长 1 mm；2—割口长 2 mm；3—割口长3mm；最大夹距：90±0.5mm；最小夹距：30±0.5mm

裂口扩展越快，裂口增长到一定长度后扩展逐渐缓慢。1mm长的割口扩展缓慢，且割口刀的规格尺寸在制造时不易掌握。

（五）臭氧和氧

1. 臭氧

由于空气中臭氧的作用，在橡胶制品表面上常发生微细的裂口。臭氧龟裂和屈挠龟裂很

难截然分开，因为，这两种裂口方向都与应力方向垂直，所以，曾有人误认为屈挠龟裂的初始裂口是臭氧氧化的结果，实际上臭氧龟裂或屈挠龟裂的原因是不相同的。胶料中加入臭氧防老剂和防臭氧石蜡后，可以减轻臭氧老化作用，加入抗疲劳防老剂可以减轻机械疲劳作用。

一般在机械疲劳作用下，臭氧有促进龟裂发生的作用，因此，为了获得纯粹机械疲劳的作用，必须限制臭氧的干扰。最简单的办法是在试验机上安装隔离罩，还应注意在试验过程中防止静电火花发生臭氧的可能性。

2. 氧

许多研究工作证明，氧气对于屈挠裂口和割口扩展有一定的促进作用。表3-5-4为丁苯橡胶胎面胶在德墨西亚试验机上的试验结果，试验是在低氧含量的空气中进行的，试验结果以低氧含量的空气中的抗裂口性能与正常空气中的抗裂口性能之比，以增加百分率表示。由表3-5-4数据可知，在氧含量（体积比）低到0.05%的空气中除割口扩展一项外，其它三项疲劳寿命都因氧含量减少而增加50%以上，由此可以说明氧气对屈挠裂口和割口扩展有一定的促进作用。

表 3-5-4 氧气对屈挠裂口和割口扩展的影响①

空气中氧含量体积，%	割口至破裂	从试验开始到初始裂口	由初始裂口到破裂	从试验开始到破裂
0.37	0	0	0	0
0.21	30	39	48	45
0.05	27	70	57	60

① 表中数据为增加百分率。

在汽车行驶过程中，轮胎胎面胶因多次屈挠而生热，另外胎体发生的热也向胎面部位传

导。因此，轮胎胎面胶表面是相当高的。温度的升高可促进氧化过程的加速，这样促进了胎面胶的屈挠裂口和割口扩展的进程。曾用天然橡胶和30份丁苯橡胶/70份天然橡胶的胎面胶在100℃下进行不同时间老化，老化后的试样在德墨西亚屈挠试验机上进行割口扩展试验，试验结果见图3-5-23。从图中曲线可以看出，两种胎面胶未老化试样的割口扩展速率非常接近，老化12小时还比较接近，由24小时开始30份丁苯橡胶的胎面胶的割口扩展显著加快，老化72小时7500转和96小时4500转试样基本断裂，因此说，丁苯橡胶胎面胶老化后的耐割口扩展性能是不好的。

三、其它试验方法

在屈挠龟裂试验方法中除了上述方法外，还有采用ROSS疲劳试验机的如ASTM D1052[30]、ISO4643[23]和BS5131/2.1[31]，采用TEXUS疲劳试验机的如ASTM D3629[32]，采用杜邦疲劳试验机的如ASTM D430方法C[33]，以采用ROSS疲劳试验机的比较广泛。ROSS试验机根据其结构特点较适于鞋类胶料的疲劳试验，特别适于鞋底胶料的试验，可以作屈挠裂口或割口扩展试验。

第三节　回转屈挠疲劳试验

本节谈到的回转屈挠疲劳试验已经不是原版书中的扭转疲劳生热试验。原扭转疲劳生热试验的试验条件太苛刻，适于作硫化橡胶的熔融试验，还可作帘线的疲劳试验，各国标准包括国际标准几乎没有选用这种试验方法的，我国应用这种试验方法已经不多。第一节谈到的压缩屈挠试验虽已列入国际标准和我国标准，但这种试验毕竟是比较古老了，而且又过于简单。压缩屈挠试验属单向坐标轴施力，现在疲劳试验有的已发展为两向坐标轴施力范畴了，如Roberts试验机[36]。回转屈挠疲劳试验机就属于两向坐标轴施力的疲劳试验机，这种疲劳试验机的原型机是Jr·Joe疲劳试验机，原已列入ASTM D623[9]，现在ASTM D623已经撤消这种试验方法，仅保留古德里奇和费尔斯顿压缩屈挠试验方法。回转屈挠疲劳试验机是在Jr·Joe试验机的基础上改进设计定型的，这种试验方法已列入DIN53533/2[37]，并为ISO 4666/2[35]所采用。这种疲劳试验机有两个优点：其一是两向坐标轴施力，就是圆柱状试样不仅在轴向受力，而且还受到与轴向垂直的作用力，这种受力方法是古德里奇压缩屈挠试验机所没有的，更接近某些橡胶制品在使用中的受力情况；其二，这种疲劳试验机不仅能进行定应力屈挠试验，还能进行定变形屈挠试验，这是古德里奇压缩屈挠试验机所不及的，因为该种试验机只能做定应力屈挠试验。

一、试验机结构

回转屈挠疲劳试验机的结构原理见图3-5-24，由图可以看出圆柱状试样夹在两个夹制板之间，好象是一个摩擦联轴器，随两轴自由旋转以传递动力。右边夹制板可轴向移动以压缩试样到一定高度（定变形时），或者使用弹簧施力以达到定负荷，并可在试验前调整，也可在试验进行中间调整。夹制板必须保持一定的摩擦力以防止试验过程中试样脱落。左边夹制板上与电动机或变速器相连，转数一般为1500r/min，通过试样带动右边夹制板旋转。右夹制板与活动滑板相连，通过活动滑板可对试样施以与轴向垂直的变形，这种变形既可以是定变形的，也可以是定负荷的，试样随着回转向量则产生一定频率的正弦剪切变形。

试样的变形和加负荷是可调的，可用百分表、位移传感器和测力器测量，试验机备有重

铊也可用以对试样加负荷。

图 3-5-24 回转屈挠疲劳试验机原理图

1—固定轴承；2—夹制板；3—与轴向垂直的负荷；4—差动变压器；5—力传感器；6—可调轴承支架；7—百分表；8—电动机；9—试样

二、试 验 条 件

按照ISO4666/2[35]的规定，回转屈挠疲劳试验采用两种直径与高相等的柱状试样，一种是20±0.2mm，一种是38±0.4mm，建议尽量采用20±0.2mm的试样，因为这种试样规格尺寸较小，硫化程度较为均一。按照研究者的意见[34]。试样也可使用两种胶料，即在试样的高度中心可以夹上2mm厚的被试胶料，也可夹上帘布或线绳，以测定胶与胶、胶与帘线间的粘附疲劳性能。试验机的左侧夹制板与电动机相连，转动频率为14.6±0.1Hz（876r/min）或25.0±0.2Hz（1500r/min）。当测定试样温升时，为了使测定准确，应在钢质夹制板上加一个塑料或其它材料的热绝缘盖，其热导率应不高于0.28W/(m·K)，热绝缘盖的厚度为10.0±0.2mm，面向试样的一方应有凹槽，以防试验过程中试样产生滑移，当使用大规格试样或试验耐疲劳性能时则不使用热绝缘盖。

当测定温升时可依照表3-5-5中定变形或定应力选择试验条件，推荐采用正常栏下的试验条件，当采用上项试验条件温升较低时，则可选用增调栏下的试验条件，一般试验在运转20±0.5分钟后温度可达到平衡，即可测定温升。

当仅以一种试验条件测定疲劳寿命时，或者为了画疲劳寿命曲线而进行探索性试验以确定试验条件时，可选用表3-5-6中的正常栏下的试验条件，如发现试验周期过短，则可选用减调栏下的试验条件。

表 3-5-5 测定温升时的试验条件

试验条件	试样规格 mm	正常		增调	
		轴向	与轴垂直方向	轴向	与轴垂直方向
定应力和转动应力振幅	20×20	300±2N	30±0.2N	500±2N	40±0.2N
	38×38	1000±5N	100±0.5N	1400±5N	200±1N
定变形和转动应变振幅	20×20	6±0.02mm	2.8±0.02mm	—	—
	38×38	10±0.04mm	3.0±0.04mm	—	—

表 3-5-6 测定耐疲劳破坏时的试验条件①

试验条件	试样规格 mm	正常		减调	
		轴向	与轴垂直方向	轴向	与轴垂直方向
定应力和转动应力振幅	20×20	500±2N	80±0.2N	500±2N	50±0.2N
	38×38	1700±5N	270±2N	1700±5N	150±1N
定应变和转动应变振幅	20×20	6±0.02mm	6.5±0.02mm	6±0.02mm	3.5±0.02mm
	38×38	10±0.04mm	10±0.04mm	10±0.04mm	5.0±0.04mm

三、试验步骤

首先应调整两个夹制板中心同轴并夹上试样，沿轴向压缩试样10%（达到试样原高的90%），开动试验机校对试样安放位置，如发现试样运转未取中，则应重新安装。按照预先选定的试验条件，先进行轴向定变形或定应力条件的调整，后进行与轴向垂直方向试验条件的调整，两项调整应在10秒内完毕，然后，开动试验机正式进行试验。

四、试验结果表示方法

（一）温升

测定试样中心位置的温度与环境温度的差值。

（二）耐疲劳破坏

1. 疲劳寿命

即在周期负荷作用下试样达到破坏时的转数，可以达到破坏的时间（s）乘以试验机的频率。

2. 疲劳寿命曲线

胶料的耐疲劳破坏性能最好用曲线图表示，以疲劳寿命数值N（达到破坏时的转数）的对数作横坐标，以负荷振幅作纵坐标画出疲劳寿命曲线如图3-5-25，该图是用20×20mm的试样在预定周期变形下的试验结果。从图3-5-25看出，当图中的周期应变振幅或周期应力振幅数值曲线与$\lg N$轴平行时，即称之为极限疲劳变形ν_∞或极限疲劳应力τ_∞。如果需要，也可以疲劳寿命N对周期应变振幅作图，以计算在一定疲劳寿命下的疲劳变形或疲劳应力。自然，在这种情况下就没有必要将试验作到疲劳寿命接近无限大时的周期应变振幅或周期应力振幅了。

图 3-5-25 定周期变形下疲劳寿命曲线

柱状试样：高20mm
直径20mm

当选用表3-5-6中的有关周期负荷振幅及标准规格的试样时，则周期应变振幅和周期应力振幅可用式（3-5-6）计算：

$$v=S/h=S/(h_0-h_v) \tag{3-5-6}$$

式中 v——周期应变振幅，mm；

S——与轴向垂直的变形，mm；

h_0——试样原高，mm(20或38)；

h_v——静压缩，mm。

$$\tau=Q/A \tag{3-5-7}$$

式中 τ——周期应力振幅，MPa(kgf/cm²)；

Q——与轴向垂直所施的力，N(kgf)；

A——试样的断面积，mm²。

采用上述方法计算时注意应将试样规格严格控制在允许误差范围之内。也可以Q和S直接画出疲劳寿命曲线。

五、影响因素

图3-5-26是低滞后性胶料试样上所加轴向力和与轴向呈垂直的力，以及相应地试样破坏情况的示意图。由图中可以看出，从对试样施加预应变开始，直到在较高的与轴向垂直变形作用下达到破坏的全过程。

由图3-5-26的左坐标中可以看出，当对试样施加迅速轴向变形时相应地也会产生较高的轴向应力，在加上与轴向垂直的变形并继续运转时轴向力少有增加，随后即产生松弛现象，在试样破坏之前，轴向力几乎降低了一半。当施加与轴向垂直的变形时，也相应增加与轴向垂直的应力，这个应力随应力的松弛而降低，随胶料交联的增加，试样的硬性增加，又开始回升到初始数值。试验继续进行，试样的中心逐渐破坏，这时与轴向垂直的应力又继续下降。当试样内部产生较重的海绵状或内部撕裂时，从试样外表是很难看出的，而从与轴垂直

图 3-5-26 试样受轴向力和与轴向垂直力的关系曲线

试样20×20mm

1—未破坏；2—海绵状；3—严重海绵状；4—全裂

低滞后性能配方：天然橡胶100，氧化锌5，硬脂酸2.0，油5.0，防老剂D1.0，对苯二胺衍化物1.5，促进剂CZ0.8，半补强炉黑（SRF）50，硫黄2.2。160℃硫化20min

1kgf=9.80665N

的应力的不稳定状态却可以明显看出。

（一）温升

1．振幅

低升热配方设计的难点是胶料的硬度，究竟采用恒负荷振幅还是恒变形振幅进行测定温升，应根据橡胶制品的使用条件来决定，如果振幅类别选择不当，往往会得到相反的结果。

图3-5-27是温升与硬度的关系曲线，图中采用两种不同类型的振幅，不同硬度的胶料是按表3-5-7配方制备的。从图中可以看出，当试样以恒应力振幅测定的温升曲线，正好与用恒变形振幅测定的温升曲线相反。用恒变形振幅测定试样中心部位的温度高于环境温度的数值，是随胶料硬度增加而增加的。而用恒应力振幅测定的温升，却随胶料硬度增加而减少。这是由于采用恒应力振幅时，硬度高的试样比硬度低的试样变形小，因而温升也低。

图 3-5-27 温升与硬度关系曲线

试样20×20mm

变形振幅tanδ=0.2

应力振幅30N(3kgf)

1—定应变；2—定应力

2．粘弹性能和试样规格

胶料的生热不论从理论上还是从实验上，都是严格依赖于粘弹性能的，现以共振式动态测定仪在100℃和100Hz大变形条件下所测定的粘弹性能作对比，由该仪器所测定的弹性以贮存模量E'表示，粘性决定能量的吸收和生热，以损耗模量E''表示。当采用恒变形振幅进行试验时，损耗模量E''是决定生热的因素；当采用恒应力振幅时，决定因素是损耗柔量

表 3-5-7 天然橡胶和天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的炭黑变量

配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
天然橡胶	100	100	100	100	100	50	50	50	50	50
顺丁橡胶	—	—	—	—	—	50	50	50	50	50
炭黑 SRF	50	—	—	—	—	50	—	—	—	—
FEF	—	50	—	—	—	—	50	—	—	—
CRF	—	—	50	—	—	—	—	50	—	—
HAF	—	—	—	50	—	—	—	—	50	—
ISAF	—	—	—	—	50	—	—	—	—	50
性能，硬度(邵尔A)	53	57	58	63	63	59	64	63	64	68
E', 24℃, MPa	4.8	5.2	5.7	6.2	6.1	5.6	7.2	6.7	7.0	7.6
E', 100℃, MPa	4.8	5.1	5.4	5.8	5.6	5.9	7.4	6.4	6.9	7.4
E'', 24℃, MPa	0.53	0.57	0.75	0.92	0.93	0.50	0.64	0.85	0.87	0.94
E'', 100℃, MPa	0.34	0.36	0.50	0.57	0.59	0.39	0.46	0.67	0.63	0.70

注：其它配合剂和硫化条件见图3-5-26图下附注。

$C''=E''/|E^*|^2$，这里E^*是复合模量。

在恒变形振幅进行试验时，不论试样规格大小，生热都直接与损耗模量成比例，见图3-5-28。用最小二乘法求出温升的回归方程如下：

$\Delta t=4.76E''+35.1$，适于20×20mm柱状试样 (3-5-7)

$\Delta t=4.05E''+14.6$，适于10×10mm柱状试样 (3-5-8)

由图3-5-28和式（3-5-7）、(3-5-8）可以看出，10×10mm柱状试样虽然在ISO4666/2中未采用，从试样规格对温升影响的角度看，规格大的试样温升也高，这是可以肯定的规律性，由此也可以看到采用同规格试样，以相同试验条件进行试验才有可比性。

图 3-5-28 不同规格试样温升与损耗模量的关系

1—20×20mm不用绝缘盖；2—10×10mm用绝缘盖
变形振幅tgδ=0.2
1kgf/cm²=0.0980665MPa

3．环境温度

由表3-5-7可知100℃下的粘弹性能和24℃下的粘弹性能是不同的，尤以损耗模量差别较大。由图3-5-29也可看出，环境温度低的比环境温度高的温升也高。100℃下损耗模量低，所以比24℃下的温升也低。

4．试验时间和测量部位

定负荷压缩屈挠试验的温升测定部位是试样的底部，而ISO4666/2规定温升测定部位是中心部，图3-5-30是两种不同部位测量结果的对比，采用两种胶料即表3-5-7中的1号和10号胶料，由图可以看出，同一胶料中心部位的温升比底部温升高，而10号胶料又比1号胶料温升高，这主要决定于两者的粘弹性能，参见表3-5-7。图3-5-31是按表3-5-7中的10种胶料试样以两种测温部位，都在15分钟测定温升与损耗模量画的关系曲线，由图可看出，不同部位

图 3-5-29 试验温度对温升的影响
试样：20×20mm，测定试样中央温度；1—24℃；
2—100℃
定变形振幅：tanδ=0.2

图 3-5-30 试验时间和测量部位对温升的影响
1—试样中央；2—夹钳板与试样接触部分
——天然橡胶/顺丁橡胶50/50炭黑胶料；——天然橡胶
100炭黑胶料试样：20×20mm

所测温升的规律与图3-5-30相同，而在中心部位所测定的温升，具有较大的区分能力，这是采用中心部位测温的重要依据。

图 3-5-31 从不同部分测温看温升与损耗模量的关系
试样：20×20mm
胶料与图3-5-30同
1kgf/cm²=0.0980665MPa

5. 测温方法和与轴向垂直的力

一般用炭黑作补强剂的胶料，热导率相差比较小，对试验结果影响不大。而热导率对底部测温的影响却与实际使用时的测温结果相反，当两种试样具有相同的滞后性能时，具有较高热导率的试样其内部温度达到危险点时的温度并不高，而采用底部测温时，温升却较高，这是由于热在此处传导比较迅速的缘故。

如以连续测定试样表面温度指示试样的破坏，自然是表明疲劳试验的终点的好方法。但事实证明并不是那样，参见图3-5-32和图3-5-33，该图是表3-5-7中1号配方胶料所制规格为20×20mm试样在一定试验条件下达到破坏的试验结果。试样表面温度用红外线温度计测量，底部测温采用装在绝热垫片上的热电偶，与轴向垂直力用记录仪记录。在不同试验时间将试样沿轴向切开，观察试样内部变化情况。由图3-5-32和图3-5-33可以看出，低滞后性能胶料试样底部测温是当试样内部发生较多的气孔和内部裂口时才开始降低的，而高滞后性能胶料试样的底部所测温度，仅当试样中心发生大裂口时才开始下降。

而用表面测温法两种试样都是平滑曲线，不发生骤降的现象，所以，采用表面连续测温

图 3-5-32 温升、轴向垂直力与疲劳时间的关系
1—夹制面测温；2—表面测温；3—轴向垂直力
①—未破坏；②—海绵状；③—严重海绵状；④—全裂
天然橡胶炭黑配方
试样20×20mm
1kgf=9.80665N

图 3-5-33 温升、轴向垂直力与疲劳时间的关系
1—夹制面测温；2—表面测温；3—轴向垂直力
配方：天然橡胶/顺丁橡胶50/50，炭黑配方
试样20×20mm
1kgf=9.80665N

法并不能对测定试样内部破坏有任何帮助。为什么要对表面测温法进行研究呢?因为当用两种胶料制作试样时，不可能单独测定某一胶料的生热性。正如轮胎这样的多种胶料的复杂制品的使用测温一样，只能测定其表面温度，而不宜测定其内部温度，这个问题下边还要谈。

（二）疲劳试验

1．蠕变

试样破坏之前，由于所施应力和蠕变的原因，先改变试样的结构和形状，制品外形的变化是橡胶制品使用中的重要问题，可利用回转屈挠疲劳试验测量胶料的蠕变性能，加以预测。

图 3-5-34 温升、蠕变与疲劳时间的关系
1—轴向垂直蠕变；2—试样中央温升

蠕变试验可采用20×20mm规格试样，在恒应力振幅条件下，分别在23℃和100℃温度下回转15分钟。进行高温试验时，试样先在100℃恒温箱中预热30分钟，装好试样后30秒内加完预负荷，达到满标负荷后5秒内测完最初变形。试验过程中用传感器连续测量变形，并用记录仪记录。试样中心温度在停机后取下试样进行测量。图3-5-34是蠕变和中心温度对试验时间的关系曲线。

2．破坏试验

采用应变振幅或应力振幅对达到破坏的屈挠时间作图，试样规格为20×20mm，胶料采用

表3-5-7中1～5号配方，见图3-5-35和图3-5-36。由两图可以看出，采用恒应变振幅，1～5号配方在图3-5-35中的顺序正好与恒应力作图的顺序基本相反，再次说明选择试验条件的重要性。

图 3-5-35 恒定应力下轴向垂直力与疲劳破坏时间的关系曲线
试样：20×20mm
胶料：天然橡胶炭黑配方（50份）
1—SRF；2—FEF；3—CRF；4—HAF；5—ISAF
1kgf=9.80665N

图 3-5-36 恒定应变下轴向垂直变形与疲劳破坏时间的关系曲线
试样：20×20mm
胶料：与图3-5-35同

第四节 伸张疲劳试验

伸张疲劳试验我国已有国家标准GB1688[38]，国际标准组织和美国材料试验协会分别在1984年和1985年公布了伸张疲劳试验标准，标准号分别是：ISO6943[39]和ASTM D4482[40]。疲劳试验方法较多，试验误差较大是这种试验的缺点。在选择疲劳试验时首先考虑的是橡胶制品的实际使用条件，其次对本章谈到的几种疲劳试验的特点也应加以了解。多次屈挠疲劳试验和压缩屈挠试验是在应力和温度同时作用下，试样达到破坏的。屈挠龟裂试验是在弯曲伸张条件下，测定龟裂的发生和龟裂增长速度的，但受试验员主观因素影响较大，虽几经改进减少了主观因素影响，而屈挠裂口试验中主观因素仍是误差大的主要原因。与屈挠龟裂试验相比，伸张疲劳试验结果受试验员主观因素影响较小，而且可以自动记录，减少了试验误差。

按照疲劳破坏发生和发展的理论，橡胶制品或试样在疲劳过程中，硫化橡胶内部先产生疵点，疵点处应力相对集中，由于应力过分集中遂产生撕裂，以后撕裂逐渐扩大，最后达到断裂。在研究硫化橡胶动撕裂性能时，多不采用各类标准上的试样，而采用裤形撕裂试样[42]，因为这种试样在几种撕裂试样对比中，标准差最小，适于作动态试验。为了研究裂口扩展速度，有时也采用条状试样，在试样边缘上割一定长度的口，在动态下测定裂口扩展速度。

伸张疲劳试验应在定应变、定应力或定应变能密度下进行试验才有可比性。定应变方法在各种标准中多采用此法，是最容易做到的，但也存在问题，问题在于试样在试验过程中产

生相对永久变形，而产生相对永久变形后，则达不到定应变的试验条件。在定应力或定应变能密度下进行疲劳试验，用现有的试验机则难于实现。为什么要在定应变能密度条件下进行试验？主要是可以减少因胶料定伸应力不同所造成的影响。最近 J. Peter等[12]研制了一种定应变能输入的疲劳试验机，这种疲劳试验机采用裤形试样，能作静撕裂试验、循环疲劳试验、裂口扩展试验以及耐疲劳试验。自然这种疲劳试验机还要经过试用、改进、定型才能逐步推广。

上述标准中所使用的疲劳试验机，多采用德墨西亚疲劳试验机或其它改进型试验机，所以，对疲劳试验机的结构说明则从简。而有关伸张疲劳的定义和试验原理可参考有关标准。以下仅对试验条件、试验结果表示方法和试验因素影响分别加以叙述。

一、试 验 条 件

上述三种标准在试验条件选择上各有相同之处，也有不同的地方，最突出的一点是试验疲劳过程每周都使试样松驰到零应变，这是共同的。按照GB1688[38]中的规定，该方法适用于应力-应变性能相当稳定或至少在周期变形后较稳定的橡胶，不符合这种条件的试样也不能选用，例如按ISO6943[39]规定在疲劳过程中试样的相对永久变形超过10%时应停止试验，因为与定应变的试验条件相差过大，定会造成较高的试验误差。

三种标准中有关试验条件和测定项目列于表 3-5-8。ISO6943[39] 有两种哑铃形试样供选择，其试验部分宽度分别为6mm（Ⅰ型）和4mm（Ⅱ型）。Ⅰ型试样标线距为25mm，Ⅱ型试样标线距为20mm。试样厚度为1.5±0.2mm，也可选用厚度为2.0±0.2mm的试样。该标准中还选用外径为52.6mm、内径为44.6mm的环状试样，试样的径向宽度为4±0.2mm，试样厚度为1.5±0.2mm和2.0±0.2mm，当径向宽度为2±0.2mm时，也可选用试样厚度为3.0±0.2mm。不论采用哑铃状试样或者环状试样，只要试样裁取正常，从理论上讲两者可得到相同的试验结果。但是，当胶料内存在疵点，在一定范围内对试样的形状相当敏感时，会出现哑铃状试样的疲劳寿命比环状试样长，因为哑铃状试样试验部分的体积比环状试样小。采用环状试样安装试样比较容易，而且在疲劳过程中受力均匀，应力-应变性能和永久变形可以自动测定。在ASTM D4482中，只采用BS903/A2[43]E型哑铃形试样。

表 3-5-8 三种标准伸张疲劳试验条件对比

试验条件和测试项目 / 标准编号	频率 r/min	应变	试样	测试项目
GB 1688	250、300 500±20	50～1125% 一般用100%	哑铃形	疲劳寿命、疲劳系数
ISO 6943	60～600	50～125%	哑铃形 和环形	疲劳寿命、永久变形、最大应变、最大应力、应变能密度
ASTM D4482	100^{+0}_{-10}	伸长比①1.6～2.4 一般用2.0	哑铃形 BS 903 partA2 type E	疲劳寿命的几何平均数、应变能

① 伸长比$\lambda=L/L_0$，其中L_0为原标距长度；L为伸长度标距长度。

应变值的选取原则上应根据制品的使用条件，必要时可预先作几种应变值的试验，选取

接近于使用条件的应变值，因为，应变值选取不当会得出错误的试验结果。例如一种橡胶制品在反复变形条件下（达到零应变）其疲劳寿命较长，则可在接近疲劳极限条件下进行试验，如疲劳极限条件下寿命可达10^5～10^6转，当减少应变值时则寿命增长很多。所以，试验的苛刻度应根据研究对象而异，如轮胎胎面胶影响花纹沟龟裂可选在于疲劳极限范畴，而影响花纹撕裂应在更高苛刻度条件。在疲劳过程中由于试样产生永久变形，则其未伸张部分会逐渐增加，往往是在刚开始试验时永久变形增加得很快，以后则逐渐减慢。如果永久变形很大，则疲劳寿命会明显增加，从表面上看疲劳寿命是长了，但这是一种假象，所以，观察测定试样的永久变形是非常重要的。我国标准和ISO6943都采用定应变作试验条件. ISO 6943中也可使用伸长比作为试验条件，即应变为75%时与伸长比$\lambda=1.75$相当。在理论研究上最好采用定应变能密度作为试验条件，其单位为$J/m^3(kgf\cdot m/m^3)$，应变能密度即变形的胶料每单位体积贮存的弹性能量。

二、试验结果表示方法

综合上述三种标准，其试验结果表示方法有：疲劳寿命、疲劳系数、变形、最大应变、最大应力以及应变能密度，以下摘要加以说明。

（一）疲劳寿命

我国标准采用中值法表示试验结果，并要求注明最大与最小值。ISO 6943中规定不必等到试样全部断裂，推荐达到2×10^6转后虽有不断裂的试样即停止试验，取中值表示试验结果。而ASTM D4482则取几何平均值：

$$G=\sqrt[n]{N_1\times N_2\times\cdots\times N_n} \tag{3-5-9}$$

式中 G——几何平均值；

N_i——第i个试样的疲劳寿命，转；

n——试样个数。

改用对数：

$$\lg G=\Sigma(\lg N_i/n) \tag{3-5-10}$$

当几何平均数取对数后，可以使分布趋向正态化并可以减少试验误差。以$\lg G$分别与伸长比或与应变能的对数作图时，无论是直观或以最小二乘法处理，所有数据点可呈直线关系。

（二）永久变形

按照ISO6943中规定，测定变形试验可采用两个试样，疲劳一定转数后停机，当采用哑铃试样时调节上下夹具使其中一个试样不受应力作用，1分钟后测量试样标线间未伸张部分的长度，计算永久变形，可用一般测永久变形的计算公式计算。与测量永久变形的同时，也可测量最大应变。

（三）最大应力

按照ISO 6943规定在测定最大应力时，如果是哑铃形试样应先测定试样测量部分的厚度和宽度，然后在接近最大应变时测定应力-应变性能。测定可以采用荷重法或在恒定速率的拉力试验机上进行，以$MPa(kgf/cm^2)$表示试验结果。

（四）应变能密度

按照ISO6943中规定，测定方法类似于最大应力的测定，只是不单独在最大应变下测定应力，而是伸长每增加10～20%时测定相对应力，直至一定伸长为止，然后画出应力-应变

曲线，求出曲线下面积除以试样的体积，即可求得以J/m³(kgf·m/m³) 为单位的应变能密度，并进行疲劳前后的对比。ASTM D4482规定计算应变能可采用辛普森法则：

$$应变能=1/3\Delta x f(x_i)+4f(x_i+\Delta x)+f(x_i+2\Delta x) \quad (3\text{-}5\text{-}11)$$

式中 x_i——测定的应变值；

$f(x_i)$——应变为x_i时的应力值，kPa；

Δx——应变恒定递增值。

计算时伸长比可由1开始，递增值为0.1，实际计算参见表3-5-9。首先根据不同伸长比与应力的测定结果，画出光滑的应力-应变曲线，根据应力应变的对应值计算应变能。

表 3-5-9 用辛普森法则计算应变能举例

伸长比 x_i	应力 $f(x)$ kPa	应变能① kJ/m³	累积应变能 kJ/m³	伸长比 x_i	应力 $f(x)$ kPa	应变能① kJ/m³	累积应变能 kJ/m³
1.0	—	—	—	1.4	814	142	212
1.1	382			1.5	912		
1.2	579	70	70	1.6	1020	182	396
1.3	716			⋮	⋮	⋮	⋮

① 应变能(1.0～1.2)：

$=1/3(0.1)[f(1.0)+4f(1.1)+(1.2)]$

$=1/3(0.1)[0+4(382)+579]=70$

应变能(1.2～1.4)：

$=1/3(0.1)[579+4(716)+814]=142$

累积应变能(1.0～1.4)$=70+142=212$

三、影响因素

影响橡胶制品疲劳性能的因素很多很复杂，归纳起来可分为三类：第一类是原材料和配方，包括橡胶的种类、交联程度和类别、填料和保护剂以及最初疵点的大小；第二类是力学特性，包括制品的形状和尺寸、变形的性质和大小、频率以及疲劳方式；第三类是周围环境因素，包括温度、湿度以及氧和臭氧的影响。现仅就与试验有关的主要影响因素叙述如下。

（一）应力松弛

按照上述三种标准中规定，试样都应松弛到零应变，究竟松弛到或不松弛到零应变有多大影响，从图3-5-37（a）中可以看出，天然橡胶当松弛到零应变时，其裂口增长速度较快；而未松弛到零应变时，裂口增长速度变慢。裂口增长速度的快慢会直接影响到试样的断裂时间。当未松弛到零应变时，由于天然橡胶是结晶性橡胶，当最小应力还相当高时，裂口处的结晶结构会部分保留，延缓了裂口处的应力集中，所以，裂口增长速度变慢。由图3-5-37（b）可以看出，非结晶橡胶如丁苯橡胶在未松弛到零应变下进行试验时，则影响不大。

（二）最大应变

最大应变的影响见图3-5-38，试验胶料用不加填充剂的天然橡胶，在试验室条件进行试验时，最大应变如选用50%时，试验误差会相当高，应变在50%左右疲劳寿命可以有两个数量级的差别，所以，应变选用100%较为合适。

（三）氧和频率

空气中的氧对橡胶制品疲劳过程的影响是非常大的，但其作用机理是不明确的。一般由

图 3-5-37 疲劳时未达到零应变对裂口扩展和疲劳寿命的影响

(a) 天然橡胶裂口扩展；○—○ 未达到零应变；●—● 未松弛到零应变（最小撕裂能与最大撕裂能之比为0.056）；(b) 最小应变与疲劳寿命的关系；●—●天然橡胶；△—△丁苯橡胶(100r/min，室温)

1erg=10^{-7}J

于氧老化而使橡胶胶料定伸应力的变化是显而易见的。由图3-5-38中可以看出，未加防老剂的天然橡胶如在相同最大应变下进行对比，真空中的胶料其疲劳寿命明显延长，这时纯属机械疲劳。当氧存在时，最初阶段机械裂口所需的撕裂能是很低的，从本质上看称之为机械-氧化作用。在空气中进行伸张疲劳试验时，由于试样的裂口处能量高度集中，其作用正象老化试验中提高了试验温度，促进了氧的作用，增加了氧化断链率。而且从图3-5-39中还可以

图 3-5-38 氧对疲劳寿命的影响

配方 未加防老剂的天然橡胶胶料

试验条件 ○—○ 试验室条件；

●—● 真空下[10^{-6}Torr(133.322×10^{-6}Pa)]

图 3-5-39 氧和频率对裂口扩展的影响

配方 未加防老剂的天然橡胶胶料

试验条件 △—△ 试验室条件下，100r/min；

□—□ 试验室条件下，1r/min；

♦ 真空下[10^{-2}～10^{-6}Torr(133.322×$^{-2}$～133.322×10^{-6}Pa)，100r/min

1erg=10^{-7}J

看出一些频率的影响，在真空中主要是机械疲劳裂口，较高和较低频率对不加防老剂的天然橡胶的影响不大。而在空气中100r/min时，由于氧的作用，在低撕裂能条件下裂口增加很快，以后则逐渐减少，在高撕裂条件下已可忽略不计了（与真空条件下试验结果接近）。而低频率下的试验结果却都保持在高撕裂能范围内。

（四）臭氧

臭氧对橡胶的作用与氧不同，只需要很低的能量，不象氧气需要那样高的能量，所以，可以在比机械-氧化裂口很低的应力下产生裂口。研究表明，在臭氧中定负荷作用下试样的裂口增长率是具有时间依赖性的增长率，与臭氧浓度成比例，但与撕裂能无关。图3-5-40是三种不同试验环境中最大应变对天然橡胶硫化胶的伸张疲劳寿命的影响。从图可以看出，在较低的应变下（实际上定伸应力很低），裂口发展较快，伸张疲劳寿命较短；在试验室环境下其疲劳寿命较短，在较高应变下两种条件相合；而在真空条件因不存在氧和臭氧的作用，其疲劳寿命较高。

（五）应变能密度

从表3-5-9可以看出，伸长比、应力、应变能和累积应变能都呈正比关系，随伸长比的增加应变能密度增加。图3-5-41是天然橡胶和丁苯橡胶疲劳寿命与应变能密度的关系曲线，由图可以看出，丁苯橡胶应变能密度的变化对疲劳寿命的影响比天然橡胶小。在恒应变能密度条件下进行伸张疲劳试验，可以消去不同伸长下定伸应力不同的影响。自然这种试验条件在一般疲劳试验机上是不可能做到的。

图 3-5-40 周围大气对疲劳寿命的影响

○—·—○ 真空下；⊙—⊙ 试验室条件下（臭氧浓度约为0.2pphm）；
×—× 臭氧箱(臭氧浓度8pphm)
注：1—滑动未断

图 3-5-41 伸张疲劳寿命与最大应变下的应变能密度的关系曲线

1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；
试验条件 100r/min，试验室条件（室温24℃），松弛到零应变，使用BS903/A_2C型哑铃形试样
$1erg/cm^3=10^{-7}J/cm^3$

（六）温度[44]

由于不同的橡胶种类具有不同的结晶性能和滞后特性，在不同温度下其硫化胶的疲劳寿命相差是很大的，图3-5-42是温度对疲劳寿命的影响。从图中可以看出，由0～100℃天然橡

胶纯胶配方疲劳寿命相差4倍，而丁苯橡胶纯胶的疲劳寿命相差高达1万倍。这是由于两种橡胶的滞后性能不同所致，因为天然橡胶在高应变下产生结晶，滞后性能提高，温度和频率对其影响较小；而丁苯橡胶纯胶不结晶，其滞后性能是由其内粘度决定的，所以变化较大。

对伸张疲劳试验的数据加以试验数值的分布分析是十分必要的，除去这种数据分析之外，还可以采用疲劳寿命的最大值和最小值之差观察试验数据的正确与否，如天然橡胶或异戊橡胶其最大与最小值之间的差值，以不超过2倍为好；而丁苯橡胶或顺丁橡胶以不超过10倍为佳，当差值超过上述数值时说明试验有问题，应该检查原因。当然这种方法不是一种正规方法，但简便快速。根据以上说明，可以认为丁苯橡胶或顺丁橡胶在进行伸张疲劳试验时，试样可采用12个。在一定条件下混炼胶的各向异性或内应力，对裂口增长或疲劳试验比其它物理性能所造成误差更大，如具有各向异性的胶料试样，在不同方向其定伸应力可以有20%的误差，而耐裂口增长的试验误差，在不同方向其数值可相差1000倍以上。

四、伸张疲劳试验的新进展

在伸张疲劳试验中目前各国标准都采用定应变或伸长比作为主要试验条件，实际上由于胶料永久变形的产生，在试验过程中欲保持定应变实际上是不可能的。自然，在现有疲劳试验机上以定应力或定应变能密度作为试验条件也是不可能的。最近J·Peters等人[42]应用现代技术研制了一台始终都能保持应变能恒定的疲劳试验装置，上面已作初步介绍，现在作较详细的介绍。

图 3-5-42 温度对疲劳寿命的影响
配方 1—纯天然橡胶，最大应变250%；
2—天然橡胶填充EPC炭黑，最大应变180%；
3—纯丁苯橡胶，最大应变175%；
4—丁苯橡胶填充EPC炭黑，最大应变120%

图 3-5-43 定应变能疲劳试验机
1—液压塞柱；2—上夹具；3—纵支架；4—下夹具；
5—测力计；6—蠕变补偿器

图3-5-43是定应变能疲劳试验机的结构示意图，试验机的构架包括几个较重的纵形支架

3，裤形试样夹在上下夹具间，上夹具2彼此联结固定在液压塞柱1上，疲劳试验时液压圆柱象活塞一样往复运动，下夹具4彼此不联结，每一个下夹具都装在测力计（5）上，并与蠕变补偿器6固定（可移动长度为60mm），测力计是测量试样上作用力的，液压活塞由电液压伺服系统控制，运动电信号由以电子计算机控制的数据采集器产生，送到伺服阀控制液压圆柱的运动，伺服系统还控制液压动力装置，机器还装有安全系统以避免温度过分升高或液压不足，照相机可用于拍照试样破坏情况。

定应变能疲劳试验机设计性能如下：

作用力由测力计测量（测力范围0～600N）；

作疲劳试验时用线性可调差接变压器（LVDT）测量应变，作裂口扩展试验时用延伸测量测定定应变（伸长率可测到100%）；

往复运动类型可自由选择程序（存入RAM存储器（正弦波、锯齿波、方块波）；

频率、振幅和最小应变可自动调节；

上液压塞柱往复运动长度为400mm；

频率范围0.002～100Hz，最大振幅根据采用频率而定（频率在0.002～5Hz时，最大值为200mm，频率再高时振幅应减小）；

蠕变可自动补偿，蠕变补偿器的行程为60mm；

试验条件可在定应力、定应变和定应变能输入三者中自由选取；

夹具间最大距离为400mm，最小距离为60mm。

这种试验机如能定型生产，对疲劳理论研究、疲劳试验方法研究以及标准化研究提供了试验手段，定会加深对橡胶疲劳过程的认识。

附表　国际上屈挠龟裂试验标准化情况

标准国别	试验机	试验机频率 次/min	试验机冲程 mm	上下夹制器最大距离 mm	上下夹制器最小距离 mm	试样个数	试样停放时间 h	试验结果表示方法
中国部颁标准 HG 4—836—82① HG 4—837—82	德墨西亚试验机	300±10 500±10	57±1	76.0±0.5	19.0±0.5	3	不少于16，不超过28天	1.屈挠裂口试验，裂口共分6级，1级为不超过10个针刺点，6级为裂口长度大于3mm，以裂口级别和相应屈挠次数表示； 2.割口扩展试验与ISO 133—83同
联邦德国标准 DIN 53622—79	德墨西亚试验机	300±10	57.15±0.1	$75^{+0.2}_{-0.0}$	—	—	—	1.屈挠裂口试验，裂口共分6级，1级为不超过10个针刺点，6级裂口长度大于3mm，以屈挠次数和裂口级别画图求裂口级别和相应屈挠次数； 2.割口扩展试验与ISO 133—83同
英国标准 BS 903 A 10,1984 A 11,1985	德墨西亚试验机	300±10	$57^{+0.5}_{0}$	75^{+1}_{0}	—	最少3 最佳6	硫化后不少于16	1.屈挠裂口试验，裂口共分6级与ISO 132-83相同； 2.割口扩展试验与ISO 133-83相同
日本标准 JIS K 6301 1975	德墨西亚试验机	300±10	—	$75^{+1.2}_{0}$	19±0.1	3	24以上	割口扩展试验（1）达到指定长度时的屈挠次数；（2）达到一定屈挠次数裂口长度与ISO133—8相同

续表

标准国别	试验机	试验机频率次/min	试验机冲程 mm	上下夹制器最大距离 mm	上下夹制器最小距离 mm	试样个数	试样停放时间 h	试验结果表示方法
国际标准 ISO R 132—1983(E) R 133—1984(E)	德墨西亚试验机	300±10	$57.0^{+0.1}$	$75^{+1.0}_{-0}$	—	最少 3 最佳 6	至少3	1.屈挠裂口试验，裂口标准共分6级，（1）达到1至6级的平均屈挠次数；（2）达到3级的平均屈挠次数；（3）初始裂口的屈挠次数； 2.割口扩展试验（1）由L（割口长度）mm到$(L+2)$mm时的屈挠次数；（2）$(L+2)$mm到$(L+6)$mm的屈挠次数；（3）$(L+6)$mm到$(L+10)$mm的屈挠次数
美国材料试验学会标准 ASTM D 430—73 D 813—59	德墨西亚试验机	300±10	—	$76.2^{+0.3}_{-0.00}$	19.0±0.1	至少 3	至少12	1.屈挠裂口试验，裂口标准分11级（0级无裂口，10级全裂），（1）一定屈挠次数比较裂口程度；（2）达到同等裂口等级的屈挠次数；（3）达到一定递增度的屈挠次数； 2.割口扩展试验，（1）由2mm扩展到20mm的屈挠次数；（2）试验全过程平均裂口增长率；（3）2mm至4mm，4mm至8mm，8mm至12mm的裂口成长率
苏联标准 ГОСТ 9983—74	德墨西亚试验机	300±10	$57.15^{+0.1}$	$75^{+1.2}$	—	不少于6	—	1.屈挠裂口试验，裂口标准分A、B、C、D、E共5级，E级为全裂，根据橡胶伸长时结晶与不结晶有两种裂口标准，取对数画图求裂口增长率； 2.割口扩展试验，与美国材料试验学会标准栏中2（3）相同

主要参考文献

〔1〕 深堀英英，日本ゴム协会志，58，10，85(1985)。
〔2〕 Stevanson, A.,Polymer Testing, 4, 2～4, 289(1984).
〔3〕 西敏夫、右田哲彦，日本ゴム协会志，49，10，733(1976)。
〔4〕 柴田丰，日本ゴム协会志，49，10，742(1976)。
〔5〕 村上仲，日本ゴム协会志，49，10，761(1976)。
〔6〕 今村纯次，日本ゴム协会志，40、10、7(1976)
〔7〕 出口正太郎，日本ゴム协会志，49，10，772(1976)。
〔8〕 GB1687—83。
〔9〕 ASTM D623—78.
〔10〕 ISO 4666/3—82.
〔11〕 ГОСТ 266—78.
〔12〕 GB 5602—85.
〔13〕 ISO 4666/1—82.
〔14〕 ISO 132—83.
〔15〕 ASTM D518—86.
〔16〕 DIN 53522/2—79.
〔17〕 HG 4—836—82.
〔18〕 ISO 133—82.
〔19〕 ASTM D813—76.
〔20〕 DIN 53522/3—79.
〔21〕 HG 4—837—82.

[22] ASTM D1052—55.
[23] ISO 4643—80.
[24] BS 903/A10:1984.
[25] ГОСТ 9983—74.
[26] NFT 46—015—61.
[27] BS 903 A11—76.
[28] NFT 46—016—61.
[29] JIS K6301—75.
[30] ASTM D1052—55.
[31] BS 5131/2.1—79.
[32] ASTM D3629—78.
[33] ASTM D430—73.
[34] Kainradl, P., Wolf, F., Ecker, H., Rubber Chemistry and Technology, 49, 2, 258(1976).
[35] ISO 4666/2—82.
[36] Roberts, B. J., Benzies, J. B., Plastics and Rubber Materials and Application, may, 49(1978).
[37] DIN 53533/2—75.
[38] GB 1688—86.
[39] ISO 6943—84.
[40] ASTM D4482—85.
[41] Lake, G. J., Rubber Chemistry and Technology, 45, 2, 309(1972).
[42] Peters, J., Boeckx, J. and De Meersman, C., Kautschuk und Gummi kunstoffe, 10, 939(1986).
[43] BS 903/A2—71.
[44] Lake, G. J. and Lindley, P. B., Rubber Journal, 146, 11, 30(1964).

第六章　低温性能试验

橡胶属于高分子聚合物，因而当作用的外力一定时，它将在不同的温度范围内分别呈现出粘流态，高弹态、玻璃态等三种力学状态。橡胶的高分子链有两种运动单元，即分子链的整体与链中的个别链段。在某一温度范围内，虽然整个分子链不能移动，但因链的内旋转作用，使链的某些链段位移，因而分子的形状可发生变化，伸展或卷曲，施加应力时会产生缓慢的形变，除去应力后又会慢慢地回复原状，具有良好的弹性，这就是橡胶的高弹态。随着温度的逐渐降低，分子链段的移动也愈来愈困难，因而高聚物的硬度逐渐增加，弹性逐渐减小，达到玻璃化温度后，整个大分子及链节都完全被冻结，只有分子在原有位置上振动，高聚物的弹性消失，这就是橡胶的玻璃态。

作为橡胶高聚物在实际使用上就是利用其突出的高弹性，希望橡胶能在宽阔的温度范围内保持高弹状态，要求有尽量低的玻璃化温度，即有良好的耐寒性能。

橡胶制品种类繁多，实际应用状态又各不相同，有些橡胶制品在低温下分别承受拉伸、压缩、冲击、弯曲、剪切、扭转等作用，因此应尽可能根据橡胶制品的工作状态和技术条件来选择适当的试验方法，使试验结果与实际使用性能之间有良好的相关性。目前国内外常用的低温试验方法有：温度回缩试验（TR试验）、低温刚性的测定（吉门试验）、脆性温度试验、拉伸耐寒系数的测定、压缩耐寒系数的测定、橡胶玻璃化温度的测定，低温硬度的测定、低温压缩永久变形试验和应力松弛试验等。

第一节　低温试验条件的建立及测温仪表

为了进行低温试验，首先必须建立符合试验要求的低温条件。国际标准ISO 3383—85中规定了橡胶和其它弹性材料试验时获得高温、低温的一般要求。它规定了试样停放和试验用的温度控制箱的结构和操作的一般原则。我国和英国也都制订了该项内容的国家标准。该标准是一项基础标准，凡涉及到使用低温控制箱的某些标准中，均引用了该项标准中的有关规定。

一、低温试验装置

1．对低温控制箱的一般要求

为达到低温控制箱的温度，可采用各种传热介质，其中有液体传热介质和气体传热介质。国际上，低温试验使用的液体传热介质有丙酮、甲醇、乙醇、丁醇、硅酮、正己烷等，采用的气体传热介质有空气、二氧化碳、液氮蒸汽等。使用的制冷剂有干冰、液氮、氟里昂、液态空气等。我国经常使用的液体传热介质是乙醇，气体传热介质是空气，制冷剂是干冰和液氮。液体传热介质热传递速度最快，但如果浸泡时间过长，可能对橡胶产生有害的影响。采用小玻璃珠流动床则具有液体传热兼具化学惰性的多种优点。

对低温控制箱的一般要求有以下几点。

（1）箱中的传热介质应对橡胶性能没有明显的影响。

（2）放置试样的控制箱部分，温度应控制在有关试验方法规定的允许公差范围内。

（3）箱内的传热介质可采用风扇或搅拌器使其循环良好。

（4）最好采用自动控制温度的手段。

（5）试样放进仪器后，按照最小过调量或最小失调量要求，尽可能快的将温度恢复到规定温度，在任何情况下不应超过15分钟，对气体介质更要特别注意这一点。

（6）只要试样所在空间能保持均匀一致的温度，控制箱的尺寸不做专门规定。

（7）箱体应绝热，防止低温试验时在外表面冷凝结霜。

（8）箱体的结构取决于传热介质的类型。

2．低温控制箱的类型

低温控制箱有以下几种类型[1]。

（1）机械冷冻装置　机械冷冻装置是由低温控制箱体及一个多级压缩机和围绕在试验控制箱外面的冷却螺旋管组成。在试样室和控制箱的外壁之间要绝热。用放置在试样室的启动或关闭压缩机的恒温器或用调节冷冻温度的适宜的压力控制器来实现温度的自动控制。以空气作试样室的传热介质，这类设备很适合于在固定温度下连续运行，除维修保养成本和原始成本稍高外，从能源角度考虑，连续运行起来，与干冰装置相比费用小得多。机械冷冻的另一优点是可以得到较低的温度。

（2）直接型干冰装置　在直接型干冰装置的低温箱中，用置于干冰室中的适宜的风扇或鼓风机，将干冰室出来的蒸汽送进试样室并使之循环，在干冰室和试样室之间事先放置一个预置气流调节器，用它来调节进出的气体量。放置于试样室内的双金属温度控制器控制干冰室中的风扇的开启和关闭，即可实现自动控制温度。

另一种方法：试样室可以由装有液体介质的绝热容器组成，该液体应不影响橡胶性能并在要求的试验温度下保持液态。用加少量致冷剂方法来调节传热介质温度。

（3）间接型干冰装置　在间接式干冰低温箱中，用空气作传热介质。干冰产生的二氧化碳气不与试样直接接触，而是用二氧化碳气在试样室的外侧循环，以冷却试样室内的空气。一般情况下，这种类型与直接型相比，建造装置的费用高，且不十分有效。将试样室冷却到低温所需要的时间长，在这点上与机械冷冻装置相差不大。

另一种方法：试样室可以由装有液体传热介质的适当的绝热容器组成。该液体不影响橡胶性能并在试验温度下仍保持为液态。将液体循环到安装在容器外面的热交换器中，热交换器又安装在绝热箱中，用绝热箱中装填的干冰来降低热交换器中的液体温度。

（4）密封空气装置　将试验装置密封在一个单独箱内，将来自另一单独装置的调温冷空气或二氧化碳气，通过绝热导管送到该箱内，并使之循环。它的优点是轻便，并能与不同的试验设备装置相连接。

（5）液氮致冷装置　液氮是使箱体保持低温的有效致冷剂。当需要控制温度时，可以把液氮注入箱内或者把箱内的气体按温度控制所需要的体积循环到箱体外的液氮容器内。液氮注入时应完全汽化，在与试验仪器或试样接触前，氮气应处于试验温度。

二、低温性能试验用的测温仪表

在低温试验中最常用的测温仪表是玻璃温度计，其次是热电偶和电阻温度计。它们使用正确与否对试验结果有较大影响，现分别介绍如下。

1．玻璃温度计

通常使用的玻璃温度计，从浸没深度来看，可分为全浸型和局浸型两种。一般说来，全浸型温度计比局浸型温度计准确，因为它受室温变化的影响小，但对某些试验它有使用不便

的缺点。局浸型温度计虽然使用方便，但由于有一段液柱露出被测低温介质，因此它受到室温的影响，室温不同，这段液柱的膨胀值也不同，室温高膨胀大，从而使温度计指示值偏高，影响试验结果的准确性。

为了保证试验结果准确，温度计必须按规定使用。全浸型温度计应浸到读数位置，局浸型温度计应浸到规定的位置。在特殊情况下，如不能浸到规定的位置时，必须加修正值使用。

温度计的修正公式为式（3-6-1）

$$T = T_{示值} + \Delta T \tag{3-6-1}$$

式中 T——用标准温度计测得的被测液体的实际温度，℃；

$T_{示值}$——没按规定使用时温度计的示值，℃；

ΔT——温度修正值，℃。

$$\Delta T = an(T - T_1) \tag{3-6-2}$$

式中 a——感温液体的体膨胀系数，$℃^{-1}$；

n——对于全浸型温度计是指露出液面的感温液柱的高度，对于半浸型温度计是指没按规定使用时与按规定使用时浸没深度之差，用温度刻度来表示，℃；

T_1——借辅助温度计测出的露出液面的感温液柱的平均温度，℃。

酒精（或其它浸润玻璃的有机液体）温度计的读数位置应是指示液柱弯月面凹面最低点的切线位置。水银（或其它不浸润玻璃的有机液体）温度计的读数位置应是指示液柱弯月面凸面最高点的切线位置。

低温温度计经长期使用，有机液体往往有挂壁现象；内标式温度计有时会产生标尺位移，即标尺与毛细管可能产生一定的相对位移，这种位移可能是因为标尺与温度计玻璃材料的热膨胀系数不同而引起的。所以为保证示值准确和试验结果可靠应定期检查和校正温度计。

2．热电偶

将两种不同的导体接成一闭合回路，即构成一个热电偶，如图3-6-1所示。

由于两接合点1、2的温度不同，在回路中就产生了热电势，人们就是利用热电偶的热电效应来测量温度的。

在测量温度时，通常将热电偶的一个原接点分开并接入电气测量仪表，如图3-6-2所示。

图 3-6-1 热电偶

图 3-6-2 热电偶测温电路示意图

这个被分开的接点2叫做参考点，它被置于冰和水的混合物中，以保证其温度为0℃。另

一个接点3叫做测量点，它被置于被测介质中。

为了保证热电偶正常工作，对它提出了如下要求。

（1）热电偶的测量点要焊得牢固。

（2）热电偶两个导线间除测量点外，必须有可靠的绝缘，防止发生短路，影响测量精度。

（3）导体和热电偶参考点的连接要可靠而方便。

（4）在测量对热电偶有害的介质的温度时，要用保护管将热电偶同介质完全隔绝开来。

3．电阻温度计

电阻温度计根据导体或半导体的电阻值随温度而变化的原理测量温度。电阻温度计由感受电阻（也称热电阻）、导线和测量电阻的仪表等三部分组成。热电阻材料有铂、铜、铁和镍等。测量电阻的仪表有平衡电桥、不平衡电桥和比率计等。将铂电阻作为平衡电桥的一个臂进行测温是最常用的方法。

使用电阻温度计时应注意引起测温误差的几个因素。

（1）由于热电阻的电阻值不恒定引起的误差。引起热电阻变化的原因有两个，一是热电阻受到氧化或受到有害介质的腐蚀而改变了原来的物理化学性质；二是制造热电阻时，材料没有进行充分的热老化处理。当然也可能由于某种原因使得热电阻金属丝发生局部短路，如果属于这种情况，就应该更换一个新的热电阻。

（2）由于环境温度变化引起的误差。

（3）由于线路电阻不符合标准值引起的误差。

（4）由于工作电流将热电阻加热而引起的误差等。为了减小误差应尽量用小电流。一般电阻温度计的最大工作电流限制在7～8mA之内，绝对不要超过10mA。

第二节　温度-回缩试验(TR试验)

天然橡胶及结晶型合成橡胶在低温条件下工作或长期贮存，往往由于结晶效应的影响，丧失原有特性，如硬度增加、应力松弛、弹性消失等，从而降低其工作性能，因此测定橡胶在低温下的结晶趋势，设法提高胶料的低温性能在生产上具有重要意义。

TR试验能够快速评价橡胶在低温下的粘弹性能，比较不同配方的硫化橡胶在低温应变状态下的结晶趋势，是测定硫化橡胶低温特性的基本方法之一。

TR试验在国际上应用较为广泛，国际标准ISO 2921、美国材料试验协会标准ASTM D1329、英国标准BS903PtA29、日本橡胶协会标准SRIS3108均制订了该项试验的相应标准。我们国家也制订了该项试验方法的国家标准GB7758。各国标准内容对照见表3-6-1所示[2-5]。

通过比较可知，各国标准在试验原理、试验仪器、试验条件等方面基本上一致，只有下面两点略有差异。其一，试样规格：国际标准、英国标准、日本橡胶协会标准规定的试样尺寸完全相同，试样长度规定为100±0.2mm或50±0.2mm，宽度为2.0±0.3mm，端头宽度和长度均为6.5mm，而美国材料试验协会标准ASTM D1329中规定的试样尺寸与上述标准不同，试样长度为25.4mm(1in)、38.1mm$\left(1\frac{1}{2}\text{ in}\right)$、50.8mm(2in)，试样宽度为1.905

表 3-6-1 温度-回缩试验各国标准对照

项目		各国或协会标准	中国 GB7758—87	国际标准 ISO2921—82	英国 BS903PtA 29—84	美国 ASTM D 1329—79	日本 SRIS3108—83
试样规格	标准试样	长度，mm	100±0.2或 50±0.2	100±0.2或 50±0.2	100±0.2或 50±0.2	1in，1½in，2in	100±0.5或 50±0.2
		宽度，mm	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	0.075in	2±0.2
		厚度，mm	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	0.08±0.01in	2±0.2
		端头长、宽度，mm	6.5，6.5	6.5，6.5	6.5，6.5	$\frac{1}{4}$in，$\frac{1}{4}$in	6.5，6.5
	O形圈	断面直径，mm	1.5～4	1.5～4	1.5～4	—	根据技术要求而定
试样拉伸前的张力，kPa			10～20	10～20	10～20	7～21	10～20
试样个数			3	3	3	—	3
最低冷冻温度，℃			−70～−73	−70～−73	−70～−73	−70～−73	−70～−73
冷冻时间，min			10^{+2}_{0}	10^{+2}_{0}	10～12	10	10
升温速度			1℃/min(10±2℃/10min)	1℃/min(10±2℃/10min)	1±0.5℃/min	2℃/2min	1±0.5℃/min
试样的伸长率%	O形圈		50	50	50	—	—
	避免结晶效应		50	50	50	50	—
	研究结晶和低温综合效应	扯断伸长率小于250%时	扯断伸长率的1/2	扯断伸长率的1/2	扯断伸长率的1/2	扯断伸长率的1/2	扯断伸长率的1/2
		扯断伸长率大于600%时	350	350	350	350	350
		扯断伸长率大于250%，小于600%	250	250	250	250	250
读数装置精度		回缩长度，mm	±1	±1	±1	±1	±1
		回缩百分率，%	±1	±1	±1	—	—
消除结晶的影响			试验前使试样在70℃恒温箱内加热30分钟，然后在标准试验室温度下停放30～60分钟	试验前使试样在70℃下加热30分钟然后在标准试验室温度下停放30～60分钟	—	—	试验前使试样在70℃下加热30分钟，然后在标准试验室温度下停放30～60分钟
回缩值的读取方法			−70℃时读取试样长度值，然后每2分钟读取实际温度和试样的回缩长度，直至试样回缩值达到75%为止	在−70℃读取第一个读数然后连续读取实际温度及回缩长度，或每2分钟读一次回缩值，直至试样回缩值达到75%为止	在−70℃时读取第一个读数，然后温度每上升2℃时读取试样的回缩长度直至试样回缩值达到75%时为止	在−70℃时读取第一个读数，然后每隔2分钟读取一次回缩值，直至回缩值达到75%时为止	以2℃/2min的速度升温，每升高2℃时记录一次试样的回缩长度直至回缩值达到75%时为止
试验结果表示方法			1.按下式求出试样的回缩百分率： $r=\frac{L_s-L_r}{L_s-L_0}\times 100$ 式中 L_s—试样拉伸后工作部分长度； L_r—试样回缩后工作部分长度； L_0—试样原始工作部分长度 2.做出回缩率与对应温度的关系曲线，然后从曲线上找出回缩百分率分别为10%、30%、50%、70%时所对应的温度TR10、TR30、TR50、TR70				

mm(0.075in)，端头宽度和长度均为6.35mm$\left(\frac{1}{4}\text{in}\right)$。其二，升温速度：ISO2921中规定的升温速度与其它国家标准相比，控制精度方面略有提高。ISO2921规定了以1℃/min的升温速度升温，任意10分钟的时间间隔内使温度升高10±2℃，BS903Pt A29、SRIS3108规定升温速度为1.0±0.5℃/min，ASTM D1329规定升温速度为2℃/2min。通过对照分析，结合我国国情，等效采用国际标准ISO2921—82制订了我国标准GB7758—87，其试验原理及主要技术条件均与ISO2921相同，只是试样的停放和试验室的标准温度选用了GB2941的规定。

一、试验原理

将试样在室温下拉伸到规定的长度后，迅速将其冷冻，使之失去弹性（除去拉伸力后试样不发生回缩），然后以均匀的速度升高温度，由于弹性恢复，试样发生回缩，分别记录各温度与试样的对应长度值，绘出试样回缩百分率与温度的关系曲线，从而求得试样不同回缩百分率所对应的温度值。

二、试验仪器及结构原理

TR试验仪主要由带试样夹具的台架、试样回缩长度的计测装置及可控制传热介质温度的低温槽等部分组成。TR试验仪结构示意如图3-6-3所示。

（1）带有试样夹具的台架。台架上装有加荷装置，能夹持一个或多个试样的夹具，可移动的上夹具的锁紧装置。该台架应能使试样维持张力10～20kPa，保证试样的最大伸长率能达到350%，利用上夹具锁紧装置能将试样固定在选定的伸长位置上，冷冻后又能将其放开。

（2）试样长度测量装置。要保证在试验过程中随时都能读出试样的长度值，其精确度为±1mm，也可采用一系列可更换的直接按试样的伸长百分率刻度的标尺，其精确度为±1%。

（3）低温槽是绝热的，并备有搅拌器、温度计及升温速度为1℃/min的等速升温装置。要求低温槽内的冷冻剂温度分布均匀。

三、试验结果表示方法及影响因素

试样及试验步骤请参考GB7758—87。

1．试验结果的表示方法

（1）试样的百分率回缩值r可由刻度尺上直接读取或用式（3-6-3）计算：

$$r=\frac{L_s-L_t}{L_s-L_0}\times 100 \qquad (3\text{-}6\text{-}3)$$

式中 r——试样百分率回缩值，%；

L_s——试样拉伸后有效工作部分的长度，mm；

L_t——观察温度下试样有效工作部分的长度，mm；

L_0——试样有效工作部分的原始长度，mm。

（2）绘出试样百分率回缩值与对应温度的关系曲线，从曲线图上找出百分率回缩值分别为10%、30%、50%、70%时所对应的温度值，即为所求得的TR10、TR30、TR50、

图 3-6-3 TR试验仪结构示意图

1—绳；2—滑轮；3—平衡锤；4—搅拌器；5—等速升温装置；6—试样架；7—可更换标尺；8—试样上夹具的连接部分；9—试样上夹具的锁紧装置；10—绝热层；11—低温槽；12—上夹具；13—试样；14—下夹具

TR70值。

（3）分别计算出TR10、TR30、TR50、TR70三个试样测定值的平均值。

2．试验影响因素

（1）试样规格　试样类型不同其试验结果也不相同，50mm长度和100mm长度的标准试样其试验结果差别不明显，但标准试样和非标准试样及不同尺寸的O形圈试样，其试验结果差别较大，见表3-6-2～表3-6-5所示。随着温度的升高，橡胶的弹性逐渐恢复，因O形圈的直径不同，回缩力的大小也不同，直径大的试样，回缩力就大，因此同样达到相同的回缩率的温度就低，所以标准中规定不同类型的试样其试验结果不能比较。

（2）试样的伸长率　试样的伸长率不同，其试验结果也不相同，随着试样伸长率的增大，TR曲线向右偏移，即伸长率大，TR值的温度升高，见表3-6-6所示。试样的伸长率高时，增加了橡胶分子排列取向的有序性，更加阻碍了分子链运动，促使加速结晶。试验中发现，随试样回缩百分率的增加，差别程度也逐渐增大。所以，标准中规定，试样的伸长率不

表 3-6-2 两种标准试样的对比试验结果

胶 料	试样有效工作部分长度，mm	TR10	TR30	TR50	TR70
342—1	50	−66℃	−62℃	−54℃	−39℃
	100	—	−62℃	−56℃	−40℃
4172	50	−46℃	−40℃	−29℃	− 8℃
	100	−47℃	−40℃	−31℃	− 9℃
试5171	50	−58℃	−52℃	−48℃	−45℃
	100	−59℃	−52℃	−49℃	−45℃

表 3-6-3 标准试样与非标准试样的对比试验结果

胶料	试样类型	TR10	TR30	TR50	TR70
5171	标准试样	−52℃	−44℃	−40℃	−35℃
	O形圈试样	−48℃	−40℃	−35℃	−31℃
45713	标准试样	−52℃	−46℃	−39℃	−31℃
	O形圈试样	−48℃	−42℃	−36℃	−29℃

表 3-6-4 不同尺寸O形圈试样的对比试验结果

胶 料	O形圈尺寸，mm	TR10	TR30	TR50	TR70
FX—2	$\phi2.5\times\phi30$	−10℃	− 7℃	−1℃	10℃
	$\phi4\times\phi81$	−15℃	−11℃	−7℃	3℃

表 3-6-5 样品试样与成品试样的对比试验结果

胶 料	试样类型	TR10	TR30	TR50	TR70
342—1	标准试样	−63℃	−45℃	−32℃	−14℃
	成品试样（气门芯）	−62℃	−46℃	−37℃	−17℃

表 3-6-6 不同伸长率的对比试验结果

胶 料	伸长率，%	TR10	TR30	TR50	TR70
1140	50	−62℃	−59℃	−57℃	−54℃
	250	−62℃	−59℃	−56℃	−48℃
	350	−61℃	−58℃	−53℃	−40℃
3421	50	−67℃	−63℃	−59℃	−39℃
	250	−65℃	−50℃	−38℃	−15℃
	350	−63℃	−45℃	−32℃	−13℃

同，其试验结果不能比较。

（3）升温速度 升温速度快，TR值偏高，试验结果见表3-6-7和表3-6-8。因为在升温过程中记录的是冷冻剂的温度，由于橡胶是热的不良导体，橡胶试样的温度与冷冻剂的温度达到热平衡时尚需一定时间，而在试验过程中是连续等速升温的，故试样温度的变化滞后

于冷冻剂温度的变化，所以对应同一时刻来讲，橡胶试样的温度比冷冻剂的温度要低，致使升温速度快，测得的TR值就高。

表 3-6-7 升温速度对标准试样试验结果的影响

胶 料	1℃/min				5℃/min			
	TR10	TR30	TR50	TR70	TR10	TR30	TR50	TR70
1140	−62℃	−59℃	−57℃	−54℃	−60℃	−58℃	−55℃	−53℃
试5171	−59℃	−52℃	−49℃	−45℃	−58℃	−52℃	−49℃	−45℃

表 3-6-8 升温速度对O形圈试样试验结果的影响

胶 料	1℃/min				1.5℃/min			
	TR10	TR30	TR50	TR70	TR10	TR30	TR50	TR70
1152	−56℃	−53℃	−49℃	−42℃	−56℃	−52℃	−49℃	−41℃
45713	−52℃	−47℃	−42℃	−37℃	−50℃	−44℃	−40℃	−34℃

第三节 低温刚性的测定（吉门扭转试验）

吉门扭转试验在国际上应用较为广泛，它是检验硫化橡胶低温性能的一项重要试验，有些国家在某些产品标准中，已把T_2、T_5、T_{10}及T_{100}作为表征胶料低温性能的一项指标。国际标准ISO1432、美国材料试验协会标准ASTM D1053、英国标准BS903Pt3及日本工业标准JIS K6301均为该项试验的标准。我国也制订了该项试验的国家标准GB6036—85，有关各国标准内容对照详见表3-6-9[6~9]。

国际标准最早是以推荐标准ISO R1432—1971出现的，后来ISO/TC45又复审了推荐标准，于1976年转为正式国际标准，1982年进行了一次修订。ISO1432—1976与BS903 Pt3—72、ASTM D1053—79、JIS K6301—75相比，在试验原理、试验条件等方面完全相同，而ISO 1432—1982在温度范围、升温方式两方面均有所改进。试验温度最低可达−150℃，并增加了一种以1℃/min的速度连续升温的控温方法，每隔5分钟测定一次扭转角并实现自动记录。

一、试验原理

该项试验应用低温刚性测定仪（吉门扭转仪），以具有已知扭转常数的扭转钢丝作为参照材料，使试样发生扭曲变形，由于温度不同，试样随钢丝扭转产生角度的大小也不同，常温时扭转角度大，随着温度的降低，橡胶的模量增大，刚性增加，扭转角度减小，当达到玻璃化温度时几乎不扭转，因此根据一系列温度变化所产生扭转角度的测定，即可评价橡胶的低温性能。

该试验采用长度为40.0±2.5mm，宽度为3.0±0.2mm，厚度为2.0±0.3mm的条状试样，试验时将试样上端通过上夹持器、柱螺栓、螺旋连接器与扭转钢丝相连，扭转钢丝固定在扭转头上。试样下端与下夹持器相连，下夹持器固定在试样上，简化示意图如图3-6-4所示。

表 3-6-9 吉门扭转试验各国标准对照

项目 \ 各国标准		GB6036	ISO1432	BS903Pt3	ASTM D1053	JIS K6301
试验温度	范围，℃	−70～室温	−150～室温	−70～室温	−70～23	—
	偏差，℃	±1	±1	±1	±1	±0.5
扭转钢丝规格	长度，mm	65±8	65±8	65±8	65±8	65±8
	扭转常数	0.70、2.81、11.24 mN·m/rad	0.70、2.81、11.24 mN·m/rad	0.70、2.81、11.24 mN·m/rad	0.125、0.500、2.000 gf·cm/deg	0.125、0.500、2.000 gf·cm/deg
钢丝标定	转动惯量	$I=mL^2/12$	$I=mL^2/12$	$I=mL^2/12$	$I=mL^2/12$	$I=mL^2/12$
	扭转常数	$K=4\pi^2I/T^2$	$K=4\pi^2I/T^2$	$K=4\pi^2I/250T^2$	$\lambda=4\pi^2I/T^2$, $K=\frac{\lambda\pi}{981\times180}$	$\lambda=4\pi^2I/T^2$ $K=\lambda\pi/980\times180$
试样规格	长度，mm	40.0±2.5	40.0±2.5	40.0±2.5	40.0±2.5	38.0±2.5
	宽度，mm	3.0±0.2	3.0±0.2	3.0±0.2	3.0±0.2	3.0±0.2
	厚度，m	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2
	工作部分长度，mm	25±3	25±3	25±3	25±2.5	25.4±2.5
升温方式 间断升温	气体介质	以5℃的间隔升温，每次升温10分钟，在此温度下保持10分钟				
	液体介质	以5℃的间隔升温，每次升温5分钟，在此温度下保持5分钟				
连续升温		—	以1℃/min的速度连续升温，每5分钟测定一次	—	—	—
试样个数			3	3	2	2
扭转角读取时间，s		10	10	10	10	10
传热介质	液体	甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、硅酮流体、正己烷等				对试样无影响液体
	气体	空气、二氧化碳、液氮蒸汽等				
试验结果表示方法		1. 做扭转角与温度关系曲线； 2. 用相对扭转模量及相对扭转模量分别为2、5、10、100所对应的温度T_2、T_5、T_{10}、T_{100}表示； 3. 计算表观刚性扭转模量： $G=\frac{16KL(180-\alpha)}{bd^3\mu\alpha}$ 式中 G—表观刚性扭转模量，Pa； K—钢丝的扭转常数，N·m/rad； b、d、L—分别为试样宽度、厚度、长度，m； μ—与b/d有关的系数； α—试样的扭转角度，度			1. 做扭转角与温度关系曲线； 2. 用相对扭转模量及相对扭转模量分别为2、5、10、100所对应的温度T_2、T_5、T_{10}、T_{100}来表示； 3. 计算表观刚性扭转模量： $G=\frac{0.916KL(180-x)}{bd^3\mu x}$ 式中 G—表观刚度扭转模量，kgf/cm²； K—钢丝扭转常数，gf·cm/deg； L、b、d—分别为试样的长度、宽度和厚度，m； μ—与b/d有关的系数； x—试样的扭转角度，度	

试验时规定钢丝的上端对于下夹持器固定点扭转180°，因为橡胶具有弹性，所以试样上端（钢丝下端）对应于下夹持器固定点扭转α度，钢丝上端对应于钢丝下端扭转$(180-\alpha)$度。

因为试样是矩形的，根据材料力学中矩形截面杆扭转理论推知，试样最大相对扭转角度按式(3-6-4)计算：

$$\alpha = \frac{ML}{\mu d^3 bG} \tag{3-6-4}$$

式中 α——试样的相对扭转角度，度；

M——试样的扭转力矩，N·m；

L——试样的自由长度，m；

b——试样的宽度，m；

d——试样的厚度，m；

μ——以b/d为基础的系数；

G——试样的刚性扭转模量，Pa。

图 3-6-4 原理示意图

1—扭转头；2—扭转钢丝；3—上夹持器；4—试样；5—下夹持器；6—试样架

图 3-6-5 吉门扭转仪

1—扭转头；2—扭转钢丝；3—套筒；4—指针；5—可动角度盘；6—螺旋连接器；7—柱螺栓；8—试样架；9—上夹持器；10—试样；11—下夹持器；12—支架；13—介质槽

因为使试样扭转的力矩就是钢丝的扭转力矩，即

$$M = M'$$

$$M' = K(180 - \alpha)$$

式中 M'——扭转钢丝的扭转力矩，N·m；

K——扭转钢丝的扭转常数，mN·m/rad；

$(180-\alpha)$——扭转钢丝的扭转角度，度。

所以，试样的刚性扭转模量$G = KL(180-\alpha)/bd^3\mu\alpha$，$K$已知，$L$、$b$、$d$试验时为规定值，根据测得试样的扭转角度即可算出试样的刚性扭转模量值，评价橡胶的低温性能。

二、试验仪器

本试验所使用的低温刚性测定仪（吉门扭转仪），其结构示意如图3-6-5所示。

低温刚性测定仪主要由扭转装置、扭转钢丝、试样架、介质槽及温度控制装置等部分组成。其中关键部件是扭转钢丝，扭转钢丝由回火弹簧钢丝制成，共有三根，长度为65±8mm，三根扭转钢丝的扭转常数分别为：0.70、2.81、11.24mN·m/rad，将其中扭转常数为2.81mN·m/rad的钢丝作为标准扭转钢丝。扭转钢丝的选择应根据室温时橡胶的硬度确定，优先使用标准扭转钢丝，若被测得的试样在室温下的扭转角度正好落在120～170°范围

内即可。如果在室温下测得的扭转角度大于170°时，则使用扭转常数为 0.7mN·m/rad 的扭转钢丝。在室温下测得的扭转角度小于120°时，则使用扭转常数为11.24mN·m/rad的扭转钢丝。

其它仪器装置请参看GB6036—85。

三、试验结果表示方法

试验步骤详见GB6036—85。

试验结果的表示方法有以下几种。

（1）根据试验温度及其各温度下所测得的试样扭转角度，作出扭转角度随温度变化的曲线，如图3-6-6。该曲线能连续反映出橡胶从玻璃态向高弹态的转变过程。

（2）用相对扭转模量及相对扭转模量分别为2、5、10、100时所对应的温度T_2、T_5、T_{10}、T_{100}来表征。

图 3-6-6 扭转角度-温度曲线

任一温度下的相对扭转模量，是该温度下的扭转模量与23±2℃下的扭转模量之比。因为试样在某一温度时的扭转模量值与$(180-\alpha)/\alpha$成正比，所以任一温度下试样的相对扭转模量值为$\frac{180-\alpha_1}{\alpha_1}\Big/\frac{180-\alpha}{\alpha}$，其中$\alpha_1$、$\alpha$分别为低温和23±2℃时试样的扭转角度。为计算方便起见，标准中已将α与$(180-\alpha)/\alpha$的关系列成表，以便查用。

相对扭转模量值为2、5、10、100时，所对照的温度分别用T_2、T_5、T_{10}、T_{100}来表示，求得的方法如下：先用23±2℃的扭转角度算出相对扭转模量分别为2、5、10、100时的各温度下的扭转角度（为方便计算，标准中已列成表，可直接查得），然后从扭转角-温度曲线上分别查得各扭转角所对应的温度，即为求得的T_2、T_5、T_{10}、T_{100}。

（3）用表观刚性扭转模量来表示。

当计算各个温度下的表观刚性扭转模量时，应当准确测量试样的自由长度及试样的厚度。

某一温度下试样的表观刚性扭转模量用式(3-6-5)计算：

$$G=\frac{16KL(180-\alpha)}{bd^3\mu\alpha} \tag{3-6-5}$$

式中 G——试样的表观刚性扭转模量，Pa；

K——扭转钢丝的扭转常数，N·m/rad；

L——测得的试样自由长度，m；

b——试样的宽度，m；

d——试样的厚度，m；

μ——与b/d有关的系数（从标准中的附表可查得）；

α——试样的扭转角度，度。

四、影响因素

1. 扭转角度的读取时间对试验结果的影响

在试验过程中发现橡胶从玻璃态向高弹态的转变过程中，即在皮革态区域里，试样的扭转角度随着读数时间的延长而增大。图3-6-7是同一试样，不同读数时间的扭转角度-温度曲线。

从图中看出，在皮革态区域里随读数时间的延长，曲线向左偏移，但在T_2以上和T_{100}以下，读数时间的长短对扭转角度的影响不明显.所以我国标准GB6036—85以及ISO1432—82、BS903Pt3—72、ASTM D1053—79、JIS K6301—75均规定读数时间为10秒，即将10秒时的扭转角度值视为表观应力平衡值。

2. 在每一温度下试样的状态调节时间对试验结果的影响

试验标准中规定在液体介质中，当在最低温度下测量完扭转角度后，以5℃的间隔升温，每次升温5分钟，升到一定温度时试样应在该温度下保持5分钟。图3-6-8是试验温度达到后，立即测量扭转角度和停放5分钟后测量扭转角度的对比试验曲线。

图 3-6-7 扭转角-温度曲线

图 3-6-8 扭转角度-温度曲线

从图中看出，停放5分钟的曲线比立即测得的曲线向左偏移。这是因为，虽然温度计指示的传热介质的温度达到了，但试样在此温度下还未达到热平衡，因而橡胶的弹性还没有完全恢复，所以立即测得的扭转角度小，试验时一定要按标准的规定执行，否则试验结果则无可比性。

第四节 脆性温度试验

一、脆性温度定义及试验原理

高聚物在玻璃态时，分子链运动被冻结。而分子链段在玻璃化温度附近尚有一定的活动能力，高聚物在玻璃化温度以下时，一般不发生高弹形变。但在一定外力作用下，玻璃态下的高聚物也可以拉长100～200%，但当除去外力后形变不能恢复，只有将高聚物加热到玻璃

化温度以上时 形变部分才能自动收缩，说明这与橡胶的高弹形变不同，但也属于弹性形变，因为这种形变是在很大外力作用下使玻璃态的高聚物强制发生的，所以称为“强迫高弹形变”。发生这种形变必须达到的应力称为“强迫高弹形变”的“极限应力”，当温度继续降低到一定值以下时，高聚物产生强迫高弹形变的极限应力超过了高聚物材料的断裂强度，此时外力只能使高聚物发生断裂，而不能产生强迫高弹形变，这个温度称为高聚物的脆性温度，这是理论上的脆性温度定义[10]。

通过试验测得的脆性温度是硫化橡胶的特性温度，在很大程度上决定于试验条件和试验仪器。脆性温度试验是较早用来测定橡胶低温性能的方法之一，在国际上应用较为广泛。已有国际标准ISO/DIS812、美国材料试验协会标准ASTM D716、英国标准BS903A25、日本工业标准JIS K6301及苏联标准ГОСТ7912，我国有HG4—841，各国标准情况详见表3-6-10[11~16]。

表 3-6-10 脆性温度试验各国标准对照表

项目 \ 标准		ISO/DIS 812	ASTM D746	BS903 A25	JIS K6301	ГОСТ 7912	HG4—841
试验温度范围，℃		−120～常温	−120～常温	−70	—	气体介质：−100 液体介质：−80	−70～常温
温度控制精度	气体介质	±1	±1	±0.5	±0.5	±1	±1
	液体介质	±0.5	±0.5			±0.5	
试样规格	长度，mm	40±6	40±6	40±6	32	25±1 / 40±6	40±6
	宽度，mm	6±1	6.0±0.5	6±1	6.3±0.3	6.0±0.5 / 6±1	6±1
	厚度，mm	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.2	2.0±0.3
冲头冲击速度，m/s		2.0±0.2	1.8～2.1	2.00±0.06	1.97±0.15	2.0±0.2	1.90±0.15
冲击头半径，mm		1.6±0.1	1.6±0.1	1.6±0.1	1.57±0.12	1.5±0.1	1.5±0.2
冷冻时间，min		4.0±0.5	3.0±0.5	3.0±0.5	3.0±0.5	3.0±0.5	3
冲击器刀口中心线到夹持器距离，mm		8.0±0.3	7.9±0.3	8.0±0.2	7.9±0.3	8.0±0.5	8.0±0.2
冲击后冲击器与试样之间的间距，mm		6.4±0.3	6.0±0.3	6.4±0.2	6.3±0.3	6.5±0.5	6.5±0.2
每一温度下试样的个数		4	10	4	10	—	4
试验结果表示方法		试样不发生破坏的最低温度	$T_b=T_h+\Delta T\left(\frac{S}{100}-\frac{1}{2}\right)$	试样不发生破坏的最低温度	$T_b=T_h+\Delta T\left(\frac{S}{100}-\frac{1}{2}\right)$	试样发生破坏的最高温度	$T_b=T_h+\Delta T\left(\frac{S}{100}-\frac{1}{2}\right)$

在上述脆性温度试验标准中，使用的仪器都是多试样脆性温度试验机，其试验原理是在低温传热介质中，采用具有一定线速度的冲击器对多个试样同时冲击，观察不同温度下试样的破坏情况。各国标准在试验原理、试验条件及仪器参数等方面基本相同，但对脆性温度的

定义却不尽相同。

ISO/DIS—812标准将脆性温度定义为：在规定条件下，适当数量的被测试样不发生破坏的最低温度。BS903PtA25的定义与此相同。

HG4—841标准将脆性温度定义为：将一定数量的试样在低温下冲击，经计算后有50%试样发生破坏的温度。ASTM D746、JIS K6301与此相同。

ГОСТ7912标准规定：在一定条件下橡胶试样受到冲击，发生破坏的最高温度即为脆性温度。我国单试样脆性温度试验标准GB1682与此相同。

通过对比可知，计算50%试样发生破坏的温度比试样不发生破坏的最低温度约低2～4℃，试样发生破坏的最高温度与试样不发生破坏的最低温度相差1℃。

二、试验仪器及试验方法

1. 试验仪器

我国有两个脆性温度试验方法标准，即HG4—841和GB1682。在这两个标准中使用的仪器不相同。

HG4—841标准中，使用多试样脆性温度试验机。它主要由电器箱，低温槽，变速器、搅拌器、试样夹持器和冲击器等部分组成。试样夹持器设计成悬臂式，冲击器尖端以1.90±0.15mm/s的线速度相对于试样运动，冲击器尖端中心线和夹持器之间的距离为8±0.2mm，冲击器尖端半径为1.5±0.2mm，冲击后冲击器和试样夹持器间距离为6.5±0.2mm。

GB1682标准中使用单试样脆性温度试验机。它是由升降夹持器、冲击装置、低温瓶、搅拌器及低温温度计等部分组成。升降夹持器由带有夹持器的升降杆和提升弹簧组成。冲击装置由冲击器和冲击弹簧组成。试样受冲击部位到夹持器下端的距离为11.0±0.5mm，冲击器的质量为200±20g，工作行程为40±1mm，冲击器端部到试样的距离为25±1mm，冲击弹簧在自由状态下直径为19mm，长度为85～90mm，冲击弹簧在压缩状态下的长度为40±1mm，负荷为108～118N。

2. 两种试验方法的比较

单试样脆性温度试验与多试样脆性温度试验两种方法在试样规格、试样浸没深度、每次受冲击的试样个数、试样受冲击的方式及试验结果的表示方法等方面均不相同。

单试样脆性温度试验所用试样长度为25.0±0.5mm，宽度6.0±0.5mm，厚度为2.0±0.3mm。试样浸在传热介质中的深度为75±10mm，先将试样夹在夹持器上，放入预先调好温度的冷冻剂中冷冻3.0±0.5分钟，要求此时间内温度波动不得超过±1℃；然后提起升降夹持器，使冲击器在0.5秒钟内冲击试样。观察试样冲击部位，如出现脆裂应提高低温介质的温度，否则降低其温度，继续进行试验，直至出现至少有二个试样不破坏的最低温度和至少有一个试样破坏的最高温度，两者相差不大于1℃时，试验即结束。试样破坏的最高温度就是该样品的脆性温度，精确到1℃。

多试样脆性温度试验所采用的试样，其长度为40±6mm，宽度为6±1mm，厚度为2.0±0.3mm。试样在传热介质中的浸没深度为25mm以上，每次夹4个试样，4个试样同时受到冲击。试验从较低温度做起，出现试样全部破坏的最高温度后，以相同的间隔温度(1～3℃)升高介质温度，记录每一温度下试样破坏的个数，直至出现试样全部不破坏时为止，试验即结束。

试验结果按式(3-6-6)计算：

$$T=T_b+\Delta T\left(\frac{S}{100}-\frac{1}{2}\right) \tag{3-6-6}$$

式中 T_b——样品的脆性温度，℃；

T_h——试样全部破坏的最高温度，℃；

ΔT——测定温度上升的间隔温度，℃；

$S/100$——试样从无破坏到全部破坏各温度下破坏百分数的总和。

现以丁腈橡胶脆性温度试验情况（见表3-6-11所示）为例，说明试验结果的计算方法。

表 3-6-11 丁腈橡胶脆性温度试验记录

测定温度，℃	试样破坏的个数	试样无破坏的个数	测定温度，℃	试样破坏的个数	试样无破坏的个数
−55	5	0	−51	2	3
−53	4	1	−49	0	5

$$T_h=-55℃,\ \Delta T=2℃$$

$$S=100\times\left(\frac{5}{5}+\frac{4}{5}+\frac{2}{5}\right)=100+80+40=220$$

$$T_b=-55+2\left(\frac{220}{100}-\frac{1}{2}\right)=-55+3.4=-51.6\approx-52$$

该样品的脆性温度为－52℃。

多试样脆性温度试验与单试样脆性温度试验相比，其优点是可使用电动机、电磁铁或任何其它类型的调速装置控制冲击器在冲击的瞬间具有固定的冲击速度，而且是在低温下对试样进行冲击，试样的温度不发生变化。而单试样脆性温度试验是提升夹持器，使试样受到冲击的瞬间不是在低温下，而是在常温空气中进行的。但因单试样脆性温度试验的试验仪器简单，耗费干冰和酒精量少，国内部分橡胶厂至今仍使用该方法。

三、试验的影响因素

1．试样厚度

试样厚度对脆性温度有影响，随着厚度的增加，脆性温度逐渐增高，见表3-6-12所示。

表 3-6-12 试样厚度对脆性温度的影响

胶料＼试样厚度，mm	1.00	1.25	1.50	1.57	1.90	2.00	2.10	2.20
半成品胶料	—	—	—	—	−40℃	−39℃	−39℃	−38℃
胶管1*	−39℃	−38℃	−36℃	−33℃	—	—	—	—
胶管2*	−56℃	−55℃	—	−53℃	—	—	—	−51℃

试样厚度越厚，试样到冲击器端部距离越小，试样受冲击时弯曲半径小，弯曲程度大，试样易破坏，故脆性温度升高。

2．冲击时间

单试样脆性温度试验，由于受仪器结构的限制，试样是经低温冷冻后迅速提出，在空气

中进行冲击。所以试样在离开液面至受到冲击这一瞬间内，由于受室温影响而使温度升高，这段时间间隔越长，这种影响越大。据资料介绍，试样从冷冻介质中提出后，1秒钟时冲击与立即冲击相比，脆性温度降低，如表3-6-13所示[17]。

表 3-6-13 冲击时间对脆性温度的影响

胶　别	立即冲击	1秒钟后冲击	胶　别	立即冲击	1秒钟后冲击
丁二烯NM	−36℃	−45℃	氯丁橡胶ILS	−21℃	−25℃
丁腈橡胶OS 10	−22℃	−25℃	增塑聚乙酸乙烯酯	−52℃	−55℃

最早使用的手提式脆性温度试验机，由于自动化程度不高，人为误差较大，影响试验结果的准确性。随着测试技术的发展，半自动脆性试验机的研制成功，仪器制造厂已生产出将升降杆与冲击部分改为联动装置的定型仪器，使试样从传热介质中提出的同时立即受到冲击，满足标准中规定的于0.5秒钟内冲击试样的要求，为获得稳定的试验结果提供了有利条件。

3．试样的冲击位置

试样所受到的冲击点到夹持器底边距离的大小对试验结果有较大的影响，如表3-6-14所示。

表 3-6-14 冲击位置对脆性温度的影响

冲击位置到夹持器底边的距离，mm	9	11	13	15
脆性温度，℃	−38	−39	−41	−43

冲击器的冲击点到夹持器底边距离小，试样受到冲击后易破坏，脆性温度偏高，反之脆性温度偏低。

4．其它因素

试样夹持的松紧程度对单试样脆性温度试验机所测得的脆性温度有影响。试样夹得紧易破坏，脆性温度偏高。夹得松脆性温度偏低，所以操作时试样被夹持的松紧程度应控制适宜。多试样脆性温度试验，要求同一夹具上的四个试样的厚度应尽量接近，以使试样夹持的松紧程度一致，免得夹得过紧使脆性温度偏高，夹得过松试样易脱落，影响工作效率。

另外多试样脆性温度试验，是当试样全部破坏后以相同的温度间隔升温的，当接近脆性温度时，微小的温度差也会导致硬度出现较大的变化，所以要严格控制测定温度。

第五节　玻璃化温度的测定

橡胶在很低温度下，分子热运动的能量很低，已不能克服主链内旋转的势能，链段处于被“冻结”的状态，只有那些较小的运动单元，如侧基、支链和较小的链节能够运动，这时所表现出来的力学性质和小分子的玻璃差不多，即称为玻璃态。橡胶由玻璃态向高弹态的转变称为玻璃化转变，其转变温度称为玻璃化温度，以T_g表示。对橡胶来说，T_g是最低工作温度，是衡量橡胶耐寒性的一个指标。所以测定玻璃化温度具有重要的实际意义。

橡胶由玻璃态向高弹态转变时，许多物理性能，如膨胀系数、比热容、热导率、密度、

弹性模量等都会发生突变，利用这些突变来测定玻璃化温度。因此测定玻璃化温度的方法很多，如差热分析法、膨胀计法、热容法、波谱法、热机械曲线法等。通过试验测得的玻璃化温度要受到加热、冷却或形变速率的影响，故严格说来，玻璃化温度是依实验条件而决定的非物理常数，所以，用不同方法测得的T_g，所得数据不尽相同，但大体接近。因此在引用玻璃化温度数据时，应指出其测试条件。目前还没有测定橡胶玻璃化温度的标准方法。下面介绍几种可测定橡胶玻璃化温度的方法。

一、KH-111型温度-形变曲线测定仪法

温度-形变曲线的测定方法很多，但一般多采用等速升温和恒定压力的方法。这种方法的优越性在于仪器结构简单、操作简便。国产KH-111型高聚物温度-形变曲线测定仪就能等速升温，自动记录温度和形变的自动化程度较高的仪器。

1、试验原理

橡胶在低于玻璃化温度时，对一压缩状态下的试样加热，形变几乎不发生变化或变化很小，当温度继续升高达到玻璃化温度时，链段解冻，又有自由旋转的可能，所以形变突然增加很大，温度-形变曲线上出现一个明显的转折点，说明试样开始由玻璃态向高弹态转变，此转折点所对应的温度即为所求的玻璃化温度T_g，如图3-6-9所示。

图 3-6-9 温度-形变曲线

2、仪器结构原理

KH-111型温度-形变曲线仪由致冷装置、形变测量、等速升温和联动控制等四部分组成。其结构示意图如图3-6-10所示。

图 3-6-10 KH-111型温度-形变仪示意图

1—天平臂；2—砝码；3—压杆；4—差动变压器；5—架子；6—高低温炉；7—样品池；8—试样；9—LC-4型三点式记录仪；

Tc_1—热电偶；Tc_2—铂电阻；Tc_3—加热炉丝

首先将负荷加在不等臂杠杆上，并通过压杆作用在试样上。在加热电阻控制下将液氮通过蛇管喷入炉内，使试样冷却到玻璃化温度以下，然后用等速升温装置来控制试样的升温速

度，试样随温度变化而产生的形变反映在压杆的位移上，差动变压器将压杆的微小位移量转换成电讯号，送到记录仪。温度由铂电阻测量，也送到记录仪。这样在记录纸上同时绘出温度和形变两条曲线，通过简单的转换，即可得到样品的玻璃化温度，如图3-6-11所示。

图 3-6-11 温度-形变曲线

3. 主要影响因素

由于高聚物分子运动具有松弛特性等原因，使不同的试验条件所测得的试验结果有差别。影响温度-形变法测定玻璃化温度的主要因素是升温速度。升温速度太快，橡胶分子链段运动来不及适应外界条件的变化而使玻璃化温度偏高。所以升温速度不宜太快，一般采用1～2℃/min。其次是负荷的大小对试验结果也有影响，负荷过小，测得的玻璃化温度偏高，而且温度-形变曲线中的玻璃化转变温度范围比较宽，负荷的大小应根据试样的硬度来选择，硬度大所加的负荷也要大。

二、膨 胀 计 法

1. 试验原理

膨胀计法测定高聚物玻璃化温度的原理基于高聚物在玻璃化温度以下时，大分子链段的自由运动被冻结，此时高聚物的热膨胀机理主要是克服分子间的引力。因此高聚物的体积随温度的增加而线性增加，如图3-6-12A段所示。

图 3-6-12 体积-温度曲线

当温度升高到玻璃化温度以上时，分子链段解冻，又有自由运动的可能。同时高分子链的本身由于链段的扩散运动也发生膨胀，因此，在体积-温度曲线上出现转折点，高聚物体积随温度的升高而急剧地线性增加，如图3-6-12B段所示。对于大多数高聚物来说，体积-温度曲线上的转折点是明显的，A、B两线延长线的交点所对应的温度即为玻璃化温度。

2. 试验方法

图3-6-13绘出了测定玻璃化温度用的膨胀计系统。首先将试样（碎块）装入安瓿瓶内，对膨胀计系统抽真空，然后用高沸点液体（此液体的冰点须大大低于试样的玻璃化温度，并不得引起试样的物理、化学性质的改变，特别是不得引起试样的体积改变）充满安瓿瓶，并且使其占据毛细管的一定高度。以1～2℃/min的速度使安瓿瓶降温（或升温），同时记录温度和毛细管内液面的高度，根据所得数据，即可作出液面高度与温度的关系曲线，找出曲线的转折点，即求得玻璃化温度T_g，如图3-6-14所示。

在试验中，外界环境及降温（或升温）速度快慢对试验结果有影响，降温速度快时测得的T_g高于降温速度慢时测得的T_g。一般在恒温、恒湿条件下，以1～2℃/min的升温（或降温）速度进行试验为宜。

图 3-6-13 膨胀计示意图

1—试样；2—容器；3—标尺；4—毛细管；5—感温有机液体

图 3-6-14 温度-液面高度曲线

三、动态模量法

我国自己研制成功的DM-1型动态模量仪，能够测出温度-动态模量关系曲线。橡胶在玻璃态时其动态模量最大，在由玻璃态向高弹态转变的温度范围内（转变区），橡胶的动态模量急剧下降，因而在温度-动态模量曲线中就出现一个明显的拐点，此拐点所对应的温度即为玻璃化温度。见图3-6-15所示。

一般用动态模量法测得的玻璃化温度要比用膨胀计法测得的结果要高，而且随着测量频率的提高，玻璃化温度的测定值也增高。

四、量 热 法

量热法中常用的是差热分析仪，其原理是将被测的聚合物试样与一个不易分解的标准物放入试样槽中，然后等速升温，并不断测定这两个试样的温差ΔT及试样的温度T，将所测得

图 3-6-15 温度-动态模量曲线

图 3-6-16 差热曲线

的ΔT对T作图，得到差热曲线。聚合物在玻璃化转变时，虽然没有吸热或放热现象，但其比热容有突变，故在差热曲线上反映出来，即可求得玻璃化温度，如图3-6-16所示。

五、吉门扭转试验法

吉门扭转试验是通过测定橡胶试样在不同温度时的扭转角度，做出扭转角-温度的关系曲线，该曲线能够连续反映出橡胶从玻璃态向高弹态的转变过程，将曲线中部直线部分外推到扭转角为零时所对应的温度即为玻璃化温度，如图3-6-17所示。

六、TR试验法

TR试验是测定冻结试样随温度升高，形变回复性能的试验，以百分率回缩值和温度关系绘出TR曲线，从曲线中部直线部分外推至百分率回缩值为零时所对应的温度为玻璃化温度，如图3-6-18所示。

图 3-6-17 温度-扭转角度曲线

图 3-6-18 温度-回缩（TR）曲线

第六节 拉伸耐寒系数试验

一、适用范围及试验原理

拉伸耐寒系数试验适用于经常使用在低温拉伸状态下的橡胶制品耐寒性能的测定。其原理是测定试样在常温及低温下受等量负荷作用相同时间时，其伸长值之比。

国际上只有苏联有拉伸耐寒系数试验标准ГОСТ408。我国有国家标准GB6035。

二、试验仪器及试验方法

1. 试验仪器

拉伸耐寒系数测定仪，主要由支撑装置、加荷装置、记录伸长装置、保温瓶及温度计等部分组成，如图3-6-19所示。

上、下夹持器工作面刻有菱形或齿形花纹，用以增加表面摩擦力，避免试验时试样滑脱；砝码盘的质量应等于浸入酒精中上夹持器的质量；测量试样伸长的标尺最小分度不大于1mm；采用局浸内标式低温温度计，深入深度为150mm，最小分度不大于1℃；预先测定出不同负荷作用时的钢丝伸长值，以便试验时从试样的伸长值中减去同负荷的钢丝伸长值，减

少误差使试验结果准确。

2. 试验及试验结果表示方法

图 3-6-19 拉伸耐寒系数测定仪

1—底座；2—标尺；3—水平架；4—滑轮；5,6—夹持器；7—指针；8—硬质胶筒；9—主杆；10—[illegible]圆槽；11—砝码盘；12—卡盘；13—试样；14—[illegible]丝；15—平衡铊

图 3-6-20 试样

拉伸耐寒系数试验所用试样是把GB528—82硫化橡胶拉伸性能的测定标准中的Ⅰ型试样两端截去相等长度，使试样总长度为42mm，如图3-6-20所示。

试验具体步骤请参考GB6035。

试验结果按式（3-6-7）计算：

$$K=\frac{L_2}{L_1} \tag{3-6-7}$$

式中 L_1——试样在23±2℃下的伸长值，mm；

L_2——试样在低温下同负荷作用下的伸长值，mm。

三、影响因素

1. 预伸率

试样在制备过程中受到机械力的作用，而机械力的作用不可能绝对均匀，这就造成了试样内部残存的应力分布也不均匀，所以试验前需将试样进行预伸，其目的就是要消除试样中应力分布的不均匀性，确保试验结果稳定可靠。

预伸率越大，耐寒系数越小；反之，预伸率越小，耐寒系数越大，其影响程度随胶种不同而异。对天然橡胶影响较小，对合成橡胶影响较大，如图3-6-21所示。

2. 温度

低温下传热介质的温度直接影响低温下试样伸长值的大小，从而也影响了试验结果。温度越低，耐寒系数越小；反之，温度越高，耐寒系数越大，如表3-6-15所示。因此试验过程中严格控制低温传热介质的温度是非常必要的，试验标准规定温度公差为±1℃。

常温时传热介质温度的高低关系到试样伸长到原标距的90～110%所需负荷的大小。温度

高，所需负荷小，相应的低温下伸长也小，因而耐寒系数小；反之，温度低所需负荷大，耐寒系数也大，如表3-6-16所示。所以，要严格控制常温时传热介质的温度在23±2℃范围内。

图 3-6-21 预伸率与拉伸耐寒系数关系曲线

3．其它因素

拉伸耐寒系数试验还受着预伸速度、夹具花纹形状等因素的影响。预伸速度太快，橡胶分子来不及充分取向，所以耐寒系数偏高，为统一预伸速度使试验结果稳定，试验标准规定预伸要在5秒钟内完成。

试样夹具工作表面刻有齿形或菱形两种花纹，对于定伸应力大的胶料，使用齿形花纹的夹具较适合，因为齿形夹具易夹紧。对于定伸应力小的胶料，使用菱形花纹的夹具较适合，胶料不易被夹断。但是无论使用那种花纹的夹具都应准确地夹在试样的标线上，否则会因试样伸长值不准而影响试验结果的准确性。

表 3-6-15 低温传热介质温度对试验结果的影响

胶 料	试验温度，℃	耐寒系数	胶 料	试验温度，℃	耐寒系数
天然橡胶	−50	0.99	丁腈橡胶	−30	0.33
	−55	0.64		−35	0.17
	−60	0.36		−40	0.16

表 3-6-16 常温传热介质温度对试验结果的影响

胶 料 \ 耐寒系数	常温时传热介质的温度		
	15℃	20℃	25℃
141—1	0.52	0.50	0.49

第七节 压缩耐寒系数试验

一、适用范围及试验原理

不少橡胶制品长期在低温压缩状态下使用，由于应力松弛特别是弹性损失，而使其丧失原有性能，严重地影响了工作的进行。所以预先测定橡胶在低温压缩状态下弹性损失情况，对控制产品质量，保障使用安全具有重要意义。压缩耐寒系数试验适于测量长期在低温压缩状态下承担减震、密封、缓冲等作用的橡胶制品的低温性能。其原理是用压缩耐寒系数测量仪，将橡胶试样压缩至一定高度，然后将其置于低温下冷冻一定时间，测定除去负荷后弹性恢复性能。苏联有该项试验的标准ГОСТ13803，我国也制订了国家标准GB6034。

二、试验仪器及试验方法

1. 试验仪器

压缩耐寒系数测定仪，主要由机座、保温瓶、升降机构、压缩装置和测量装置等部分组成。压缩装置及测量装置如图3-6-22所示。

技术要求：传压杆与套筒间不允许有摩擦；作用在试样上的负荷（包括压块、连杆的重量及百分表弹簧力的总和）为1.960±0.098N；测量试样高度的百分表分度为0.01mm；平台的直径应大于试样直径，以使压缩后试样面积边缘不超出平台；平台与压头的间隙不得大于0.03mm。

2. 试验结果表示方法

试验步骤请参考GB6034。

压缩耐寒系数K_C按式（3-6-8）计算：

$$K_C=\frac{h_2-h_1}{h_0-h_1} \tag{3-6-8}$$

式中 h_0——试样压缩前高度，mm；

h_1——试样压缩后高度，mm；

h_2——试样除去负荷后的恢复高度，mm。

三、影响因素

1. 试验温度

试验温度对压缩耐寒系数值影响较大，温度越低，弹性恢复越小，压缩耐寒系数值也越小，反之，温度越高，压缩耐寒系数值越大。影响程度视胶种不同而异，如图3-6-23所示。

压缩耐寒系数试验其试验温度的选择，应根据产品使用性能的要求来确定，没有具体使用性能要求的胶料，可根据脆性温度来确定，一般选择比脆性温度高5℃的温度作为试验温

图 3-6-22 压缩耐寒系数试验仪

1—百分表；2—手轮；3—架座；4—隔热垫；5—传压杆；6—压块；7—试样；8—平台；9—支杆；10—连接杆

图 3-6-23 温度与压缩耐寒系数关系曲线

1—天然橡胶；2—丁腈橡胶；3—丁腈橡胶与聚硫橡胶并用

度。但试验证明，这个温度对于非结晶橡胶来说，其压缩耐寒系数值太小。因此建议对非结晶橡胶采用比脆性温度高10～15℃作为压缩耐寒系数的试验温度。标准中推荐采用的试验温度为：－10、－25、－40、－50、－55、－60、－70℃。

试验温度对试验结果有影响，准确地掌握试验温度是很重要的。在试验过程中试验温度波动±1℃，试验结果就会提高或降低10～20%，见表3-6-17所示。

表 3-6-17 试验温度波动±1℃对试验结果的影响

胶料	试验温度及波动±1℃的温度	压缩耐寒系数	变化率，%	胶料	试验温度及波动±1℃的温度	压缩耐寒系数	变化率，%
5870	－42℃	0.46		5160	－55℃	0.12	
（丁腈橡胶和聚硫橡胶并用）	－41℃	0.52	11.8		－54℃	0.16	25.0
	－43℃	0.40	－11.8	（丁腈橡胶）	－56℃	0.11	－10.7
5860	－50℃	0.34		1142	－45℃	0.71	
（丁腈橡胶和氯丁橡胶并用）	－49℃	0.39	14.1		－44℃	0.72	1.41
	－51℃	0.29	－12.2	（天然橡胶）	－46℃	0.70	－1.41

从表中看出，试验温度的波动对天然橡胶影响较小，对合成橡胶影响较明显。

2．原高测量速度

测量原高的时间不同，对试验结果有影响。因为橡胶也遵循物质的热胀冷缩规律，试样放在冷冻过的平台上测量高度时，时间越长测得的试样高度越小，压缩耐寒系数值也随着增加。但因胶种不同，这种影响程度也不一致，从表3-6-18看出，对天然橡胶影响小，对合成橡胶影响较大，所以试验操作时动作要迅速准确，为使试验结果稳定，标准中规定测量原高时间不超过5秒钟。

表 3-6-18 测量原高时间对压缩耐寒系数的影响

胶种及试验温度 / 测量时间	天然橡胶 －45℃	氟橡胶 －15℃	乙丙橡胶 －30℃	氯丁橡胶 －43℃	丁腈橡胶 －35℃
立即测量	0.70	0.144	0.618	0.395	0.243
5秒	0.70	0.152	0.636	0.397	0.250
10秒	0.71	0.170	0.667	0.430	0.270
15秒	0.71	—	0.700	—	0.300
30秒	0.73	—	0.700	—	0.330

3．压缩率的影响

试样的压缩率不同对试验结果有影响，其变化规律是随压缩率的增加，压缩耐寒系数也随着增大，见表3-6-19所示。为使试验结果有可比性，标准中规定选用20%的压缩率。

表 3-6-19 压缩率对试验结果的影响

胶号 / 压缩率	10%	20%	30%
A103	—	0.684	0.707
801	0.330	0.345	0.356
6144	—	0.810	0.880

4. 除去负荷的时间

从表3-6-20看出，除去负荷时间愈长，压缩耐寒系数值愈小。因为除去负荷时间增加，恢复时间相应地减少，所以压缩耐寒系数值偏低，标准中规定除去负荷时间不超过10秒钟。

表 3-6-20 除去负荷时间对试验结果的影响

除去负荷时间 \ 胶号	F-30-4 -45℃	M88 -30℃	丁腈橡胶 -35℃
10秒	0.036	0.231	0.666
20秒	0.035	0.219	0.650
30秒	0.031	0.219	0.643

第八节 其它低温试验及各项低温试验之间的关系

一、其它低温试验

（一）低温恒定应变压缩永久变形试验

有些橡胶制品，如工业用衬垫、O形圈、油封、防震橡胶等通常都是在压缩形变状态下使用。低温恒定应变压缩永久变形试验可以测定橡胶在低温下弹性的保持能力，是表征橡胶制品低温使用性能的试验方法之一。

该方法已列入ISO 1653、ASTM D1299、JIS K6301标准中。我国还没有制订该项试验的方法标准。现以国际标准为例[18]，简述其试验原理及试验方法。

1. 试验原理

将已知高度的试样在室温下压缩至规定的形变，在一定的低温温度下，于规定的时间内保持恒定，然后在此温度下解除应变，在一定时间内测量试样的恢复高度，由时间-试样恢复高度曲线来表征橡胶低温压缩永久变形特性。

2. 试验方法

低温恒定应变压缩永久变形试验所用试验装置由压缩装置、紧固装置及低温箱等部分组成。放置试样的低温箱可以是机械致冷式，也可用干冰或液氮直接冷却，温度可控制在规定温度的±1℃之内。

试验所用试样为圆柱形，有两种规格：大试样直径为29.0±0.5mm，高度12.5±0.5mm；小试样直径为13.0±0.5mm，高度6.3±0.3mm。试样高度用千分表测定，试样置于两个直径为9.5mm的两个圆弧面之间，在0.85±0.03N静态负荷下测量试样中心部位的高度，千分表的分度为0.01mm。在标准试验室温度下，将试样压缩到初始高度的25%（大试样所用限制器的高度是9.38±0.01mm，小试样所用限制器高度是4.72±0.01mm）。停放30分钟后将试样连同压缩装置一起放入低温箱内，在试验温度下（一般在0±1℃、-10±1℃、-25±1℃、-40±1℃、-55±1℃、-75±1℃中选取），保持规定时间（24^{+2}_{-0}小时或72^{+2}_{-0}小时），然后松开紧固装置，使试样在低温下恢复，按一定的时间间隔，即10秒、30秒、1分钟、30分钟、2小时，测定试样中心部位的高度。

3. 试验结果的评价和表示方法

将每个试样的试验结果在半对数座标纸上作出以高度为纵座标，时间的对数为横座标的关系曲线，在恢复过程的时间范围内，多数情况下其结果近似一条直线，用外推法或内插法计

算任一预定恢复时间后的试样恢复高度。

压缩永久变形（C）按初始压缩量的百分率来表示，用式（3-6-8）计算：

$$C=\frac{d_0-d_2}{d_0-d_1}\times 100 \qquad (3\text{-}6\text{-}8)$$

式中 d_0——试样的初始高度，mm；

d_1——限制器的高度，mm；

d_2——试样恢复后的高度，mm。

通常计算10秒（C_{10}），1800秒（C_{1800}）恢复后的低温压缩永久变形值。

（二）低温硬度试验

在国际标准ISO 48、ISO 1400、ISO 1818硬度试验标准中，规定了当不在标准试验室温度下进行硬度测量时，须使用特定试样室，该试样室带有能使试样温度保持在所需温度的±2℃之内的装置。压足和垂直压杆从试样室的顶部穿过，其穿过顶部的部分是由一种低热导率材料制成的，测量温度的敏感元件应放在试样室内，接近试样的位置。

日本橡胶协会编“ゴム试验法”一书中[19]，介绍了用硬度计测定橡胶随温度变化而硬度也发生变化的情况，用以评价橡胶的低温性能。此方法虽未定为标准，但在橡胶低温性能的评价中已有应用，不仅能测定其瞬间硬度值，同时也能测定经过一段时间的硬度变化（硬度蠕变）。所使用的硬度计为JIS C型和ASTM D型，它是具有较高强度的弹簧式硬度计，硬度计的弹簧常数从室温到－50℃范围内不得发生变化。

试验时，首先将试样和硬度计放在低温下冷冻，使其与试验温度达到热平衡，用定负荷台架将压针压入光滑的试样表面，读取瞬间、5、10、20、30、60、90、120秒的硬度值。测完硬度值后，将硬度计拿到低温室外，必要时可放到干燥器中，使硬度计恢复到室温状态。该方法既可求得瞬间硬度值，又可得到硬度-时间曲线（硬度蠕变），还可算出橡胶在任一温度下的杨氏模量及相对模量。

杨氏模量用式（3-6-9）计算：

$$M=\frac{\Delta F\cdot S}{A_r\cdot d} \qquad (3\text{-}6\text{-}9)$$

式中 M——杨氏模量，Pa；

ΔF——增加1度硬度所需要的力，N；

A_r——有关硬度计压针面积的系数；

S——指示硬度值；

d——橡胶的变形量，cm。

因为A_r、ΔF皆为已知数，所以杨氏模量M与S/d成正比关系，据此求出低温时的S'/d'与室温时S/d之比，从中可知低温时的硬度相当于室温时的几倍，即求得任一温度下的相对模量，它与吉门扭转试验所求得的相对模量几乎一致。

（三）低温应力松弛试验

橡胶制品在低温压缩状态下使用，除用低温恒定应变压缩永久变形试验测其尺寸变化外，还需测定在形变一定时，其应力随时间的衰减情况，即测定低温下的应力松弛，才能较全面衡量其使用性能。低温应力松弛试验虽未定为标准，但在实际生产中已有应用。低温应力松弛试验所用试样和试验方法均与常温下的应力松弛试验相同，只是将试样置于低温炉中（用液氮降温）在低温下测定。

日本橡胶协会编“ゴム试验法”一书中也介绍了低温拉伸应力松弛试验。其试验装置是由恒温槽、试样伸长装置及连续测定试样应力的装置等部分组成的。恒温槽后部有干冰贮藏室和输送冷空气的鼓风机。

试验时先将恒温槽的传热介质温度调至试验温度，将试样装在恒温槽内的夹头上，在试验温度下停放30分钟，然后按一定的速度将试样拉伸到规定的伸长值，从达到伸长值的时间算起，记录30秒时的应力，将它作为初始应力S_0，然后连续记录应力随时间的变化情况。

图 3-6-24 低温弯曲试验仪（单位：mm）

（四）低温弯曲试验

在日本工业标准中有低温弯曲试验方法标准，即JIS K6380。

试验仪器如图3-6-24所示[20]。该仪器由两块平行板A和B组成，A板可移动，B板是固定的，A板到B板间的距离范围为60～25mm。该项试验所用试样为长114mm、宽6.3mm、厚2.00±0.25mm的条状试样。

试验时首先将试样两端6mm的长度夹入夹持器内，每个试样之间的间隔在3mm以上，将A板固定在距B板为60mm处。然后将试验仪器放入－40±2℃或－50±2℃的低温槽内，传热介质为空气或空气与二氧化碳的混合气体，放置5小时后，在低温槽内迅速将上板A移向下板B，使其距离从60mm缩小到25mm，试样发生弯曲，观察试样表面有无裂口、裂纹、断裂等现象。

二、各项低温试验之间的关系

（一）吉门扭转试验与TR试验的关系

吉门扭转试验与TR试验均能测出硫化橡胶在低温下由玻璃态向高弹态的转变过程，由温度-形变曲线可推出玻璃化温度T_g，试验结果大致相同，如表3-6-21所示[21]。从表中可看出TR试验比吉门扭转试验测得的T_g稍高些，这是由于热平衡时间不同所致。吉门扭转试验是在每一测定温度下保持5分钟，而TR试验是在连续升温的情况下进行的。吉门扭转试验测得的T_2、T_5、T_{10}、T_{100}与TR试验的TR50、TR20、TR10、TR1值相对应。

表 3-6-21 两种试验方法测得T_g的比较 单位：℃

试验方法＼胶种	NR	IIR	SBR	CR(WRT)	CR(W)	NBR
吉门试验	－62	－61	－51	－40	－41	－16
TR试验	－61	－56	－48	－39	－41	－15

（二）压缩耐寒系数与玻璃化温度的关系

用同一胶料测定不同温度下的压缩耐寒系数值，从低于玻璃化温度或压缩耐寒系数为零时做起，随着温度的升高，压缩耐寒系数值逐渐增加，当达到玻璃化温度时，曲线出现拐点，此时压缩耐寒系数值已达0.05～0.1左右，当温度继续升高时，曲线斜率突然增加，温度再继续升高时曲线又渐趋平坦。在正常情况下压缩耐寒系数小于1。

将测得的试验数据，以温度为横座标，压缩耐寒系数为纵座标，做出温度-压缩耐寒系数的关系曲线，如图3-6-25[22]所示。

从图中可看出，对应玻璃化温度时的压缩耐寒系数值约为0.08，若以耐寒系数值为0.08时的温度为横座标，玻璃化温度为纵座标作图，可得到斜率为1，截距为0的直线，见图3-6-26所示[22]。

图 3-6-25 温度-压缩耐寒系数曲线

图 3-6-26 耐寒系数与玻璃化温度关系曲线

（三）玻璃化温度和TR试验的关系

将各种不同配方的胶料测得的玻璃化温度T_g和TR绘于以玻璃化温度为纵座标、TR10为横座标的直角座标系内，基本得到斜率为1，截距为－3℃的一条直线，如图3-6-27[22]所示。

图 3-6-27 玻璃化温度与TR10关系曲线

图 3-6-28 TR10值与压缩永久变形值关系曲线

由图中看出，聚氨酯橡胶和硅橡胶的T_g和TR10偏差较大，这是由于硫化程度、结晶程度影响的结果，在简单硫化系统中有$T_g \approx$TR10－3的关系。

（四）TR试验与低温恒定应变压缩永久变形试验的关系

在TR试验中，TR70值与橡胶处于长时间低温状态下所引起的压缩永久变形有关。从试验结果得知，具有相同压缩永久变形值的胶料亦有相等的TR70值，如图3-6-28[22]所示。

一般情况下，进行恒定应变压缩永久变形试验时，需将试样在低温下停放很长时间（24小时或72小时）才能完成试验，而TR试验可在一个较短的时间里（约1小时）完成试验，所以TR试验比恒定应变压缩永久变形试验具有经济、省时等优点。

（五）吉门扭转试验与橡胶硬度的关系

吉门扭转试验可通过测定橡胶试样在不同温度时的扭转角度，用公式计算出该温度下的橡胶表观刚性扭转模量，参见第三节。

根据杨氏模量M与扭转模量G的关系，即$M=3G$，进而求得杨氏模量。

橡胶国际硬度又与杨氏模量有关：

$$F/M=0.0038R^{0.05}p^{1.36} \qquad (3\text{-}6\text{-}10)$$

式中 M——杨氏模量，MPa；

F——压入力，N；

R——钢球半径，mm；

p——压入深度，mm。

用式（3-6-10）可绘出橡胶国际硬度与杨氏模量的关系曲线，如图3-6-29所示，从图中可查得某一杨氏模量所对应的橡胶国际硬度。

图 3-6-29 lg$M$与国际橡胶硬度关系曲线

例如：选硬度为70IRHD的丁腈橡胶胶料，试验时测得试样长度为25mm，厚度2mm、宽3mm，常温时测得的扭转角度是160°，所用扭转钢丝的扭转常数为2.81mN·m/rad。

根据公式算出扭转模量：

$$G=\frac{16KL(180-a)}{bd^3\mu a}$$

$$=\frac{16\times2.81\times10^{-3}\times0.025\times(180-160)}{0.003\times0.002^3\times3.133\times160}$$

$$=1868550(\mathrm{Pa})$$

$$\approx1.87(\mathrm{MPa})$$

杨氏模量$M=3G=1.87\times3=5.61(\mathrm{MPa})$

$$\lg M=0.75$$

从图3-6-29中查得该胶料硬度值约为71IRHD。

主要参考文献

〔1〕 ISO3383—1985.
〔2〕 ISO2921—1982.
〔3〕 BS903A29—73.
〔4〕 ASTM D1329—79.
〔5〕 SRIS3108—83.
〔6〕 ISO1432—1982.
〔7〕 BS903Pt3—72.
〔8〕 ASTM D1053—79.
〔9〕 JIS K6301—75.
〔10〕 华南工学院等合编，《橡胶化学与物理》，74页，化学工业出版社，1984年。
〔11〕 ISO/DIS 812—1980.
〔12〕 ASTM D746—79.
〔13〕 BS 903A25—73.
〔14〕 JIS K6301—75.
〔15〕 ГОСТ7912—74.
〔16〕 HG4—841—81。
〔17〕 沈阳橡胶工业制品研究所，低温试验文献总结，(1961)。
〔18〕 ISO1653—1975.
〔19〕 日本ゴム协会编，"ゴム试验法"，日本ゴム协会，372，1980.
〔20〕 JIS K6380—76.
〔21〕 沈阳橡胶工业制品研究所，国外橡胶资料，39(1977)。
〔22〕 沈阳橡胶工业制品研究所，桂林军工物测学习班资料，(1974)。

第七章　摩擦与磨耗性能试验

摩擦与磨耗是两种密切相关的现象。在一般情况下，橡胶的摩擦常伴随着磨耗。磨耗就是由摩擦引起的一种破坏现象。

在实际应用中，摩擦和磨耗性能是橡胶制品的重要技术指标。胶鞋、输送带和制动阀的衬里等产品需要有较大的摩擦系数，动密封件等却需要摩擦系数小些。对汽车轮胎来说，其摩擦特性不仅影响轮胎的磨耗特性，而且关系到行车的安全。例如，汽车紧急停止时的刹车距离、急拐弯时的侧向滑动等，都受到摩擦性能的影响，特别是在高速下或雪雨天行车时更是如此。橡胶的磨耗性能还直接关系到汽车轮胎、自行车胎、输送带、胶鞋和胶管等许多橡胶制品的使用寿命。因此橡胶的摩擦与磨耗，尤其是磨耗性能及其测试，是橡胶工业中的一个重要问题。

第一节　橡胶的摩擦及试验

一、橡胶摩擦的特点

两个相互接触的物体相对运动时，其接触面之间产生与运动方向相反的阻力，称为摩擦力，在法向负荷的作用下，任何两个做相互剪切运动的表面之间的摩擦力近似地服从库伦（Coulomb）定律：

$$F=\mu N \tag{3-7-1}$$

式中　F——摩擦力；

N——法向负荷。

其中，比例系数μ叫做摩擦系数，也就是说，按照经典的法则，摩擦力与法向负荷成正比，而与实际接触面积的大小无关，并且只要速度不等于零，摩擦系数与速度和表面温度也无关。这一定律能较好地反映金属的摩擦特性，而对聚合物材料是不适用的。

橡胶和固体之间的摩擦力由两部分组成[1]，即：

$$F=F_a+F_h \tag{3-7-2}$$

式中　F_a——粘附力；

F_h——滞后阻力。

摩擦力等于摩擦表面分子相互接触产生的粘附力和由于压入一微凸体后使橡胶产生的滞后阻力之和，如图3-7-1所示。

（1）粘附摩擦　橡胶与硬表面相对滑动时，两表层之间形成局部连续点，在滑动过程中，粘附键被拉伸、破裂、松弛，直到在新的平衡位置重新发生粘附（图3-7-2），总的粘附力为：

$$F_a=C\sum_{i}^{n}S_i \tag{3-7-3}$$

式中　C——各微小接触面上的剪切强度；

S_i——各微观真实接触面积。

图 3-7-1 橡胶的摩擦机理

(b) 粘附因素；(c)滞后作用因素；
1—橡胶；2—微凸体

图 3-7-2 粘附的简单机理

(a) "粘附"发生在A点上；(b) 弹性体试样以速度V移动一段距离λ，并发生了摩擦阻力，弹性能贮存在元素之中；(c) 在A'点上的粘附破坏，贮存在元素中的能量部分返回系统，在A点上建立新的粘附点

按照弹性体摩擦的粘附理论，可以得出粘附摩擦系数为：

$$\mu_a = B\phi(E/P^r)\tan\delta \tag{3-7-4}$$

式中 μ_a——粘附摩擦系数；

B, r——常数，其中$r<1$；

ϕ——与表面产生粘附的能力有关的函数；

E——橡胶的弹性模量；

$\tan\delta$——橡胶的损耗角正切；

P——正压力。

显然，粘附摩擦系数与材料的力学损耗角正切是成正比例的。

（2）滞后摩擦 从图3-7-1中可以看出，橡胶试样以一定的速度V相对固体表面运动时，由于固体表面的微凸体的压缩而不断地产生变形。若橡胶在接近微凸体时被压缩所产生的能量为E_{ci}，越过微凸体后恢复的能量为E_{ei}，由于滞后损失，E_{ei}小于E_{ci}，这样势必产生不对称的压力分布，其水平分量就是滞后摩擦力：

$$F_h = \frac{1}{\lambda}\sum_{i}^{n}(E_c - E_e)_i \tag{3-7-5}$$

式中 F_h——滞后摩擦力；

λ——固体表面微凸体之间的平均距离；

E_{ci}——第i个微凸体压缩橡胶时产生的能量；

E_{ei}——越过第i个微凸体后橡胶恢复的能量。

显然，这里的能量消耗是与橡胶的力学损耗特性有关的，按照比较严格的有关滞后摩擦的松弛理论，可以得出滞后摩擦系数为：

$$\mu_h = K(P/E)\tan\delta \tag{3-7-6}$$

式中 μ_h——滞后摩擦系数；

K——常数，为一几何形状因子；

P——正压力；

E——橡胶的弹性模量；

$\tan\delta$——橡胶的损耗角正切。

摩擦系数μ_h也和$\tan\delta$成正比，和粘附摩擦系数不同的地方是μ_h与变形程度因子P/E成正比，而不是成反比。

二、橡胶摩擦的基本类型

摩擦现象是很广泛的，一般将同一物体各部分之间的摩擦称为内摩擦，如流体的粘性和粘弹体的滞后；对于两个物体之间的摩擦，则称为外摩擦，这一类摩擦，若按物体所处的状态分类，又可分为静摩擦和动摩擦；按物体的运动特征分类，可分为滑动摩擦和滚动摩擦；按物体的表面状况分类，又可分为干摩擦和湿摩擦。这里要介绍的是橡胶摩擦的几种基本类型。

（一）橡胶在干燥表面上的滑动摩擦

柔软的橡胶在坚硬和光滑的表面上的摩擦主要是粘附摩擦，在滑动速度大于某一临界速度时，由于表面接触的不均匀变形，会出现一种表面变形比摩擦速度还快的分离波，叫做沙拉马赫波(Schallamach wave)，如图3-7-3。波在传播过程中，橡胶开始被坚硬的轨道表面拉伸、剥离，然后再粘附，摩擦力反复变化，出现摩擦力周期变化的所谓“粘-滑”振动现象。显然，摩擦力的大小与波的前部被拉伸和剥离的力有关，在波的后部再粘附和被扯离时，只有部分能量回复，在摩擦中，大部分能量在波的前部扯离的过程中消耗了。在不考虑橡胶内部能量损失时，因为滑动功与波消耗的能量相等，由此可以得出摩擦力F为：

$$F = \frac{\gamma\omega}{\lambda V} \tag{3-7-7}$$

式中 γ——由轨道上把橡胶剥下所需的表面能；

ω——分离波波速；

λ——分离波的间距；

V——橡胶滑动速度。

图 3-7-3 沙拉马赫波的形成

图 3-7-4 硬质球在橡胶上的摩擦

（a）滑动摩擦；（b）滚动摩擦

式（3-7-7）和试验结果是一致的，这证实了橡胶在光滑表面上的摩擦是由界面上的粘附决定的。

橡胶在粗糙表面上摩擦时，由于压力的作用，使橡胶部分陷入表面的突棱中间，这时不仅存在表面接触产生的粘附摩擦，而且当橡胶相对粗糙表面运动时，在突棱前后产生周期性的压缩和拉伸，从而产生滞后摩擦和磨损。

（二）橡胶在湿润表面上的滑动摩擦[3]

液体使接触表面完全润滑时，因不是直接与固体接触，界面间的粘附力可以忽略，这时产生的摩擦力主要是由于变形产生的滞后损失和润滑液体的粘性阻力，摩擦力很小，但是润滑膜的厚度随着滑动而变化，在润滑膜部分被切断时也会产生直接接触的粘附摩擦，使摩擦力显著增大，这方面的研究对于轮胎的防滑、密封件的润滑和密封以及轴承的磨损是很有意义的。

（三）滚动摩擦

硬质球在橡胶上做纯粹滚动时产生的摩擦主要是由于材料的塑性变形和弹性变形产生的滞后损失引起的，见图3-7-4，橡胶球或橡胶轮在刚性平面上滚动时，也会出现类似的周期性压缩和回复过程，并产生滞后损失。在滚动摩擦时，转动力矩与负荷成正比，滚动摩擦系数的表达式和通常的滑动摩擦相似，并且与材料的损失角正切成正比。

三、影响橡胶摩擦性能的因素

（一）实际接触面积[3,4]

从式（3-7-3）可以看出，粘附阻力的大小与两表面的微观接触面积的总和成比例，在一定速度下，随着负荷的增加而产生的橡胶变形使橡胶与摩擦表面的粘接密度增加，从面使摩擦力增加，在荷重达到某一定值后，真实接触面积和表观接触面积接近，这时摩擦力不再变化。对于以粘附为主的干燥表面上的橡胶摩擦系数和负荷的关系，可以用赫兹（Herz)式表示：

$$\mu = kN^{-\frac{1}{3}} \tag{3-7-8}$$

式中 k——常数；

N——法向负荷；

μ——摩擦系数。

在较高的负荷情况下，试验结果和式（3-7-8）发生偏离。通常在平面接触的场合，橡胶和摩擦表面的实际接触面积随着压力的变化为：

$$S_r = S_n\left[1-\left(1-\frac{S_0}{S_n}\right)\exp\left(\frac{-\beta P}{E}\right)\right] \tag{3-7-9}$$

式中 S_r——实际接触面积；

S_n——表观接触面积；

β——表面状态参数；

P——正压力；

E——弹性模量；

S_0——负荷为零时的接触面积。

对于完全的弹性接触，橡胶和摩擦表面之间的接触面积在压力为零时可以假定为零，即$S_0=0$，这样：

$$S_r = S_n\left[1-\exp\left(\frac{-\beta P}{E}\right)\right] \tag{3-7-10}$$

在一个相当宽的压力范围内，弹性材料的摩擦定律可以表示为：

$$F=CS_r=CS_n\left[1-\exp\left(\frac{-\beta P}{E}\right)\right] \tag{3-7-11}$$

式中 C——与速度和温度有关的分子常数；

F——摩擦力。

按照库伦定律，可以得出：

$$\mu=CS_n\left[1-\exp\left(\frac{-\beta P}{E}\right)\right]\Big/N \tag{3-7-12}$$

当$\frac{\beta}{E}$的值很小时，得出：

$$\mu=C\cdot\frac{\beta}{E} \tag{3-7-13}$$

从以上分析可以看出，粘附是一个接触问题，特别是对于摩擦，实际接触面积的大小是决定摩擦性能的重要因素，而影响实际接触面积大小的主要因素有压力、弹性模量和表面粗糙度。随着压力的增加，摩擦系数的粘附成分减少，但由于压力的增大会使变形增大，所以摩擦系数的滞后成分变大。但在水泥一类极其粗糙的表面上接触时，实际接触面积比较小，摩擦系数小，压力增大时不会发生太大的变化。

（二）温度和速度的影响

由于橡胶不是完全弹性体，其摩擦性能具有明显的粘弹特征，从式（3-7-5）和式（3-7-6）可以看出，不管是粘附摩擦，还是滞后摩擦所产生的摩擦力都与胶料的滞后损失有关，所以摩擦系数是速度和温度的函数。在接近和高于玻璃化温度时，橡胶的性能对速度和温度的变化是很敏感的。K. A. Grosch[5]在－50～100℃的温度范围内和10^{-6}～3cm/s的滑动速度下测定了丁腈橡胶在玻璃上的摩擦系数，并用所谓W-L-F公式将试验结果绘成如图3-7-5所示的主曲线。摩擦系数在某一速度和温度下出现极大值，在这个极大值以下叫低速滑动，以上叫高速滑动，在高速滑动下会出现粘-滑振动。在平滑表面上，峰值两侧的主曲线是对称的，而在粗糙表面上，峰值偏向于高速一侧，两边不对称，这是由于光滑表面以粘附为主，其表面变形的频率是由分子尺寸的变化决定的，而在粗糙表面上，与粗糙表面突棱间隔有关的变形频率较低，所以摩擦系数的峰值出现于较高的速度位置。图3-7-6表示了橡

图 3-7-5 丁腈橡胶在波纹玻璃上摩擦系数的主曲线（T_s=20℃，a_T为温度时间换算因子）

图 3-7-6 橡胶的摩擦和粘弹性

胶的摩擦和粘弹性的关系，纵坐标是摩擦系数，横坐标为变形频率或滑动速度的对数。在图中摩擦系数的变化分别出现由变形损失和粘附损失形成的两个峰值，并且在较高温度下，摩擦系数曲线向高速一侧移动。

（三）表面状态的影响

摩擦表面粗糙程度、润滑剂的存在、磨损碎片、橡胶表面老化和环境湿度都会大大改变橡胶的摩擦性能，这主要是由于表面状态不同时，摩擦的粘附成分变化明显，特别是有润滑剂时，粘附摩擦成分显著减少。摩擦的滞后成分则依赖于表面粗糙度、负荷等因素所决定的变形速度、变形量及其表面老化，几乎不受润滑剂的影响。图3-7-7为压力、速度、温度和表面状态对摩擦的各种成分的影响情况。

图 3-7-7 压力、速度、温度和表面状态对摩擦的影响

F_a—粘附成分；F_h—滞后作用成分

(1psi=6894.76Pa)

四、橡胶的摩擦试验[3,6]

摩擦试验的主要内容是测定摩擦系数。摩擦系数测定仪的类型虽然繁多，但大多数是按特定目的设计的，尚未标准化。从试验原理来看，试验室摩擦试验仪大体可以分为三类：恒牵引力式、恒速式和摆式摩擦仪。

（一）恒牵引力式摩擦仪

图3-7-8（a）是倾斜式恒牵引力摩擦仪示意图。把加有一定负荷W的试样，放在一个倾斜角度可以改变的平板上，然后缓慢地变更板的倾斜角，直到试样刚刚滑动，此时倾斜角的正切就是摩擦系数，即：

$$\mu=\tan\alpha \tag{3-7-14}$$

式中 α——平板倾斜角。

倾斜式摩擦仪是一种简单的摩擦试验装置，其牵引力近似于恒定，可用来测定静摩擦系

数，即物体开始运动时的摩擦系数。由于静摩擦系数与物体静止时的接触时间和作用力的速度有关，而且接触面的应力分布是不均匀的，所以用这种方法测定的结果不太精确。

图 3-7-8 恒牵引力摩擦试验装置

(a)倾斜式；(b)拉伸式

1—橡胶试样；2—摩擦面

图3-7-8(b)是拉伸式恒牵引力摩擦试验装置，在试样加一正压力，并通过滑轮以重锤牵引，使锤的重量稍大于摩擦阻力，试样即沿摩擦面徐徐滑动。摩擦系数根据式(3-7-1)可按下式计算：

$$\mu = \frac{F}{N} \tag{3-7-15}$$

恒牵引力摩擦试验在任何情况下，由于直到开始运动前，试样都处于不稳定状态，所以必须防止振动，倾斜平板或增加负荷要慢，使试样平稳地滑动。显然恒牵引力式摩擦仪的速度是不能任意改变的。

（二）恒速式摩擦仪

恒速式摩擦仪可以任意改变速度和负荷，所以得到了广泛的应用。这类仪器可分为往复运动和旋转运动两种，前者主要用来进行低速（小于 10cm/s）下静态（初始）摩擦系数的测定，后者的特征是试样或摩擦表面的旋转运动（恒定的相互接触），它不仅有较宽的速度可变范围，而且可以消除由于牵引和试样棱边带来的误差，但较易产生表面升温。

1. 往复运动摩擦仪

ASTM D1894—78规定了一种塑料薄膜的摩擦系数测定方法，可用于橡胶薄片的试验。方法规定了在相同的材料上和在不同的材料上相对滑动时，测定薄膜的静态和动态摩擦系数的方法。有五种驱动和测力方式来产生一滑块和一平板之间的相对滑动，速度为2.5±0.5 mm/s。将一试片平整地包在6×63.5×63.5mm并包有3.2mm厚的海绵胶的滑块上，另一试样平整地压在250×130mm的平板上，开动马达，测定开始运动时的牵引力A_s和滑动时牵引力的平均值A_K，按照$\mu_s = A_s/B$，$\mu_K = A_K/B$分别求出静态摩擦系数μ_s和动态摩擦系数μ_K。每次进行5个试样的试验，取平均值。B为包有试样的滑块的总重量。

通用的拉力试验机可用来进行这类摩擦试验，因为它具有合适的刚性，可以获得较宽的速度范围，并有精确的测力系统，唯一的困难是通常正压力由重力产生，拉力试验机需要有合适的联动装置使驱动变为在水平方向进行，但这时所采用的滑轮装置的摩擦力会影响测量的精度。图3-7-9是一种采用摆锤式拉力试验机组合成的摩擦系数测定装置，试样用负荷压在平板上，拉力试验机牵引杆向下运动时，通过牵引线和滑轮使试样以一定的速度沿平板滑动，这时摆锤的升高同试样与平板之间的摩擦力成正比，同时记录筒自动绘出摩擦力和试样

移动距离的关系曲线。

另外，在拉力试验机上增加适当的附件，还可以在高低温和高压下进行垂直方向的试验[7,8]。

2. 旋转运动摩擦仪

这类摩擦仪又可分为旋转圆筒和旋转圆板两种方式，试样可以是平板状、圆柱状和圆球状。两平面相互接触时，由于不稳定，容易引起振动，而平面和圆柱，平面和圆球以及圆柱和圆柱的接触能得到比较稳定的摩擦力。图3-7-10是一种旋转圆筒式摩擦仪，从图中可以看出，带有减速箱的驱动电机1，按选定的速度传动摩擦辊2或摩擦轮3，速度范围为0.01～2.2m/s，用光电回转变换器4的电信号表示速度或速度的对数比例值。此电气变换信号由转速计和对数变换器5放大后输入到x-y记录仪的x轴上。固定在夹持装置7上的橡胶试样，以一定的负荷压在摩擦辊上。摩擦力用力传感器9测定，并由惠斯登电桥10放大输入到x-y记录仪的y轴。摩擦辊或摩擦轮在盛有液体的槽中回转，液体通过恒温器循环，保持一定的温度，温度范围为0～90℃。这种摩擦仪能自动绘出不同速度条件下的摩擦系数变化曲线，测试比较方便。

图 3-7-9 用摆锤拉力机组合的摩擦系数测定装置

1—固体板；2—试样；3—负荷；4—牵引线；5—滑轮；6—记录筒；7—记录笔；8—牵引杆；9—摆锤测力计；10—刻度板

图 3-7-10 旋转圆筒式摩擦仪

1—驱动电机；2—摩擦辊；3—摩擦轮；4—回转变换器；5—转速计和对数变换器；6—x-y记录仪；7—夹持装置；8—悬挂负荷；9—力传感器；10—惠斯登电桥；11—液体槽；12—循环恒温器；13—过滤器；14—摩擦板

摩擦系数可以在某些磨耗试验机上进行测定，比如格拉西里磨耗试验机就可以进行摩擦试验，并可以按式（3-7-16）计算出一定负荷和滑动速度下的摩擦系数：

$$\mu=\frac{L\left(Q_1+Q_2+\frac{a}{L}\right)}{rN} \tag{3-7-16}$$

式中 L——负荷点至销轴中心的距离，mm；

Q_1——平衡负荷，N；

Q_2——试验机常数，N；

Q_3——弹簧测力计的平均读数，N；

r——试样中心至销轴中心的距离，mm；

N——一对试样承受的总负荷，N；

a——弹簧测力计固定点至销轴中心的距离，mm。

磨耗试验的摩擦条件常常是很苛刻的，在摩擦过程中，由于试样发热和表面破坏而影响摩擦系数的测定。磨耗试验常采用切割力高的摩擦材料为摩擦面，这样不仅对摩擦系数的测定没有多大实际意义，而且还会由于其切割力不稳定而带来误差。为了使测定结果接近实际，可以根据实用情况来选择摩擦面和试验条件。

（三）摆式摩擦仪

摆式摩擦仪是按能量守恒定律设计的。带橡胶试样的摆锤提升到一定高度后向下摆动，由于试样和摩擦面产生摩擦阻力，而使摆锤的高度减少，测定摆锤头部的起始高度和终止高度，可计算出平均摩擦力，见图3-7-11。各种橡胶试样在摩擦面上滑动时的摩擦力，与摆锤的高度变化成比例。此法测定的结果是相对值，称为相对滑动阻力。

图3-7-12是一种便于移动的摆式摩擦仪，称为移动式抗滑试验机。试验方法类似冲击弹性试验，不同的是，试样装在摆锤上，试验时摆锤带着试样（橡胶滑块）擦过地面，测定试样对地面的摩擦力。因为摆锤的能量损失与试样越过地面所作的摩擦功相等，所以可以得出：

图 3-7-11 摆式摩擦仪原理

图 3-7-12 移动式抗滑性试验机

1—调节钮；2—刻度板；3—指针钮；4—摩擦环；5—紧固钮；6—螺丝；7—释放器；8—提升把手；9—橡胶滑块；10—水平器

$$\mu ND = W(h_1 - h_2)$$

所以

$$\mu = \frac{W(h_1 - h_2)}{ND} \tag{3-7-17}$$

式中 μ——试样与路面之间的有效摩擦系数；

N——试样与路面之间的平均负荷；

D——试样沿路面的滑动距离；

W——摆锤的有效质量；

h_1——摆锤的起始高度；

h_2——试样越过地面后扬起的高度。

试验机的刻度约为摩擦系数的100倍，即可按所谓抗滑指数直接读数：

$$(SR) = \frac{330\mu}{3+\mu} \tag{3-7-18}$$

式中 (SR)——抗滑指数。

ASTM D3028—78所规定的塑料动摩擦系数测定仪也属于摆式摩擦仪，可用来进行橡胶的摩擦试验，其特点是装在一旋转摩擦轮上的试样与一摆锤上某一位置的另一试样之间的摩擦力使摆锤发生偏转，按偏转的角度就可指示出摩擦力的大小。这里摩擦轮的旋转速度是可以任意选定的。

除了摩擦系数的测定外，一些特制的摩擦仪还可以进行接触面积、摩擦生热等参数的测定。ГОСТ10851—64介绍了一种测定塑料摩擦耐热性的МФТ-1型摩擦仪，由旋转的圆柱试样和一固定的圆柱试样组成摩擦偶，圆柱旋转的速度可平滑地在10～6000r/min范围内变化，试验由气动薄膜机构加压，可在各种环境下进行试样摩擦温度、摩擦力和心轴转速的直接观察和测量。

五、摩擦试验注意事项

影响摩擦试验结果的主要因素有压力、温度、速度、表面状态和橡胶本身的粘弹性。在橡胶摩擦试验中，试验条件的改变会大大影响摩擦系数的测量结果，严格控制这些因素的变化比测量摩擦力更重要。法向负荷的增大导致摩擦系数测量结果的减小，而滑动速度的增大会使摩擦系数在某速度下达到最大值，过大的负荷和滑动速度都会引起升热和试样表面的破坏。温度的升高原则上会导致摩擦系数的降低。所以，试验中要选择合适的压力和速度，并在试验过程中保持恒定。另外要尽量控制表面温度不变。

摩擦表面的几何形状和状态也是影响试验结果的重要因素。在静态条件下，表面凸棱的尺寸和特征决定着实际接触面积，所以，要认真选择摩擦材料的规格和加工精度。在测定静摩擦系数时要控制不动接触的时间；在动摩擦条件下，接触表面必须有相同的相互覆盖系数（试样和摩擦表面接触面积之比），以避免接触表面升温和冷却的不同所带来的影响。

试样的表面状态与制备试样的方法有关，模压成型和机械打磨的表面所测得的结果是不一样的，所以要有相同的制样方法，还要用乙醇和活性碳进行清洗和干燥，来防止表面油污和湿气的影响。此外，试样的大小、厚度及试验方法，还有用来测量各参数的仪器也是影响试验结果的重要因素。要选用刚性系数大的测力计来减少粘-滑振动带来的误差，要选择能准确测量和控制试验参数的设备和能与实际使用条件相比拟的试验方法。

第二节 橡胶的磨耗

一、橡胶磨耗的类型

橡胶在摩擦过程中会产生发热和表面破坏，最后造成磨耗。摩擦系数的大小决定着磨耗的机理，摩擦表面和受力状况是影响磨耗的重要参数。在不同的摩擦条件下，橡胶的磨耗具

有不同的特征，通常可以分为以下几种类型。

（一）橡胶在粗糙表面上的磨耗[9,10]

橡胶在粗糙表面上摩擦时，由于摩擦面上尖锐点的刮擦，使橡胶表面产生局部的应力集中，并被不断切割和扯断成微小颗粒，这种磨耗和金属及塑料磨耗相似，叫做磨蚀磨耗（图3-7-14(a)，其特点是在磨损后，在橡胶表面形成一条与滑动方向平行的痕带。橡胶磨蚀磨耗的强度为[11]：

$$I = k\frac{\mu(1-R)}{\sigma_0}P \tag{3-7-19}$$

式中 I——磨耗强度；

k——表面摩擦常数；

μ——摩擦系数；

R——橡胶的回弹性；

σ_0——橡胶的拉伸强度；

P——压力。

随着苛刻度的增加（更尖锐的摩擦表面，更大的摩擦力，特别是更低的橡胶硬度），橡胶将产生剧烈的磨损，并且在和滑动方向垂直的方向产生一系列表面凸纹，叫做沙拉马赫图纹（Schallamach pattern），这类磨耗叫图纹磨耗。在磨损过程中凸纹的图形缓慢地沿滑动方向向后移动，其结果是凸纹的顶部逐步磨去，这一过程可以看成是一系列凸纹根部的裂口由于撕裂，向橡胶内部的扩展，见图3-7-13。若在摩擦力F的作用下，每通过一个摩擦表面上的微凸体时的裂口增长为Δc，裂口传播的角度为θ，那么可以得出，宽度为ω的试样的体积磨耗速度A为：

$$A=\omega B\sin\theta\left[\frac{F}{\omega}(1+\cos\theta)\right]^m \tag{3-7-20}$$

图 3-7-13 图形磨耗机理

式中，B和m是表示橡胶裂口增长特性参数，裂口传播的角度θ与图纹的粗糙度有关。式（3-7-20）将橡胶的磨耗速度和裂口增长特性（机械疲劳特性）联系起来是很有意义的，并且已成功地应用于未填充非结晶橡胶的试验。但要指出的是，式中的摩擦力应该是微凸体处的实际应力，若用宏观摩擦力代入式（3-7-20）中进行计算时，还应考虑实际接触面积的影响。

如果滑动方向不断改变，就不会形成磨耗图纹，这时产生的磨耗量比图纹磨耗小得多，叫做本征磨耗，其基本原理是橡胶的拉伸破坏，磨耗量与滑动过程消耗的能量成正比：

$$A/F=C/W_b \tag{3-7-21}$$

式中 C——比例常数；

W_b——断裂能密度。

可以看出，式（3-7-21）和式（3-7-19）是基本一致的。

（二）橡胶在光滑表面上的磨耗

由于滚动或在光滑表面上的微凸体引起的周期应力的作用，使橡胶产生表面疲劳而造成的磨耗叫做疲劳磨耗（图3-7-14(b)），其磨耗强度为[10]：

$$I = k\left[k\frac{\mu E}{\sigma_0}\right]^m\left(\frac{P}{E}\right)^{1+\beta m} \qquad (3\text{-}7\text{-}22)$$

式中　k，k，β——摩擦表面特性参数；

E——橡胶的弹性模量；

m——橡胶的疲劳特性参数；

σ_0——橡胶的拉伸强度；

μ——摩擦系数；

P——压力。

疲劳磨耗是低苛刻度下的磨耗，是橡胶制品在实际使用条件下最普遍存在的形式，不产生磨耗图纹，但是在橡胶硬度较低和接触压力及滑动速度大于某一临界值时，橡胶表面起卷、剥离而产生高强度的磨耗，称为"起卷"磨耗[12]（图3-7-14(c)），这时在橡胶表面也形成横向花纹。应该认为，这种图纹和粗糙表面上形成的沙拉马赫图纹并无本质区别，这是高弹材料特有的现象（图3-7-15）。

(a)　　(b)　　(c)

图 3-7-14　不同磨耗的表面特征

(a)磨蚀磨耗；(b)疲劳磨耗；(c)"起卷"磨耗

图 3-7-15　橡胶与光滑表面摩擦时，"卷"形成的顺序(a, b, c, d)

（三）热活化磨耗[13]

在低苛刻度磨损条件下，橡胶内部的化学变化对磨耗的影响是重要的，在摩擦过程中，橡胶表面的疲劳会导致生热和机械破坏，使橡胶表面分解，变成一层粘性油状物质，所以也叫油状磨耗（Oily wear）[14,15]。研究表明，大分子分解的主要原因不是热氧降解，而是由于剪切分子形成的高度活化的自由基引起的机械化学降解。油状磨耗的产生在某种程度上可以防止橡胶的进一步磨损，从而导致磨耗速度的降低。在有关塑料的热活化磨耗理论中得出的磨耗强度为：

$$I = I_0\exp\left[-\frac{U_0-\lambda P_t}{RT}\right] \qquad (3\text{-}7\text{-}23)$$

式中　I_0——常数；

U_0——断裂活化能；

λ——由材料结构和摩擦系数决定的常数；

P_r——实际接触压力；

R——气体常数；

T——摩擦表面温度。

式（3-7-23）可以说明机械应力在聚合物分子链热分解活化过程中的作用，但对橡胶磨耗的适用性还是有限的。此外，在非常的使用条件下，如飞机着陆和汽车刹车时，在胎面约10^{-2}cm的薄层中，热冲击温度可达几百度，远超过橡胶的热分解温度，局部伸长率达10^5～$10^6 s^{-1}$，这时橡胶薄层从胎面脱落，粘在路面上，形成黑油状轨迹，叫做热分解磨耗[16]。

二、统一橡胶磨耗理论的尝试

从以上的介绍可以看出，在不同的条件下，橡胶磨耗强度不同；不仅如此，随着试验或使用条件的变化，在一定范围内甚至会出现完全不同的规律，使得橡胶的磨耗性能在宽广的条件范围内变幻莫测。为了解释那些与各种因素呈复杂关系的磨耗试验结果，应该建立橡胶磨耗的较为统一的理论解释。最近A. G. Veith[17] 根据大量的试验和前人的工作，提出了轮胎磨耗的所谓“双重机理”理论，认为橡胶磨耗由两部分组成。

（1）弹性变形磨耗（E-磨耗） 表面变形区域（和摩擦材料接触的区域）较大，变形基本为弹性变形（粘弹性），材料的损失是由于较高的表面应力集中产生的“撕裂-拉伸”破坏产生的。

（2）塑性变形磨耗（P-磨耗） 表面变形区域小，接触和界面压力高，变形是塑性的，材料的磨损是由于塑性破坏，常看成是一种切割磨损机理，产生和运动方向一致的花纹。

A. G. Veith认为，橡胶轮胎在各种条件下的磨耗性能都是由这两种不同的磨耗机理之间的平衡所支配的，而每种磨耗成分所占的比重是由外界条件（主要是界面温度和路面粗糙度）和胶料性能（主要是胶料的玻璃化温度和补强程度）所决定的。显然，这里的E-磨耗和P-磨耗和疲劳磨耗与磨蚀磨耗的概念是基本一致的。“双重机理”的磨耗理论可以定性地解释一些现象，但是不能定量地分析不同条件下的磨耗规律，各种影响因素的交互作用也仍然是捉摸不定的，所以说这一理论还是相当粗糙的。

笔者[18]认为，在橡胶磨损过程中，由于摩擦表面局部应力集中而造成的表面层的机械破坏，是橡胶磨耗的最基本和最一般的形式，并从考查表面机械破坏入手，提出了橡胶的机械磨耗理论，内容如下。

橡胶的机械破坏，包括扯断、撕裂和周期疲劳，本质上都是应力集中引起的裂口增长的结果。疲劳受到化学因素的影响大一些，但是仍然存在着一个基本的撕裂过程。按照现代橡胶机械疲劳理论，仍可将周期应力下的疲劳看成是单纯裂口增长的过程，这些裂口可能开始于橡胶中的固有缺陷或由外力造成的切口。裂口增长的速度与撕裂能的大小有关，当撕裂能大于某临界值T_0时，每周的裂口增长为：

$$\frac{dc}{dn}=BT^m \quad (T\geqslant T_0) \tag{3-7-24}$$

式中 $\frac{dc}{dn}$——每一周期内的裂口增长；

B，m——与橡胶性能有关的参数；

T——撕裂能，即外力不做功时增长单位面积的裂口所需的能量；

T_0——临界撕裂能。

若初始裂口长度为c_0，可以得出疲劳寿命N为：

$$N=\frac{1}{(m-1)BT^m c_0^{m-1}} \tag{3-7-25}$$

这和在推导疲劳磨耗理论时所采用的经验公式$N=\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)^m$是一致的，这里$\sigma_0$是拉伸强度，$\sigma$是周期应力的最大值。

式（3-7-25）不仅将疲劳性能和裂口增长特性有机地联系起来了，而且可以把扯断和撕裂一类破坏都看成是$N\leqslant1$时的机械疲劳，从而可以用以表面机械疲劳为基础的疲劳磨耗理论来说明其它类型的机械磨耗。由疲劳磨耗理论可知，式（3-7-22）可以写为：

$$I=k\ \frac{P}{nE} \tag{3-7-26}$$

式中　n——橡胶表面微观疲劳寿命。

有人把$n\gtrsim1$作为区分“起卷”磨耗、磨蚀磨耗和疲劳磨耗的标准，但由于无法与外界条件和橡胶物理性能指标联系起来，并不实用。实际上，可以把式（3-7-22）改写成：

$$I=\left\{K\left[k\ \frac{\mu E}{\sigma_0}\right]^m\ \frac{P}{E}\right\}\left(\frac{P}{E}\right)^{\beta m} \tag{3-7-27}$$

用因子$\left(\frac{P}{E}\right)^{\beta m}$作为决定磨耗类型的标准，即：

$\left(\frac{P}{E}\right)^{\beta m}=1$　磨蚀磨耗和本征磨耗

$\left(\frac{P}{E}\right)^{\beta m}<1$　疲劳磨耗

$\left(\frac{P}{E}\right)^{\beta m}>1$　“起卷”磨耗和图纹磨耗

在三种情况下磨耗强度的数学表达式和各类磨耗的规律是基本一致的，可见这种划分是可行的。从以上看出，决定磨耗类型的主要因素是摩擦表面的粗糙度和橡胶受力后的变形程度，不能只由摩擦表面的粗糙程度来区别。例如，在较大的接触压力下，较软的橡胶在光滑表面上摩擦时可以由疲劳磨耗变为“起卷”磨耗，而在粗糙表面上可以由磨蚀磨耗变为图纹磨耗。显然，这种统一的机械磨耗理论的尝试是有意义的，它不仅可以定性地说明各种磨耗的特点，而且能较好地说明在不同的苛刻度下，相对磨耗强度发生逆转的情况，这对橡胶产品的设计和使用有一定的指导意义。

在周期应力的撕裂能小于临界撕裂能时几乎不产生机械破坏，这时主要是由于摩擦生热所影响的机械氧化产生的破坏，这是不同于机械磨耗的热活化磨耗研究的内容。最后要指出的是，各类磨耗是不能绝然分开的，橡胶工艺人员的任务就是根据具体使用和试验条件，确定一种占支配地位的过程，通过设计、配合和加工来改善橡胶产品的磨耗性能。

三、橡胶磨耗与性能的关系[6,13]

由以上机械疲劳磨耗的理论公式，可以分析橡胶性能和外界条件对磨耗的影响。

（一）拉伸强度

拉伸强度是影响橡胶磨耗的主要参数，从式（3-7-22）可以看出，拉伸强度高，耐磨性就好。但是由于摩擦表面被拉伸的速度（大约相当于10^4%/s）比普通拉伸试验的拉伸速度高，所以日常试验测得的拉伸强度与磨耗不一定有这种关系，而高速拉伸时测得的拉伸强度与磨耗的关系是比较密切的。图3-7-16表示在宽广的温度范围内，滑行速度为1cm/s时的磨耗度A/μ（A为单位负荷下单位滑动距离的磨耗体积）与拉伸速度为1×10^4%/s时的断裂能密度的倒数$\frac{1}{U}$之间的关系，可以看出，这两种性能和温度的曲线在形式上是比较吻合的。

（二）弹性模量和硬度

橡胶模量的高低（硬、软），会使接触面积的大小和凹凸深浅不同，并对不同类型的磨耗产生不同的影响。模量高时，由于摩擦表面微凸体压入橡胶的深度和摩擦系数减少，因而使磨蚀磨耗量下降，并且模量较高，表面不容易起皱，所以“起卷”磨耗也下降。在这两种情况下，提高胶料的模量有利于改善耐磨性。在疲劳磨耗条件下，情况正相反，模量提高会使橡胶表面的接触应力增大，从而使磨耗增大，但总的说来，橡胶模量的降低，在一定条件下会使磨耗向高强度的磨耗类型转化，使磨耗量变大。由于在实际使用条件下，橡胶制品的磨耗可能受几种磨耗机理的支配，适当选择胶料的模量来得到最佳的耐磨性能是很重要的。

图 3-7-16 在不同温度下磨耗度（A/μ）与断裂能密度的倒数（$1/U$）的关系
（a）纯丁苯橡胶；（b）丁苯橡胶+50份高耐磨炉黑；（c）天然橡胶+50份高耐磨炉黑
——断裂能密度倒数（$1/U$）；……磨耗度（A/μ）

（三）疲劳性能

低苛刻度磨损条件下，橡胶的耐疲劳性能是影响磨耗的决定因素，只是这种疲劳过程仅限于橡胶表层的接触疲劳。研究表明，橡胶的接触疲劳和体积疲劳有相同的规律。耐疲劳性能的改善可以增强橡胶抵抗摩擦引起的表层伸张破坏的能力，并且使出现磨耗图纹的时间后移，从而降低了橡胶的磨耗强度。

（四）滞后性能

由于橡胶的粘弹性本质，滞后性能对橡胶的物理性能影响很大，在不同条件下甚至会出现不同的影响。滞后性能增大能使强度特别是撕裂强度增大，提高橡胶耐疲劳性能和耐裂口增长特性，从而使耐磨性提高。从图3-7-16可以看出，在磨蚀磨耗的温度谱中接近摩擦脆性温度的地方，断裂能密度的倒数和磨耗强度都有一最小值，因为这时的滞后最大。相反，滞后会引起摩擦力变大和回弹性变小，在一些疲劳磨耗的情况下，滞后性能最大时，由于摩擦力变大而使磨耗强度出现最大值。

（五）玻璃化温度

橡胶的玻璃化温度决定着橡胶的物理状态，因而呈现不同的磨耗类型。不仅如此，由于橡胶玻璃化温度的高低与大分子内部的相互作用力的大小有关，所以即使在同一种状态下，具有不同玻璃化温度的单一胶料或共混胶料的耐磨性能是不同的。玻璃化温度对橡胶磨耗性能的影响是复杂的，主要由橡胶补强的程度（炭黑的类型和数量），使用或试验的环境温度以及摩擦表面的粗糙程度所决定。一般说来，玻璃化温度低的橡胶容易出现E-磨耗，但是随着补强程度的降低，耐E-磨耗的能力降低，耐P-磨耗的能力增高，这是因为硬度的增高会增大P-磨耗的成分。对高度补强的橡胶，随着玻璃化温度的升高，磨耗强度增大；而补强程度较低的橡胶，除了在低界面温度和高表面粗糙度的情况外，磨耗强度随玻璃化温度的升高而降低。界面温度增加时，较高玻璃化温度的橡胶也可能出现E-磨耗，并且，对于低玻璃化温度的橡胶由于磨耗强度随温度的增加上升较快，使其耐磨性降低。

四、外界条件对橡胶磨耗的影响[4,13]

（一）压力的影响

橡胶磨耗强度随压力的变化，按照式（3-7-22）可以得出：

$$I = I_0 P^{\alpha} \tag{3-7-28}$$

式中 I_0——常数，即$P=1$时的磨耗强度；

α——随摩擦表面和橡胶性能变化的常数，等于式(3-7-22)中的$1+\beta m$；

P——压力。

一般在粗糙表面如砂纸上，$\alpha=1$，磨耗强度与压力成正比；在光滑的金属表面和金属网上，属于疲劳磨耗，α在1～5之间变化。摩擦表面越光滑，橡胶分子间作用力越大，α的值就越大。

（二）摩擦表面状态的影响

摩擦表面粗糙程度对橡胶耐磨性的影响很大，在磨蚀磨耗中，磨耗强度与磨粒顶部的曲率半径成正比，但在疲劳磨耗条件下，磨耗量随突棱曲率半径的增大而减少，随突棱间距增大而增大。

摩擦表面的导热性能对接触区域温度有很大的影响，比如平滑的有机玻璃上会由于摩擦区域温度升高而产生机械化学过程，使磨耗量增大。

润滑和在橡胶制品表面涂有低摩擦系数的塑料，可以使摩擦系数减少，增大疲劳磨耗的成分，从面使磨耗减少。

（三）摩擦系数和摩擦功率的影响

磨耗强度一般与摩擦功率成指数关系：

$$I = KW^{n} \tag{3-7-29}$$

式中 W——摩擦功率$=FSV_0=\mu NSV_0$；

F——摩擦力；

μ——摩擦系数；

S——相对滑动速比；

V_0——试样线速度；

N——法向负荷。

指数n与温度、摩擦表面的性质和橡胶本身的性能有关。不同的摩擦条件具有不同的摩擦功

率，其试验结果是不可比的。在光滑表面上，随着摩擦力的增长，会出现疲劳磨耗向"起卷"磨耗的转变，或由于摩擦生热，出现热活化磨耗。在滑动过程中产生的磨耗，相对滑动是重要的动力学参数，其磨耗强度大约与相对滑动的二次方成正比，当相对滑动速比相同时，试样的线速度和角速度ω成正比，若试样半径为r，这时摩擦功为$W=\mu NSr$。

（四）滑动速度和温度的影响

一般说来，温度升高会使磨耗量增大，随着温度的降低 在玻璃化温度附近，磨耗量达到最小值，然后重新上升。磨耗量与温度的这种复杂关系，可能是由于磨耗机理发生了变化，低温下由于硬度增加而产生磨蚀磨耗，而在高温下则产生"起卷"磨耗。但在光滑表面上的疲劳磨耗，在脆性温度附近磨耗量出现最大值，和摩擦系数的温度谱相似。

由于橡胶的粘弹性，滑动速度的影响可按温度-时间换算法则来加以综合考虑，一般高温高速下的性能和低温低速下的性能是相当的。

（五）环境的影响

周围的气体、液体、湿度和温度对磨耗性能的影响是很大的，其中，氧气的存在对疲劳磨耗影响最大，但对粗糙表面上的磨耗影响不大。液体介质使橡胶溶胀，从而降低耐磨性。

五、不同苛刻度下磨耗量之间的关系

苛刻度就是磨耗的激烈程度。决定磨耗苛刻度的三个基本要素是：受力状态、摩擦表面和环境（温度和天候）。可以分别研究三个方面的影响，但这样不能给出总的苛刻度的综合影响。若仅从机械磨耗的角度出发，表示苛刻度最常用的方法是采用一种标准胶料的绝对磨耗量，或用摩擦功率。

在不同的苛刻度下，不同胶料的磨耗结果是不可比的，有时它们的相对比值甚至会出现反转，见图3-7-17。K·Satake在研究轮胎的试验室磨耗试验和道路试验的关系时得出在这两种情况下试验结果的关系为[19]：

$$N_L=N_r\left(\frac{S_L}{S_r}\right)^{1-k} \qquad (3\text{-}7\text{-}30)$$

式中 N_L，N_r——分别为试验室试验和道路试验的耐磨指数；

S_L，S_r——上述两种条件下标准胶料的磨耗体积；

k——与两种胶料有关的常数，叫做放大因子；

但是用一种胶料的绝对量作为苛刻度的量度，不能包括所有机械因素的影响，往往会得出错误的结果。按照上述机械磨耗理论可以得出和式(3-7-28)相似的关系式，不同的是，式中S_L和S_r是两种标准胶料磨耗量的比，用相对磨耗量做为磨耗苛刻度的量度，可以包括所有的机械因素，即与某种条件下受力的状况和表面粗糙度相一致，在试验中收到了良好的效果。

图 3-7-17 苛刻度对磨耗的影响（试验室试验结果）
1—天然橡胶；2—丁苯橡胶；3—顺丁橡胶

试验苛刻度也可用摩擦功率来表示，但是在很多情况下，摩擦功率的测量是困难的。

根据不同苛刻度下磨耗试验结果的关系，可以选择合适的试验室磨耗试验条件，并从试验结果推测出实际使用条件下制品的使用性能。从式(3-7-30)可以看出，只有当$\frac{S_L}{S_r}\longrightarrow 1$或$k\rightarrow 1$时，试验结果和使用性能才能有好的相关性，这就要求试验机的苛刻度越接近使用条件下的苛刻度就越好，Satake得出轮胎的道路试验与皮克试验相关性最好，阿克隆试验次之，而格拉西里试验更次之的结论就是这个道理。

一般使用条件下的苛刻度比试验室条件低得多，但试验苛刻度过低会使试验时间延长、试验数据分散，如果除磨耗量外，再增加一个能反映磨耗强度随苛刻度变化而变化的参量，例如式(3-7-30)中的放大因子，就可以从试验室砂纸上的试验得出和使用性能可比的结果。这方面已进行了一些有益的工作[18]。

第三节　橡胶的磨耗试验[3,6,8,13,20,21]

由于各种橡胶制品的使用条件千差万别，所采用的磨耗试验机也种类繁多。表3-7-1所列六种是目前国内外应用得较多的几种标准磨耗试验机，表3-7-2是这些试验机的主要特点。不同的磨耗试验机得出的试验结果是不同的，甚至是不可比的。

用于摩擦磨损的试验机大致可以分为三类：滑动式、滚动式和金属刮刀式。滑动式磨耗试验机能使试样和摩擦表面产生100%的相对滑动，从而产生较强的磨损。滚动式磨耗机的特点是可以产生小的相对滑动速比，试样经受的负荷是周期性的和不连续的，并且在试验过程中容易涂撒防粘粉料。金属刮刀是放大了的磨料表面微凸体，采用不同几何形状的金属刮刀可以研究不同条件下的磨耗机理，通常采用的钝形金属刮刀是研究疲劳磨耗的最好工具。

磨耗试验的结果一般用磨耗强度，即单位时间，单位路程或单位摩擦功率下的磨耗量（质量损失、体积损失或磨耗深度）来表示。也可以采用相同试验条件下，试验胶料和标准胶料磨耗量的比值——耐磨指数来表示。

表3-7-1　主要的标准磨耗试验机

序号	试验机名	有关标准	适用范围
1	格拉西里	HG4—82—76 ГОСТ426—77 BS903/A9—57	轮胎、鞋底和动密封件
2	阿克隆	GB1689—82 BS903/A9—57	
3	邵坡尔	HG4—844—76 DIN53516—77 ISO4649—85	轮胎和鞋底
4	兰伯恩	BS903/A9—57	轮胎、鞋底和输送带
5	皮克	ASTM D2228—83	轮胎和一般较软的硫化胶
6	NBS	ASTM D1630—83	鞋底

表 3-7-2 各种磨耗试验机的特点

项目	阿克隆 GB1689	格拉西里 BS903	邵坡尔 ISO4649	皮克 ASTM D2228	兰伯恩 BS903	NBS ASTM D1630
试样形状	圆盘（带散轮）	方块	圆柱	帽形圆块	圆盘	方块
试样尺寸cm	ϕ7.4×1.27	2×2×1	ϕ1.6×0.6（最小）	ϕ3.175×1.27	ϕ4.3×1.0	2.5×2.5×0.6
试样运动	旋转	不动	横向移动（或带转动）	旋转	旋转	不动
磨料类型	氧化铝砂轮	碳化硅砂纸	氧化铝砂纸筒	碳化钨钢刀	碳化硅砂轮	碳化硅砂纸筒
磨料粒度	36	180	60	—	36	40
磨料转速 r/min	33～35	40	60	60	600（试样）	45
相对滑动%	15～25°（滑动角）	100	100	100	16	100
滑动速度 cm/s	196(～50)	36	32	3.5	135	35
摩擦类型	滚动带滑动	滑动	滑动	滑动	滚动带滑动	滑动
摩擦连续性	不连续	连续	不连续	不连续	不连续	连续
试样负荷 N	27.2	36.0	10（5）	45	20	22
摩擦面压力 ×10MPa	2.8	0.45	0.5（0.25）	95.0	2.0	0.37

一、滑动条件下的磨耗试验

（一）邵坡尔磨耗试验

邵坡尔磨耗试验机，又叫DIN磨耗试验机，最初为民主德国、联邦德国等一些国家的国家标准试验机，1985年正式采纳为国际标准试验机。邵坡尔磨耗试验的优点是有较大的砂纸使用面积，每部分依次让试样通过，这样砂纸的磨损是比较均匀和比较低的，而且由于摩擦途径不重复，大大减轻了试样发热和发粘带来的影响。此方法方便快速，适于质量控制。但是，除了可选用两种负荷条件和采用旋转及非旋转试样两种程序外，其它试验条件不能改变，也不适于有润滑剂存在条件下的试验。

1. 试验方法

（1）原理　将圆柱形试样以一定的接触压力压在旋转的砂纸辊筒上，并在旋转或无旋转条件下让试样在辊筒上做横向移动，测量在一定行程后橡胶试样的磨耗体积。

（2）试样　试样为直径16mm，最小高度6mm的圆柱形，可模制成型或从胶板上冲裁，当试样厚度不够时，也可将试片粘结到硬度大于80IRHD的基片上，但试片厚度不得小于2mm。

图 3-7-18　邵坡尔磨耗试验机

1—杠杆架；2—离合器；3—滑杆；4—丝杆；5—压条；6—砂纸；7—摇臂；8—试样；9—辊筒；10—蜗杆

（3）仪器和方法　仪器由试样夹具和辊筒组成，其结构如图3-7-18，辊筒直径150mm，长约500mm，旋转速度为40r/min，试样夹持器由一旋转导杆带动，其横向移动速度

为辊筒每转夹具移动4.20mm，夹具自身旋转速度为辊筒每50转夹具转1转，夹具中心轴与垂直方向成3°角。试样上加压10N，而对一些较软的橡胶试样加压5N。试样夹具行程为40m时，自动停止并返回原处，磨耗量大时在20m处停止并返回。仪器带有一毛刷，可随时除去橡胶碎片。砂纸的粒度为60常用氧化铝砂布，一张砂布一般可用几百次，其磨耗能力用一种标准胶料进行控制。

方法规定了旋转试样和不旋转试样两个试验程序，每种橡胶一般用3个试样进行3次试验，并且在每组试验前后至少用3对标准试样进行试验，试验前后用天平称量，精确到1mg，并同时求出材料的密度。

（4）试验结果　试验结果表示为相对体积损失或耐磨指数：

$$\Delta V = V_t \frac{220}{m_s} \tag{3-7-31}$$

式中　ΔV——相对体积损失，mm；

V_t——3个试验试样体积损失的平均值，mm^3；

m_s——3对或6对标准试样质量损失克数的平均值。

$$ARI = \frac{V_s}{V_t} \times 100 \tag{3-7-32}$$

式中　ARI——耐磨指数；

V_s——3对标准试样体积损失的平均值，mm^3。

2. 影响因素

要注意把砂布平整地安装在辊筒上，并要严格防止试样夹持器的任何振动和砂布起皱，否则试验结果无意义。要保持砂布的清洁和一定的磨耗能力，如果砂布表面被污染，每次试验后要用标准试样进行测定，若标准试样的质量损失减少大于10%，结果就应作废。试样在夹持器中夹持时，突出的高度要控制在20.0±0.1mm，特别是重复使用一个样品进行几次无旋转试验时，要注意夹持方法完全一样。压力不同和试样旋转与否，其结果是不相同的。重复使用的试样，要等到试样表面温度降到室温时再进行试验。称量前要除去试样上的一些毛边，否则会带来较大的误差，特别是对无旋转试样的试验。

（二）格拉西里磨耗试验

格拉西里磨耗试验机，又名杜邦磨耗机或威廉磨耗机，ISO和ASTM曾采纳为标准试验机，但现已废止，目前仅在BS和ГОСТ的有关标准中仍继续使用。这种试验机的优点是更换砂纸方便，试验速度快，并且可以同时测定摩擦功率，缺点是试样表面易生热，同时砂纸易被胶末堵塞。

此方法测定在平面滑动条件下的橡胶耐磨性，其特点是将试样压在一磨料圆盘上，圆盘以固定的速度（40r/min）旋转，磨料一般用砂纸或砂布。ГОСТ426中还采用了一种金属网，接近疲劳磨耗的情况，还可以在润滑条件下进行试验。另外，在BS903A9 B法中，还规定了一种恒功率的格拉西里磨耗试验机，可以在摩擦功率不变的情况下进行试验。BS方法中规定砂布的使用寿命为6小时，为了减少在同一批试验中砂布磨耗能力的变化对试验结果的影响，还规定对一组试验样品和标准样品进行正反顺序两次磨损来进行补偿，并用试验样品和标准样品磨耗量的比值——耐磨指数来表示试验结果。也可用试验过程中所消耗的功率和磨耗体积的比来表示。在ГОСТ426中还增加了一个磨耗强度随压力变化而变化的指数a：

$$\alpha=\lg\left(\frac{I_1}{I_2}\right)\Big/\lg\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \tag{3-7-33}$$

式中 I_1，I_2——分别为压力P_1，P_2下的磨耗强度。

（三）NBS磨耗试验

NBS磨耗试验在美国已作为测定鞋底橡胶耐磨性的标准方法，将规格为25.0×25.0×6.0mm的3个方块试样固定在施加负荷的杠杆上，同时在一个直径为150mm，转速为45±5r/min的旋转砂布辊筒上进行磨损，测定试样磨耗深度为2.5mm时所需要的转数。耐磨指数ARI表示为：

$$\mathrm{ARI}=\frac{R_1}{R_2}\times 100 \tag{3-7-34}$$

式中 R_1，R_2——分别为试验试样和标准试样磨去2.5mm时所需的摩擦辊筒的平均转数。

二、滚动条件下的磨耗试验

（一）阿克隆磨耗试验

阿克隆磨耗试验机原为BS903A9 C法中采用的试验机，主要适用于硬度为55～80IRHD的胎面胶的试验。结构简单，应用广泛，试验过程中能使试样受到周期负荷，试样上任何一点和磨料的接触都是不连续的，可以减少生热的影响。可以调整旋转试样平面和砂轮平面之间的角度来产生一定的相对滑动，是我国目前应用最广的一种标准橡胶磨耗试验机。这种试验机的缺点是替换磨轮和制备试样较麻烦，不能测量摩擦力。另外，倾斜角和相对滑动速比的关系对不同的橡胶是不同的。

1. 试验方法

（1）原理　以一定速度旋转的环形试样，在一定的负荷作用下，并以一定倾斜角与砂轮接触进行滚动摩擦，由于试样和磨轮的轴心位于不同的平面，致使两者的滑动速度不同而产生磨耗。

（2）试样　GB1689采用的试样为外径68mm、厚12.7mm的中心带孔的圆盘，或在硬度（邵尔）为75～80的上述胶轮上粘贴厚度为3.2mm、宽12.7mm试验胶条。

（3）仪器和方法　阿克隆磨耗试验机结构如图3-7-19，试验原理见图3-7-20。把粘好

图 3-7-19　阿克隆磨耗试验机

1—马达；2—减速箱；3—试样；4—负荷；5—计数器；6—砂轮；7—毛刷；8—倾角调节杆；9—倾角指针

图 3-7-20　阿克隆磨耗试验原理

1—金属夹板；2—试样；3—毛刷；4—试样轴；5—砂轮

试样的胶轮由电动机通过减速器以76r/min的转速（BS为250r/min）旋转，砂轮尺寸为ϕ150

×25mm，砂轮平面和试样平面可构成0～25°的倾角，一般选用15°，磨耗量小的可选25°，借助试验机架的调节螺杆调节。在试验机右方的托盘上加负荷，使作用于试样上的力为26.7N(BS为45N)。试样表面磨下的胶末用一刷子刷掉。预磨15～30分钟后称重，然后进行里程为1.61km的正式试验。但在BS中预磨和试验的转数是根据500转的试磨结果来确定的，并按5次试验的结果求出相当于1000转的磨耗量的平均值。

（4）试验结果　阿克隆磨耗试验的结果可表示为1.61km的里程内的磨耗体积V或耐磨指数ARI：

$$V=\frac{g_2-g_1}{\rho} \tag{3-7-35}$$

式中　V——磨耗体积，cm^3；

g_1，g_2——分别为试验前后试样的质量，g；

ρ——试样密度，g/cm^3。

$$ARI=\frac{S}{T}\times 100 \tag{3-7-36}$$

式中　S，T——分别为标准试样和试验试样在相同里程内的磨耗体积，cm^3。

每种胶料的试样不少于2个，取其算术平均值表示试验结果。

2. 影响因素

图3-7-21表示滑动角、负荷、试样转速和试样长度对磨耗体积的影响，可以看到滑动角影响最大。角度增大，磨耗体积几乎成直线激烈增加，当滑动角以14°增大到16°时，磨耗体积比标准角15°时增加了48%，因此在试验中必须严格控制滑动角为15°。

图 3-7-21　滑动角、负荷、转速和试样长度对磨耗的影响

1—天然橡胶；2—天然橡胶、丁苯橡胶并用胶；3—天然橡胶、顺丁橡胶并用胶

试样长度不同会使试样粘接后的内应力不同，试样短，会由于拉伸增加内应力，使磨耗体积变大。试样夹板的大小，试样打滑的情况和试样厚度对磨耗量都有影响。一般说来，试验夹板大，磨耗量偏高；打磨后的试样，磨耗量增大，试样减薄，磨耗量减小。

负荷的增大会使磨耗量增大，但转速的影响不太明显。

（二）GHK磨耗试验

我国研制的GHK磨耗试验机能自动控制传送功率和滑动率，试验精度高，鉴别能力较强，而且带有防粘撒粉系统，可以进行各种胶料的磨耗试验。

1．试验方法

（1）原理　在传送功率和滑动率一定的条件下，试样和砂轮进行滚动摩擦，测定试样在一定行程内的磨耗体积。

在胶轮与砂轮滚动磨耗的情况下，其能量传递有下列关系：

$$P_i - P_t = S_t P_t \tag{3-7-37}$$

或

$$P_R = S_t P_t \tag{3-7-38}$$

式中　P_i——输入功率，W；

P_t——输出功率或传送功率，W；

P_R——磨耗功率$P_i - P_t$，W；

S_t——滑动率，%。

显然控制了滑动率和传送功率，就控制了消耗在磨耗、滞后和机械摩擦中的磨耗功率，即控制了磨耗中全部能量变化。

（2）仪器　GHK磨耗机原理图见图3-7-22。试样为圆柱形，尺寸ϕ50×10mm，与两个直径为150mm的砂轮接触。一个为同转轮，与试样不发生滑动，不产生磨耗，只反映试

图 3-7-22　GHK型磨耗试验机原理方框图

样实际表面速度。另一个砂轮为制动轮，由于电机的制动作用，使试样与制动轮之间发生相

对滑动而产生磨耗。试样和制动轮的相对滑动，即两个砂轮的转速差或转数差，由两个测速电机发出的电压差反映，此压差讯号经放大后，可通过一滑动式弹簧调压器，自动调节制动轮对试样的压力，使相对滑动保持恒定。另外还装有一可调直流稳压电源供给制动电机，以保持传送功率恒定。

（3）方法　试验前试样进行预磨，称重，然后将试样在无制动的情况下运转，并开动电振撒粉器。加上25W传送功率制动，在同转轮100r/min的转速和16%左右的滑动率下进行正式试验，制动砂轮运行到1000转，试验机自动停车。这时读取相对滑动值，并用天平称量试样。每个试样进行4次滑动率不同的试验，其中两次滑动率大于16%，两次小于16%，用内插法求出滑动率等于16%时的磨耗重量。

（4）试验结果　试验结果可以用磨耗体积或耐磨指数表示：

$$V=\frac{g}{\rho} \tag{3-7-39}$$

式中　V——1000转磨耗的体积，cm^3；

g——用作图法求出的对应某滑动率的磨耗质量，g；

ρ——试样的密度，g/cm^3。

$$ARI=\frac{V_0}{V}\times 100 \tag{3-7-40}$$

式中　ARI——耐磨指数；

V_0，V——分别为试验胶料试样和参照胶料试样1000转的磨耗体积；cm^3。

参照胶料可以是同系列试验中选定的控制胶料，也可以是标准胶料。试验样品的性能，只需用一个试样计算出的磨耗体积或耐磨指数即可表示。

2．影响因素

从图3-7-23中可以看出滑动率的影响是显著的，与磨耗质量呈指数关系，另外传送功率

图 3-7-23　滑动率、转速和传送功率对磨耗的影响

1—异戊橡胶；2—天然橡胶；3—丁苯橡胶；4—顺丁橡胶；5—天然橡胶（50）/顺丁橡胶（50）并用胶

对磨耗的影响也很明显，其依赖关系和滑动率类似，而转速增高，磨耗量增加很快，这与阿

克隆磨耗不同。此外、温度、撒粉品种、撒粉速度等对磨耗都有影响，尤其是试样发粘污染砂轮，会严重影响试验结果的准确性，所以必须特别注意控制撒粉速度，并使粉末流通均匀、稳定。

（三）兰伯恩磨耗试验

兰伯恩试验机也是一种带滑动的滚动磨耗试验机，为BS903所采用，又叫邓录普磨耗机。其试验原理是在水平放置的磨盘上，垂直安放一个圆盘形试样，试样由马达驱动，由于摩擦力带动磨盘转动。旋转速度可调，并可用涡流制动器来产生一定的相对滑动。试样尺寸ϕ4.3×1cm，磨盘尺寸ϕ17.8cm×(1.8～2.5cm)，为粒度36的碳化硅砂轮。用一转速表显示磨轮的转速。按试磨后的试样磨耗体积来确定总的试验时间，并在预磨后进行称量和测量外径，然后按16%的滑动速率确定的行程进行正式试验。由试验后的称量计算出相当1000m行程下的体积损失。试验结果用试验胶料和标准胶料在16%的速率下4次试验的体积损耗平均值的比，即耐磨指数来表示。

（四）台伯尔磨耗试验

台伯尔(Taber)磨耗试验机又叫双头磨耗试验机，可用于织物、塑料、金属和涂料的磨耗试验。ISO 5470—1980(E)规定了一种采用台伯尔磨耗机进行的橡胶和塑料包覆织物的磨耗试验方法，其工作原理是在水平放置的厚度为1～5mm，直径为114mm的圆片试样上，安放两个平行的碳化钨磨轮，磨轮在一定的负荷作用下压在试片上，转动试样，带动两个磨轮以彼此相反的方向转动。试样转速在6.10～7.33rad/s之间，每一磨轮在试片上加压2.45N，对薄片或柔软材料可减少到2.45～1.31N。在一定的转数后，测量出质量损耗，试验结果用每转毫克数表示。仪器还备有毛刷或真空除尘器以及打磨固体磨料的金刚石。

ASTM D4157—82和JIS K7204—86中也采用了类似的试验机。这种磨耗机小型简单，应用广泛，是一种多用途仪器，对不同的试验对象，只要改换不同的磨轮就行。还可以用于润滑条件下的制品试验，比如橡胶密封件的试验。缺点是滑动角和速度不能改变。

三、金属刮刀式磨耗试验

（一）皮克磨耗试验

皮克磨耗试验机是ASTM所采纳的橡胶标准磨耗试验机，它装有两把平行的碳化钨合金刀作为磨料来刮擦试样表面，比较适合于软质硫化橡胶耐磨性的测定，和胎面胶磨损的相关性好，但刀具需要经常研磨和校正，因此比较麻烦。

1．试验方法

（1）原理　应用一对规定几何形状和尺寸的刀，见图3-7-24(a)，在一定负荷和转速的条件下，在旋转着的试样表面上刮擦，测定试样在一定转数时的磨耗体积。

（2）试样　试样为帽形圆块，其形状和尺寸如图3-7-24(b)。

（3）仪器和方法　仪器的外形类似一个台钻，图3-7-25表示其主要部分的结构。试样用一个圆形夹持器固定在回转台的中心。回转台由一个变速电动机驱动，可以正向或反向转动，并用一对计数器显示正反方向的转数。在仪器中央可垂直运动的轴上，安装有两把平行的碳化钨合金刀，上部的负荷箱可以调正刀对试样的压力。仪器还装有电振撒粉装置，试验时可以通过输送管均匀撒下防粘粉末。

试验前先用专用研磨机将试样表面磨去0.127mm，以消去模制成型的表皮，再磨去0.025mm即可进行试验。试验时试样所受的负荷是45N，试样的转速为60±2r/min。试样

正向转动20转后，除去表面胶粒和粉末，再反向转动20转，这样交叉正、反转4次共80转，每个方向40转。取出试样，用天平称量，精确到0.0001g。试验过程中，要连续均匀地撒下氧化铝和硅藻土等量混合的防粘粉末。

图 3-7-24 磨耗刀和试样的尺寸
（a）刀的尺寸；（b）试样的尺寸

图 3-7-25 皮克磨耗试验机
1—回转台；2—撒粉管；3—刀；4—试样；5—圆形夹持器

（4）试验结果 先按试验前后试样被磨损的质量损失和密度计算出磨耗体积，再按式（3-7-41）计算出耐磨指数ARI：

$$ARI=\frac{V_0}{V}\times 100 \qquad (3\text{-}7\text{-}41)$$

式中 V，V_0——分别为试验胶料试样和标准胶料试样的磨耗体积，cm^3。

方法规定有5种耐磨性相差较大的标准胶料，式（3-7-41）中的V_0可以是其中一种标准胶料的磨耗体积，用于非标准苛刻度下的试验，V_0也可采用5种标准胶料体积损耗的标准值：

$$V_0=\frac{V_{01}\times 90+V_{02}\times 100+V_{03}\times 110+V_{04}\times 125+V_{05}\times 150}{500} \qquad (3\text{-}7\text{-}42)$$

式中，V_{01}，V_{02}，…分别为5种标准胶料的体积损失。

2．影响因素

负荷是影响试验结果的主要因素，负荷增大，磨耗体积急剧增大。与负荷相比，转速影响比较小，而且与负荷有关。低负荷时，转速对磨耗影响不大；高负荷时，转速增加，磨耗体积增大，见图3-7-26。

图 3-7-26 负荷、转速对含不同炭黑丁苯橡胶磨耗的影响
（a）试验条件：转速60r/min；（b）试验条件：
——负荷45N；----负荷99N

图 3-7-27 刀片磨耗试验机
1—刀片；2—悬臂架；3—应变片；4—橡胶试样转轮

刀的锐度和防粘粉末对磨耗的影响也很明显，特别是刀的锐度一定要控制在一定的范围内。方法规定每磨25个试样，就要用5种标准胶料进行校准，合格后方能继续进行试验，否则需要进行研磨或更换刮刀。

（二）刀片磨耗试验

在研究橡胶的图纹磨耗机理时，Champ[15]等人采用了一种锐利刀片作为金属刮刀的磨耗试验机，其中一种刀片磨耗机如图3-7-27，试样为圆筒形胶轮，外径63.5mm，内径25.4mm，用胶粘剂粘合在铝质钢轴上，用一特氟隆喷涂的不锈钢刀片作金属刮刀，按胶轮的径向紧贴在胶轮的表面，转轮以3～30r/min的速度对着刀片转动，产生磨耗。刀片夹在悬臂梁一端的夹具中，在悬臂梁中贴上应变片，能同时测出压入橡胶表面的法向应力N和横向阻力F，所以在测定磨耗的同时可测定摩擦系数，表面也不会升温。这种方法的缺点是N和F的不规则波动会影响摩擦系数测定的精确性。

可以借助测微螺丝来调正悬臂梁支架的位置，保持F不变或N不变（也可采用固定砝码保持N不变）。达到稳定磨耗状态后，测定胶轮的质量损失，并根据材料的密度计算出每转的体积损失和厚度的减少，用来表示磨耗速度。为了清除胶轮表面的橡胶碎片，可采用一种胶粘带来进行清洗[21]。有人[22]提出了一种用显微镜拍照确定磨耗花纹平均位移的测量技术，用来推算橡胶表面裂口向内部增长的角度。这种刀片磨耗试验机尽管尚未标准化，但在研究橡胶磨耗机理的工作中得到了广泛的应用，是有发展前途的一种新型橡胶磨耗试验机。

第四节　橡胶磨耗试验条件的选择[6,8,13,16]

对于橡胶磨耗试验的结果，首先要求和实际使用性能有良好的相关性，其次，要求同一胶料试验结果的重现性好。但是由于试验苛刻度与使用条件下的苛刻度的差异以及试验条件（包括力学状态、摩擦表面性能和环境因素）的变化，都会影响试验结果的准确性和可靠性。如何选择和控制试验条件是进行磨耗试验首先要考虑的问题。

一、力学状态

橡胶和磨料之间的相对滑动过程，可以用法向负荷N、滑动速度V和切向阻力F三个动力学参数来表征。在磨耗试验中，只要给定其中两个参数，就可以确定磨耗过程的力学状态，这是因为存在$F=\mu N$的关系，并且μ与V有关。试验时，有以下三种力学状态供选用，（1）给定N和V；（2）给定F和V；（3）给定N和F。条件（1）和（3）是恒定负荷试验，条件（3）是恒定功率试验。除了以上条件外，试样与磨料在摩擦过程中接触的连续性会影响摩擦表面生热的大小，一般选择磨损方式最好是不连续的。

认真选定磨耗试验的力学状态参数是很重要的，特别是测定摩擦系数相差极大，组分不同的橡胶样品的耐磨性时，不同的力学状态，甚至会得出完全相反的结果。比如，在条件（1）下，磨耗强度与摩擦系数成正比，而在条件（2）下相互无关，在条件（3）下，磨耗强度与摩擦系数成反比。一般应使试验条件下的力学状态和磨耗历程与使用条件相近，以提高试验结果和使用性能的相关性。

二、摩擦表面性能

橡胶和磨料接触面的性能和变化，以及界面的润滑和杂物的影响，对磨耗试验结果的影响是不可忽视的。必须选择合适的磨料和合理的试验程序，并要防止表面污染。

（一）摩擦材料

橡胶磨耗试验用的摩擦材料（或叫磨料）应具备如下性能：

（1）切割刀稳定、耐久；

（2）对橡胶的磨削作用适当；

（3）耐污染性好。

常用的摩擦材料有砂纸、砂轮、金属网、金属刮刀和金刚砂。金刚砂只用于特殊的（散体磨料）磨耗试验。由于砂纸（或砂布）在失去摩擦能力时易更换，所以应用广泛。为了使试验的摩擦条件和使用条件不致相差太大，一般采用尺寸较小的粒度，ISO 曾建议采用碳化硅砂纸。砂轮的选择要考虑粒度和胶粘剂，要有严格的加工工艺，并且在正式试验前要进行稳定化试验。我国目前采用的砂轮规格为：氧化铝，粒度36，胶粘剂为陶土，硬度为中硬2。使用证明，这种砂轮稳定性和耐久性好，切割力合适，但容易被污染。ISO4649 邵坡尔磨耗试验中，采用了粒度为36的氧化铝砂布，胶粘剂为酚醛树脂，效果较好。

低粒度的摩擦材料通常用来测量在粗糙和干燥表面上使用的胎面胶、鞋底和其它产品。测量与金属接触的橡胶制品（或有润滑剂存在时），可采用金属网作磨料。金属网具有较高的稳定性，能在较长时间内保持摩擦能力不变，不会被橡胶碎片堵塞，并且和在光滑金属表面上使用的制品性能的相关性好。

（二）标准胶料

无论什么样的摩擦材料，其磨耗能力都不是绝对不变的，同一批生产的磨料之间，性能相差也很大，这样使试验结果产生很大的分散。为了控制磨料的磨耗能力，许多试验标准都规定，磨料要用按一定配方和严格规定的工艺条件制造的标准胶料来进行鉴定，或者在试验试样进行磨耗试验的同时，用标准胶料进行试验，用相同条件下试验胶料和标准胶料磨耗量的比值——耐磨指数来表示试验结果。试验证明，这种相对指标，可以大大减少磨料磨耗能力变化带来的影响。对标准胶料的要求是磨耗结果的重复性好，磨耗时不产生“树脂化”，长期贮存，力学性能不变。

标准胶料通常以胎面胶和鞋底胶为基础选定的，事实上，可以从所评价的一类材料中选择一种作为标准胶料或参考胶料进行试验。不同的磨耗试验的标准胶料往往是不同的。

（三）防粘粉料

在磨耗过程中，胶末堵塞磨料和试样发粘都会大大影响试验结果的准确性，有些磨耗试验采用干燥清洁的压缩空气吹刷摩擦面，或用硬毛刷等机械方式以及真空吸尘器来清除试样或砂轮上的胶末。但这几种方法对防止发粘并无效果。防止试样发粘最好的办法是在试样与摩擦面接触部位撒防粘粉料，同时用毛刷或真空吸尘装置来消除胶末或粉粒。

以砂纸作为磨料的试验机，多用滑石粉和氧化镁作防粘剂；用砂轮为磨料的试验机多用碳化硅或氧化铝作防粘剂，而且最好用细砂粒和表面大的粉末掺合而成的混合物做防粘剂，防粘效果较好，还不会损伤砂轮。例如我国研制的GHK磨耗试验机，采用240#氧化铝和陶土的混合物，皮克磨耗试验采用的是氧化铝与硅藻土的对半混合物，防粘效果都比较好。

三、环境因素

环境，主要是温度、湿度以及周围介质对磨耗试验的影响，是不可忽视的。一般磨耗试验机都不带恒温装置，更谈不上控制温度，但在ГОСТ426中所采用的格拉西里磨耗机，可以在40～130℃温度范围内进行试验，ГОСТ12251—77所采用的米尔—1型磨耗试验机也可

在上述温度范围进行试验。由于温度对磨耗的影响较大，所以试验应尽可能在恒温条件下进行。一般磨耗试验是在恒温室中进行的，此外还要尽量选择试验试样和摩擦表面不连续接触的方法，减少摩擦生热带来的影响。在试验苛刻度较高时，试样接触表面因摩擦生热，温度很高，这时保持试样周围空气恒温就没有多大意义了。湿度的影响比较复杂，控制也比较困难，研究得比较少，但试验中也应加以注意。周围的介质，比如空气、氮气或水、酸、碱等，在一些特殊试验中，也可和橡胶制品的使用环境一样，直接在这些介质中进行试验，这时得出的结果和制品的实际使用性能更接近。

主要参考文献

〔1〕 D. F. 摩尔著，黄文治等译，《摩擦学原理和应用》，39页，机械工业出版社，1982年。

〔2〕 内山吉隆等，日本ゴム協会誌，59，12，469(1986)。

〔3〕 日本ゴム協会编，"ゴム试験法"，337～368，日本ゴム協会，1980。

〔4〕 Bartenev, G. M., "Fraction and Wear of Polymer", 156～158, Elsevier Scientific Publishing Company, Newyork, 1981.

〔5〕 日本ゴム協会编，"ゴム试験法"，368，日本ゴム協会，1980。

〔6〕 Stanis law Skaz著，马慎民译，橡胶译丛，1，50(1986)。

〔7〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubbers", 184, Applied Science Publishers LTD, London, 1979.

〔8〕 Pulford, T. R., Rubber Chemistry and Technology, 58, 653(1985).

〔9〕 Евстратова, В. Ф., "Фрикционный изнс резин", 9, Издателъство《Химия》, Москва 1964.

〔10〕 Ратцер, С. Б., Каучук и Резина, 8, 15(1958).

〔11〕 Резниковский, М. М., Каучук и резина, 7, 18～23(1961).

〔12〕 Г. И. 布罗茨基等著，唐云峰等译，《橡胶磨耗》，1～68页，化学工业出版社，1980年。

〔13〕 Zhang, S. W., Rubber Chemistry and Technology, 57, 755(1984).

〔14〕 A. N. Gent等著，薛广智译，橡胶译丛，5，21(1984)。

〔15〕 Dannenberg, E. M., Rubber Chemistry and Technology, 59, 2, 497(1986).

〔16〕 Veith, A. G., Polymer Testing, 7, 177～207(1987).

〔17〕 中国橡胶学会编，《中国橡胶学会首届学术交流会论文选编》，中国橡胶学会，250，1979。

〔18〕 Satake, K., Rubber Chemistry and Technology, 46, 5, 821(1973)。

〔19〕 Резниковский, М. М., "Механические Испытания Каучука и Резины", Издательство《Химия》, Москва, 1968.

〔20〕 刘鸿，橡胶的科学与应用，1，26(1978)。

〔21〕 Southem, E., Plastics and Rubber materials and Application, 3, 4, 133～138(1978).

第八章　橡胶老化试验

橡胶在加工、贮存、运输和应用过程中，因受光、热、氧、臭氧、水分、化学物质（化学药品、化学气体）、油、金属（如铜、锰、铁）离子、生物、机械应力、电和高能辐射等作用而发生老化，具体表现为表面膜化、裂纹、龟裂、变色、起霜、粉化、发粘、软化、硬化、腐蚀、发霉、机械性能降低等。

为了研究和评价各种生橡胶和硫化橡胶在一定环境条件下的老化性能和老化规律，已建立了各种老化试验方法。总起来说，它可分为自然老化试验和人工老化试验两大类。自然老化试验是利用自然环境条件或自然介质进行的试验，主要包括天候老化试验、棚内老化试验、室内（包括仓库）贮存老化试验、浸水老化试验等。人工老化试验是模拟和强化某些自然环境因素进行的试验，主要包括人工天候老化试验、臭氧老化试验、热老化试验、湿热老化试验、耐辐射老化试验、霉菌老化试验等。

本章着重介绍一些常用的老化试验方法，有些老化试验，加应力松弛试验、耐介质老化试验等已在其它章节中介绍，不再赘述。

第一节　自然老化试验

橡胶的自然老化试验是研究橡胶在自然气候因素作用下的老化规律，评定橡胶的耐候性和寿命，或为制订合理的人工加速老化试验提供依据。

为了使橡胶产品能适用于各类气候环境，可以把产品置于不同类型的试验环境中进行试验，以鉴定产品的质量和适应性能。根据我国气候的特点，大致可划分为六种类型的气候区域[1]。

（1）热带气候区　特征是全年气温高，湿度大，太阳辐射强烈。此区包括雷州半岛以南、海南岛、台湾南部和南海诸岛。

（2）亚热带气候区　特征是湿热程度亚于热带气候区，阴雨天多。此区包括长江流域以南（如广东大部分、广西、云南、福建等省）、四川盆地和台湾北部等地。

（3）温带气候区　特征是气候温和，没有湿热月。此区包括秦岭、淮河以北、黄河流域、东北南部等地。

（4）寒温带气候区　特征是气候寒冷，冬季长。此区包括东北北部、内蒙古北部和新疆北部部分地区。

（5）高原气候区　特征是气候变化大，气压低，紫外辐射强烈。此区包括青海和西藏地区。

（6）沙漠气候区　特征是气候极端干燥，风沙大，夏热冬冷，温差大。此区包括新疆南部塔里木盆地、内蒙西部等沙漠地区。

自然老化试验的方法有多种，本节着重介绍其中的大气老化试验和自然贮存老化试验。

一、大气老化试验[2]

橡胶大气老化试验（即“静态大气老化试验”）是模拟橡胶及其制品在户外应用的条

件，直接受日光、风、雨等大气因素作用的一种试验。其试验原理就是将橡胶试样置于户外大气环境下暴露，经受日光、温度、水分、氧、臭氧及大气其它因素的综合作用，以观测试样性能的变化，从而评价橡胶的耐候性。

（一）试验环境和装置

1．试验环境

根据GB3511的规定，大气老化试验应在露天的暴露场内进行。该暴露场地的环境，应能代表某类气候特征的最严酷条件或近似于实际应用的条件。暴露场地的选择需根据试验目的要求，结合我国的气候类型和标准要求来确定。

标准暴露场的要求为：①场地平坦空旷，四周的建筑物、树木等障碍物与场地边沿的距离至少为该障碍物高度的3倍以上；②场地附近无工厂烟囱、通风口或其它能散发大量腐蚀性气体和杂质的设施。最好远离工矿区和闹市，或设在该地主导风向的上方；③场内保持当地的自然植被状态，不积水。长草时，草高不应超过30cm。

如缺乏标准的暴露场，允许在类似的场地或房顶平台上进行暴露试验，但此场地应符合上述标准要求的①和②项。并在试验报告中加以说明。

工业气候试验的暴露场应建在厂矿区内，盐雾气候试验的暴露场应建在海边或海岛上。均宜设在厂区或海边主导风向的下方，并符合上述标准要求的①和③项。

暴露场内或邻近最好设置气象观测和大气分析仪器，长期连续地观测记录主要的气象因素（如空气温度、湿度、日照时数、太阳辐射量、降水量、风速、风向等）。定期检测周围的大气成分（如臭氧浓度，工业气候的化学气体，盐雾气候的氯化物等），以便了解试验过程中气候变化的情况，有利于试验结果的分析。

暴露场最好建在国家气象观测台(站)附近，因其环境条件比较符合上述的标准要求，可以直接利用他们的观测资料。

气象仪器的设置和观测方法，按中央气象局颁布的《地面气象观测规范》[3]和《日射观测方法》[4]进行。大气分析可按《大气监测检验方法》[5]进行。

2．试验装置

试验装置主要有试样架和暴露架。

暴露架是摆设在暴露场上用于暴露试样的支架，其架面与水平面有一定的倾斜角度。可用钢铁、钢筋混凝土或硬木等制造，表面用浅灰色的涂层防护，结构力求坚固、耐久。

在GB3511中推荐一种固定架面倾角的暴露架（如图3-8-1）和一种可调架面倾角的暴露架（如图3-8-2）供参考使用[2]。

图 3-8-1 固定角度的暴露架

1—螺栓；2—扁钢（40×4mm或不等边角钢35×20×4mm）；3—背架（30×30×4mm的角钢）；φ—架面倾斜角（当地的地理纬度）

图 3-8-2 可调角度的暴露架

1—三角架支撑（灰口铸铁）；2—角度调节叉轴（灰口铸铁）；3—架座（灰口铸铁）；4—架面（角铝或角钢）

试样架（即试样固定架和变形架）是直接装置自由状态和变形状态试样的小框架，规格适于装置一组或多组试样，结构宜轻便、牢靠。可用合金铝、不锈钢、杉木或其它防腐、防锈的惰性材料制成。试验者可根据试验要求制造。

应该避免用无防护处理的钢或铁等有害试验的材料直接与试样接触。如需采用这些有害金属制成的框架、夹具、钉具、螺丝或绳线等物时，应预先将其表面覆盖无害的防护层。

（二）试验方法

1．试样

试样可为半成品或成品。其规格形状应根据试验目的、测试性能和相应的标准来选取。半成品试样一般可采用GB528中规定的哑铃状试样[5]，也可采用薄片状或其它形状的试样。

试样的制备方法应符合GB527中的规定[7]。

试样的数量可根据试验要求、测试项目和测试周期预定。每项每次测试的有效试样一般不少于 3 个。测定拉伸性能的试样，一般不少于10个，其中 5 个为不作暴露试验的初始试样。

2．装置方法

不变形试样可用不锈或防锈的钉、夹具或绳线将试样按自由状态装置在试样固定架上。允许无外力引起试样的收缩、膨胀或弯曲，不用背板垫托（如试样发生显著的下垂，可用对试验无害的材料织成稀疏的网依托）。

变形试样按要求的变形状态装置在试样变形架上。试样的变形条件可模拟橡胶制品的使

用状态。哑铃状试样一般可采用拉伸20%的静态变形（按有效工作部分计）。在安装拉伸变形试样时，可先用易擦净的无害颜料画好标线后进行。也允许采用几种伸长率或其它变形状态进行试验，但应在试验报告中注明。

固定架和变形架上的试样不应互相接触，排列方向要一致，试样间距不小于5mm。

3．暴露方法

（1）将装置在试样架上的试样按GB2941中规定的温度、湿度条件[8]，或在干燥阴暗的室内静置24～48小时，然后安放在暴露场的暴露架上投入试验。

投试时间最好选择在当地气候比较严酷的季节里，一般宜从春末夏初开始暴露试验。

（2）暴露架的安置应经得起当地最大风力的吹刮。架面的方位朝正南方向，架面与水平面之间的倾斜角度（即"暴露角度"）应等于试验地点的地理纬度（精确至±1°）。

允许采用其它暴露角度（如45°等）进行试验，但在试验报告中必须注明。

（3）暴露架的间距应能保证架子空间自由通风，避免互相遮阳并且便于工作。行距一般不小于1m。纬度高于35°的地区，行距可按下式计算：

$$L=H\operatorname{tg}(\phi+23°27') \tag{3-8-1}$$

式中 L——前后两行暴露架间的距离；

H——前行暴露架面上端与后行暴露架面下端高度之差；

ϕ——当地的地理纬度；

$23°27'$——太阳赤纬最大绝对值。

（4）试样在暴露架上一律纵直排列，其暴露面应与规定的暴露角度相一致，正面不被遮阳，背面不受屏蔽。离地面最低不少于0.5m，最高不超过2m。

4．评价指标

试样老化的评价指标应根据橡胶产品的实际用途和使用特性，或根据指标的可靠性和灵敏程度来选取。可以评价橡胶大气老化的指标很多，总的可分为宏观指标和微观指标，或分为物理指标和化学指标两大类[9]。

（1）物理指标有外观变化、物理机械性能、电气性能、声学和光学等性能。

外观变化包括颜色、光泽、裂纹、粉化、长霉及其它表面变化。裂纹变化包括裂纹出现时间、断裂时间、龟裂等级、裂口大小、裂纹密度和深度等指标。

物理机械性能包括拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、永久变形、应力松弛、蠕变、弹性和硬度等指标。

（2）化学指标有测定胶料组分、防老剂含量、分子量、交联度、反应生成物和各种基团，以及其它化学性质、物化分析等指标。

5．测试方法

（1）试样老化后的测试周期可根据试验期限和试样的变化速度而定。整个试验过程，测试一般不少于6次。如需记录试样的裂纹出现时间，应在裂纹出现前经常进行外观检查，最好每天观测。

（2）试样各项性能的测试方法应按相应的标准规定进行。

（3）在试验期间，当试样的主要性能已降至50%以下或达到规定的临界值时，可缩短试验期限或终止试验。若试验期满后，试样的主要性能仍有85%以上或还远未达到规定的临界值时，则可适当延长试验期限。

6. 试验结果

试样老化后的试验结果，可用如下的表示方法。

（1）用“老化性能变化率”——试样老化后与老化前性能的差值跟老化前性能值之比的百分数来表示[2,10]。其计算式为：

$$P=\frac{A-O}{O}\times 100\% \qquad (3\text{-}8\text{-}2)$$

式中 P——老化性能变化率；

O——试样老化前性能的测定值；

A——试样老化后性能的测定值。

在苏联的标准中[13]，仍可用“老化系数”（即试样老化后与老化前性能测定值之比）来表示试验结果。其计算式为：

$$K=\frac{A}{O} \qquad (3\text{-}8\text{-}3)$$

式中 K——老化系数；

O与A同式（3-8-2）。

P与K的关系为：

$$P=(K-1)\times 100\% \qquad (3\text{-}8\text{-}4)$$

（2）直接用试样某项性能测定值的变化来表示。

如硬度变化可用（$A-O$）之差表示。

（3）用试样外观变化的特征，变化的严重程度来表示。外观变化程度可分为0～4级，如表3-8-1所示[8]。外观变化情况最好用实物照片来说明。

表 3-8-1 试样外观变化程度的等级

等 级	外观变化程度
0	没有变化—保持原来初始的面目
1	轻微变化—变化只达30%以下
2	显著变化—变化达到30%以上
3	严重变化—变化已达60%以上
4	完全变化—完全失去原有的面目

（4）用“老化时间”——试样某性能变化到规定值或某一程度时所需的时间来表示。

老化计时单位一般采用小时、天、月或年来表示。也可用能量累积单位、光辐射剂量等单位来表示。有用“太阳小时”、“兰利”（Langley）、蓝色羊毛标样等表示方法[1,11]。

表3-8-2为大气老化试验方法国内外有关标准的对照表，列出了主要的异同点。

（三）影响因素

1. 地区气候

气候是大气中诸因素的空间分布和时间变化错综复杂的反应，主要是由太阳辐射、大气环流和地表面的各种物理现象相互作用而形成的[34,35]。大气老化试验是在自然气候诸因素参与下进行的，各地区的气候不同，老化作用因素就不一样，试样老化的速度和程度就会有差别。世界各工业发达国家为了使工业产品能适用于各类气候环境，均进行了工业气候的区划工作。在ISO4665/2中提出了两种分类法，根据温度和湿度的特征把气候划分成五种类型[11]。第一分类法的气候类型为：①湿热气候；②干热气候；③中热气候；④温和气候；⑤寒冷气候。第二分类法的气候类型为：①炎热、多雨气候；②干燥气候；③潮湿、温和气候；④潮湿、微温气候；⑤极地气候。根据中国气候区划的意见[36]，结合产品使用条件，在GB 3511的附录A中列出了我国的六种气候类型（见表3-8-2）[2]。这六类气候地区，对橡胶老化作用的因素及其严酷程度是有差别的，试验结果也是不同的。其中以湿热和亚湿热气

表 3-8-2 大气老化试验方法国内外有关标准对照表[2,8,10~38]

国内外标准 / 试验要求	GB[2,8] (中国)	ISO[10,11,12] (国际)	ГО-СТ[13,14,15] (苏联)	AS-TM[16,17,18] (美国)	JIS等[19~23] (日本)	其它国家[24~30] 标准	国内其它[31~38] 标准
气候分类	六类：热带，亚热带，温带，寒温带，高原，沙漠 另有：工业气候，盐雾气候	Ⅰ：湿热，干热，日热，温和，寒冷 Ⅱ：湿热，干燥，中湿，低温，两极	六种：热带，干热带，温带，北极，工业区，沿海地区	六种：热带，温带，寒带，沙漠，盐雾，工业气候	六种：热带，温带，北极，沙漠，盐雾地带，工业地带	BS同ISO NF五类：湿热，干热，中热，温和，寒冷 DIN五类：寒冷，温和，干燥，湿热，海洋气候 PN同DIN	(五三所) 六种：热带，亚热带，温带，寒冷，盐雾气候，工业气候
试验场地（暴露场）	地面平坦、空旷，四周障碍物离场地边沿为其高度3倍以上，空气无污染，地面自然植被，草高不超过15cm	场地空旷，远离树木，建筑物，北半球朝南，其东、南、西面无仰角大于20°，北面无仰角大于45°的障碍物，地面自然状态 （南半球朝北，相反）	自然土壤的场地，四周开敞平坦，远离障碍物、河流、水池，距离不小于其高度10倍，不积水，覆盖的草高不大于15cm，栅栏等不影响自由通风	地面空旷，四周没有任何障碍物影响	四周空旷，没有有害影响的障碍物、设施等，通风	BS与NF同ISO TGL为：没有建筑物、树木的阴影遮蔽试样，地面植物应矮小	(五三所)：四周无高大建筑物、林木，日出至日落能充分光照，没有强烈工业气体影响，地面为浅草坪； (十六所)：完全开敞，附近无工厂烟囱污染空气； (电器所)：四周无遮蔽，空旷，去除杂草，不积水
暴露装置（暴露架、试样架）	框式的，用木材、钢铁，钢筋混凝土、不锈钢、合金铝等制造	无背板的，用惰性材料：铝合金、不锈钢、木材、陶瓷制造	框式的，材料用不腐或防腐的金属、钢、木材、铝合金	框式的，用木材、铝、防腐金属等制造	无底板的，用防腐处理的金属制造	框式的，用惰性材料：木材、铝合金、不锈钢、陶瓷等	框式的，用木材、钢铁，或水泥支座，铝或陶瓷
暴露角度	面朝正南方，倾斜角最好等于当地的地理纬度（精确至±1°）	面朝赤道，倾角一般为45°，但要获得年最大辐射量则用当地纬度角	正面朝南方，倾角应等于试验地点的地理纬度	面朝正南方，倾角与水平成45°	面朝南方，倾角约35°	面朝赤道，倾角一般为45°DIN；或与实际用途相应的角度	面朝正南方 (五三所、电器所)：倾角为45°， (十六所)：倾角45°或纬度角
试样离地面高度	大于0.5m	大于0.5m	0.5～0.8m	足够大，不受青草或植物的影响	0.5m以上（建材则为0.75m）	0.5m以上	(五三所、十六所)0.5m以上 (电器所)：0.4～1m
试样形状	按相应的测试标准要求 一般采用哑铃形片	按性能测试方法规定 薄片状或其它形状	薄片状，长矩形	龟裂试验有：矩形、环形、楔形、三角长条形	同ASTM（如左）	CSN：采用方块形，矩形 DIN：按性能测试标准	按测试要求：哑铃形或矩形 外观采用方形或圆片
试样变形率	按试验要求，一般采用拉伸20%，也允许其它变形状态	伸长率有：5,10,15,20,30,40,50,60,80%，用其中一种或多种，以20%为主	拉伸：10,20,30,40,50%	伸长率：10，15，20%	伸长率：5,10,20,30,50%，以20%为标准	CSN伸长率有：10,15,20,25,30,35,40,50,60,70,80,100,120%	(十六所)：按照试验要求规定的变形率

续表

国内外标准 / 试验要求	GB[2,8] (中国)	ISO[10,11,12] (国际)	ГО-СТ[13,14,15] (苏联)	AS-TM[16,17,18] (美国)	JIS等[19~28] (日本)	其它国家[24~30]标准	国内其它[31~33]标准
环境调节	按国家标准：温度23±2℃，相对湿度60～70%，时间：24～48 h	温度、湿度两种：①23±2℃ 50±5% ②27±2℃ 65±5% 时间：16 h以上	温度：20±2℃或23±2℃，相对湿度：65±15% 时间：3天	温度：23±2℃ 相对湿度：50±5% 时间：40 h以上	温度：20±6℃或23±3℃，相对湿度：65±5%	温度：NF为23±2℃ DIN为18～28℃ 相对湿度：NF为50±5%	(五三所)：25±5℃ 65±5% 2～3天 (十六所)：20±5℃ 65±15% (电器所)：20±5℃ 60±5%
试验结果表示法	(老化)性能变化率：$\frac{A-O}{O}\times100$ 外观变化：0～4级 裂纹变化：0～4级	性能变化率：$\frac{x_1-x_0}{x_0}\times100$ 外观变化：0～3级	指标变化率：$K_B=\frac{O-A_B}{O}\times100$ 老化系数：$K_a=\frac{\Pi_1}{\Pi_2}$ 外观变化：0～4级	性能变化率：$P=\frac{A-O}{O}\times100$ 外观龟裂：0～3级	性能变化率：$P=\frac{A-O}{O}\times100$ 外观裂纹：1～4级	CSN为老化系数：$K=\frac{P_1}{P_0}\times100\%$ 外观裂纹：0～4级	(五三所)：性能变化率 $X=\frac{G_1-G_0}{G_0}$ (十六所)：外观变化5～1级

候较严酷，使橡胶老化的速度加快[37]。因此，在试验前必须根据试验目的、要求来选择试验地区的气候类型。

2．试验环境

试验环境即是指暴露场地的环境。如场地的不同，对试样发生作用的辐射值、温度、湿度和大气成分等都会有差别，致使橡胶的老化程度也会有差别[37]。例如场地铺砂石的辐射值较高，杂草丛生的湿度较大，建在闹市的烟尘较多，设在工矿区内或邻近有工厂烟囱的有工业气体污染等等。为使试验具有广泛的代表性和可比性，尽可能避免人为因素的掺杂和大气污染，故暴露场地应该采用气象观测站场地所规定的标准[39]。根据气象观测要求的环境条件[3,38]，一般应选择没有干扰和污染的“农村气候”和自然植被状态（如长青草）的场地作为标准的试验场地。

3．试验装置

暴露架有框式（无背板）和板式（有背板）等类型。板式暴露架能反射或吸收光、热的作用，阻碍自然通风，掺有人为因素。框式暴露架能让空气自由畅通，不会强化光、热的作用，较符合自然状态，故一般宜采用框式暴露架进行试验[9]。

另外，试验装置用的材料应尽量避免使用象铜、铁、钴、锰等变价金属。因为这些变价金属离子会影响橡胶的老化过程，即使它们在橡胶中的含量极少，也对橡胶的氧化具有强烈的催化作用[40]。因此，应尽可能避免用上述对橡胶有害的金属或其它具有腐蚀性的材料及其制品直接与试样接触，以免影响试验结果。如需使用这些金属时，必须预先将其表面用对试验无害的防护层与试样隔离。象铁钉、螺丝等可先涂上防锈漆或镀铬后才使用。

4．应力应变

试样受到的应力应变不同，引起试样老化的速度和程度也不同。试样作静态拉伸变形的

试验方法是模拟橡胶制品的应用状态，也是加速老化过程的常用方法。一般来说，试样拉伸变形越大，老化也越快。由于橡胶制品在实际使用中多数是处于拉伸5～20%变形状态下工作的，故在GB 3511中规定试样采用拉伸20%为静态变形，是比较接近一般橡胶制品的使用状态并能较快获得试验结果的模拟方法[9]。如表3-8-2所示的标准中也允许采用几种伸长率或其它变形状态下进行试验，以便得到更符合实际状态或快速的试验结果。在ISO 4665/2中规定可在下列一个或几个伸长率下进行试验：5±1%，10±1%，15±2%，20±2%，30±2%，50±2%，60±2%，80±2%。如果只用一个伸长率试验时，都应当采用20%[11]。

5. 暴露角度

试样的暴露角度是大气老化试验的主要条件，也是影响试样老化的主要因素之一。暴露角度的不同，作用于试样的太阳辐射量、风状况、热状况和水分状况等都会有差异，因而试样的老化速度和程度也会有差异。暴露角度的选择，多是以太阳辐射作用为主要因素来考虑的。在ISO4665/2中规定，试样的暴露面应向赤道[11]。由于我国地处北半球，太阳方位多居南部，采取暴露面朝正南方也正是面向赤道，所以，GB 3511的规定是合理的。从理论研究和能量实测得知，全年接受到太阳辐射能量最大的倾斜角，很接近于当地的地理纬度[1]。从橡胶试样的实际试验得知，试样处于自由状态时，以当地纬度角暴露的老化破坏较严重[37]。所以GB3511中规定以当地纬度角为暴露角是比较适宜的。它可以获得较多的太阳辐射能，从而加速试样的老化。此外，在实际试验中出现了另一种情况，即对不饱和结构的橡胶试样在拉伸状态时，暴露角度越陡（如90°角），受到大气臭氧破坏的现象越严重[37]。ISO4665/2中则规定了几种暴露角度[11]：一般采用45°角；模拟建筑物外部条件的可采用垂直角（即90°角）；10°角近乎水平的暴露；为了得到全年最大太阳辐射量的则采用当地纬度角。试验者可以根据试验目的和要求进行选择。

6. 暴露架和试样的位置

暴露架和试样在暴露场上的位置会直接影响橡胶大气老化的试验结果[37]。因为场地周围的自然物（如草、木等）和建筑物等障碍物会影响作用于试样的老化因素。如靠近树木或楼房，会遮阳和阻碍风的自然对流；如置于花草浓密和积水处，会增加周围的湿度等。故在试验方法标准中都规定暴露架与障碍物之间有一定的距离，试样离地面也规定一定的高度。ISO4665/2中规定，暴露面朝南摆置的暴露架，其东、南、西三面应没有顶角大于20°的障碍物而且在北面没有顶角大于45°的障碍物（朝北摆置的则相反）[11]。试样离地面和其它障碍物最近的部分不小于0.5m。GB3511中则采纳了气象观测站对场地要求的条件，规定四周障碍物与暴露场地的距离应等于该障碍物高度的3倍以上[5]。南、北两行暴露架间的距离则采用天文学上的关系式来计算（见公式(3-8-1)）[1]。该式的计算值，不论处在任何纬度地区，纵使在太阳最偏南时，均可以保证暴露架不会被遮阳[9]。

7. 试验时间

试验时间对试样的老化速度和破坏程度有直接的影响。因为太阳辐射的强弱、气温的高低、水分的多少等大气诸因素是随自然季节而变化的，所以诸因素对试样的作用也会有季节性的差异。因此，试验时间最好选择在当地气候比较严酷的季节里。由于我国地处北半球东亚季风区，各地气候普遍是夏半年（即4～9月份）的太阳辐射较强，气温较高，湿度较大；冬半年（即10月份～次年3月份）则正好相反[5]。故夏半年的气候比较严酷，有利于加速试样的老化。实际试验也证实了这点[37]。因此，大气老化试验的投试时间最好选在春末夏初比较适宜。

8. 评价指标

能否正确而客观地评价出橡胶老化的真实情况，与选择的老化指标有很大关系。采用不同的指标会得到不同的结论。可以表示橡胶老化的指标很多，但目前还没有找到一个指标是十全十美的。评价指标的选择一般有几个原则[1]：①要符合橡胶产品的实际用途和使用特性；②能客观反映出橡胶的老化规律，变化比较单纯；③操作简便，比较灵敏。往往一个指标不可能完全符合上述原则，最好采用多项指标综合分析，才能较客观地评价出橡胶的耐老化性能。据认为[39]，橡胶试样的拉伸强度和扯断伸长率，或试样拉伸状态下的裂纹变化，能较客观地反映橡胶大气老化规律，也比较符合上述的原则，可以用作主要的评价指标。但也有缺点，需视情况采用。

9. 环境调节

试验时的环境气候条件（如温度和湿度等）会影响试样某些性能的测试结果，因而要求在试验前和在测试过程中，必须将试样置于标准的温度和湿度的环境中静置一定的时间，然后才进行测试，即所谓"环境调节"，亦称"标准化预处理"。目的是平衡试样在加工或受应变时所产生的应力，消除温度、湿度差异的影响，排除可逆变化的因素，使测试结果比较可靠，具有可比性。目前各国采用的温度、湿度标准还不太一致，如ISO 471—77中规定了可以选择的两个标准温度和湿度[18]：①温度23±2℃，相对湿度50±5%；②温度27±2℃，相对温度65±5%。但ГОСТ9.066中则规定温度为20±2℃，或者23±2℃，相对湿度为65±15%[13]。我国则按GB2941—82的规定，即试样停放的标准温度为23±2℃(亚热带地区可为27±2℃)，相对湿度为60～70%，停放时间一般不少于16小时[8]。如果没有特别规定，性能测试应在标准要求的温度、湿度下进行。

二、动态大气老化试验[41～43]

橡胶动态大气老化试验，就是在大气环境条件下使试样模拟橡胶制品的实际使用状态，承受动态应力的反复作用（如拉伸、压缩或弯曲等变形），以观测试样老化的一种方法。

（一）试验装置

图3-8-3所示的是一种结构简单的动态大气老化试验机，实质上是一台动态大气暴露架[41]。它是由动态暴露架和机座、传动机构两大部分构成。动态暴露架则由固定框架和活动框架组成。架面安装试样，固定框架可调节位置，使其与活动框架具有不同的距离（即可使试样产生不同的变形）。机座上安装马达，还有变速装置和传动装置。活动框架则通过传动装置而作平行往复运动。

该机的使用特点是[1,42]：①可调节暴露角度（从0～90°）；②可同时作不同变形状态(如拉伸、压缩或弯曲）和0～100%伸长率的试验；③可长期连续运转或间断工作；④可调节动态频率。

从实际效果来看，该机具有结构简单，使用方便，模拟性和加速性均好等优点[42]。但总的还不够完善。

苏联有几种型号的动态试验机，如УВ-3000、УР-250等型[43]。据介绍可用于研究高弹性材料在自然气候条件下的疲劳性能。它可以进行几种变形和不同动态频率的试验。也有人采用改装的屈挠疲劳试验机进行动态大气暴露试验的。

（二）试验方法

动态大气老化试验方法的要点如下。

（1）根据橡胶制品的实际使用状态和条件选择动态变形和动态频率。

（2）根据试验目的、要求和试样的耐老化程度来确定试验机的运转时间。一般可采用白天连续运转，其余时间使试样处于静态变形的间断工作方法。

（3）其它试验方法均参照静态大气老化试验方法的有关规定。

图 3-8-3 动态大气老化试验机

图 3-8-4 加速大气老化试验机

① 传动机构；② 光电探头；③ 试样架；④ 鼓风装置；⑤ 喷水管；⑥ 支架；⑦ 反光镜；⑧ 升降架

三、加速大气老化试验[44~51]

加速大气老化试验，是在大气环境下通过自动跟踪太阳等装置以加速试样老化的一种方法。此种装置使暴露的试样在白天始终正对太阳，并利用聚光反射镜将阳光聚焦和反射到试样表面上，从而强化光、热等因素的作用。

（一）试验装置

目前还没有列为标准的试验装置，各国均有不同类型的加速大气老化试验机。如美国有EMMA、EEK、EMMAQUA型等[44]，日本有WE-FE、WE-FP-M型等[47~49]，苏联有ГУС-1-40、БГУС-2-40型等[1,50,51]。我国化学工业部合成材料老化研究所研制有DJ-1型的大气加速老化试验机[44~46]。天津化学工业研究所和第四机械工业部第十六研究所也试制有类似的跟踪太阳暴露架[44]。下面简要介绍我国的DJ-1型大气加速老化试验机（样机），如图3-8-4所示[45]。此机实质上是带有反射聚光镜，并能自动跟踪太阳的活动暴露架，结构形式与美国的EMMAQUA型基本相似。它由主机（撑架、转架）、升降架和电子自动控制箱三部分组成，包括：反光、鼓风、喷水、调角、变速传动和自动跟踪等系统。

1. 工作原理

活动暴露架通过光电探头和传动机构自动跟踪太阳转动，使反射聚光镜始终正对太阳，并将阳光聚集和射向试样表面上，从而加速试样的老化。

2. 主要技术指标[46]

DJ-1型大气加速老化试验机的主要技术指标如下：①跟踪精度小于$\frac{1}{6}$°角；②扫描范

围约±15°角；③光能增加倍数：紫外光约3.5倍，可见光约4.5倍，红外光约4.5倍；④冷却效果可使试样表面温度不超过气温10℃。

3．主要优缺点

主要优点：①试验条件与自然气候环境相同，反射光的光谱分布与太阳光谱分布极相似，模拟性好，试验结果较可靠；②直接利用太阳作光源，跟踪太阳、鼓风、喷水、返回、停机等均能自动控制，操作和管理均方便。

主要缺点是会受阴雨天的限制，影响加速老化作用。

（二）试验方法

加速大气老化的试验方法，除了使试样自动跟踪太阳暴露和按要求定期鼓风、喷水等外，其它要求如试样性能的测试和老化评价等方法均与静态大气老化试验方法基本相同。

四、耐光性试验[11,52~59]

耐光性试验是在大气环境中使试样避免风吹、雨淋、只受太阳光照射的一种试验方法。

图 3-8-5 带玻璃罩的暴露架

1—玻璃；2—顶盖；3—试样架；4—通风孔；5—金属织物屏；6—支架

（一）试验装置

采用带玻璃罩的试样暴露架作耐光性试验，也可将试样和试样架放在用玻璃罩覆盖的无底箱子中进行，如图3-8-5所示[52]。为避免产生阴影，玻璃罩（或框盖）应大于试样架。为保证足够的通风，玻璃罩与试样架之间应有足够的空间，间距75mm左右较适宜。玻璃罩的玻璃应当平直、均匀透明而无缺陷。这种玻璃对波长370nm和整个可见光应有90%左右的透过率，对波长小于300nm的紫外光的透过率应低于1%[11]。建议采用3mm的优质平板玻璃，且每试验2年应更换一次。也可以根据不同的试验目的，选用其它性能的滤光玻璃。

（二）试验方法

耐光性试验方法基本与静态大气老化试验方法相同，但暴露角度多采用45°，可以采取自然通风或强制通风的方法。评价指标主要选用耐光性指标，如失光、变色、形态变化，或其它物理、化学等指标。

五、棚内暴露试验[13,19,30]

棚内暴露试验是模拟材料和制品在室内应用的自然条件，不受阳光、雨雪等直接作用，只受散射光、气温、湿度和自然通风影响的一种试验方法。

（一）试验设施和装置

试验主要的设施是暴露棚，它是上有棚顶，下为地面，四周敞开的建筑，能保证遮蔽直射的阳光和雨雪，通风良好，棚内能保持不小于露天50%光照度的散射光作用[13]，地面铺盖建筑材料，不积水。可用砖木、瓦顶结构或钢筋混凝土建成。棚内放置试样暴露架。装置试样的框架与静态大气老化试验方法相同。暴露架可用防腐处理的木材或防锈处理的钢铁等金属制成能悬挂或放置多层试样的长方体形式的框架。

（二）试验方法

棚内暴露的试样规格和要求与静态大气老化试验方法相同，试样可呈自由状态或受应力的变形状态。暴露架应摆置在棚内不受阳光直射和雨水冲淋的适当位置。试样一般成垂直角度挂置在暴露架上，正背两面各朝南北方向，这样可使试样表面积聚的沉降物较少，获得散射光的作用较均匀。也可作水平放置或根据制品的实际应用状态采用相似的角度装置。试样在暴露架上应保证互不接触，与地面距离不小于0.5m，最高不超过1.5m[30]。距离棚的边沿以阳光、雨水直射不到试样为准。由于棚内暴露的试样老化速度比露天的要慢，所以试验周期可适当增长。

至于测试方法和评价方法以及其它要求，均与静态大气老化试验方法相同。

六、自然贮存老化试验[60~64]

自然贮存老化试验，是将试样静置于贮存室内经受自然气候因素的作用和影响，以观测试样性能变化的一种试验方法。其目的是：①鉴定橡胶及其制品的贮存性能和寿命；②探索合理的贮存条件和贮存方法，以延长橡胶的贮存期限；③实际验证快速推算贮存期的可靠性，特别是推算方法的可靠性。

（一）试验设施和装置

基本设施是根据试验目的和要求而建立的贮存试验室，可用砖木或钢筋混凝土建造。一

般有下面两种形式。（1）类似于仓库形式的贮存室。主要用于上述试验目的的第①、③点。如有挥发性、污染性的试样需分开贮存时，则贮存室内应分隔成若干小室。（2）模拟仓库条件或可控制某些贮存条件的贮存室。这种适用于试验目的的第②、③点。第二种贮存室优于第一种，但投资较大。第一种贮存室可普遍采用。

试验的主要装置是试样贮存架或贮存柜，可根据试验要求用木材或金属（需用涂层防护）制成多层的形式。室内还需设置温度计、湿度计或气体检测仪器，以记录气温和相对湿度或某些气体的变化，为分析试验结果和推算贮存期提供参考。

（二）试验方法

贮存试验用的橡胶试样，可为生胶、半成品硫化胶或制品。试样的制备方法应符合有关

3. 光

光是引起橡胶老化的主要因素之一，因此贮存室内应避免太阳光和含有紫外线成分的人造光源的照射。除了试验要求用不透光的材料包裹试样外，贮存室应采用黑色、红色或橙色的布帘或涂层将窗户遮蔽。也可采用百叶窗利于通风。

4. 臭氧

臭氧对橡胶特别有害，故贮存室内不应有任何能产生臭氧的装置，例如水银灯或荧光灯、高压电器设备、带电的马达或其它可以发生电火花或静电放电的装置。纵使产生的臭氧含量极少，也会加速橡胶的老化。

5. 应力

机械应力的作用会加速橡胶的老化，除另有要求外，试样不得受外力的作用。在自由状态下贮存的试验，试样不应施于任何外力或引起变形，如果不能避免试样的变形，则应将其减小到最低限度。因为任何变形均能导致形状的永久变化，影响试样的贮存性能。质量大的试样最好不要互相堆叠或挤压，以免引起疲劳变形而加速老化。

6. 有害金属

某些金属如铜、锰、铁等离子对橡胶老化有催化作用，所以试样贮存期间应尽量避免与这些有害金属直接接触。此点可参见“大气老化试验”影响因素的第3点有关部分，不再重述。

7. 其它因素

除另有规定外，贮存室内不得有腐蚀性气体或液体的存在，燃烧的气体和有机蒸气等应当排除；不允许试样与其它介质接触，表面的任何隔离剂都不得采用有害橡胶的成分；不同组分的试样不得互相接触；任何包装、覆盖材料和容器材料都应不具对试样有害的物质；室内应定期通风换气等。

第二节　热老化试验

橡胶材料在使用、贮存和运输过程中，很容易受温度的影响而发生老化，最后以至于失去了使用价值。为了研究橡胶的耐热性能和配合开发新型的耐热材料，热老化试验已成为重要的试验研究手段之一。根据所用介质和压力的不同，它们可按如下形式分类。

- 热老化试验
  - 常压法
    - 热空气老化试验
    - 隔空型热老化试验
    - 试管型热老化试验
    - 湿热老化试验
    - 应力松弛试验
  - 高压法
    - 高压氧热老化试验
    - 高压空气热老化试验
  - 吸氧法——吸氧老化试验

其中湿热老化试验、应力松弛试验和吸氧老化试验已在有关章节中介绍，故在此从略。

一、热空气老化试验[65~71]

热空气老化试验是硫化橡胶在高温常压下的空气中进行的最常用的老化试验，可用来评

表 3-8-3 国内外热空气老

标　准	试验温度的测定位置	温度分布的测定方法	空气置换率的测定方法	空气置换率 次/h	试　样
GB3512—83	老化箱试样室中心	用热电偶在试样室中心及八个角上距箱壁70 mm处测定	用电度表法间接测定	3～10	一般为哑铃状试样和硬度试样
CNS3556—73②	老化箱试样室中心	—	—	1以上	原则上为测强力用的哑铃状试样
ISO188—1982	在试样中心附近	—	—	3～10	一般为哑铃状试样、硬度试样
ASTM E145—68(1981)③	—	用热电偶在试样室中心及八个角上距箱壁50 mm处测定	用电度表法间接测定	ⅠA和ⅠB型老化箱最小10，ⅡA和ⅡB型老化箱最小100，最大200	—
ASTM D573—81	试样室上部中央，靠近试样中心处	见ASTM E145	见ASTM E145	用ⅡB型(温度最高70℃)或ⅡA型（温度高于70℃）老化箱，最小100，最大200	哑铃状试样
JIS K6301④	老化箱试样室中心	载于附录中	载于附录中	3～10	哑铃状试样
JIS K7212—1977(85)	在单轴式老化箱内，为进风侧中央距箱壁50 mm处	用热电偶在试样室中心及八个角上距箱壁70 mm处测定	用电度表法间接测定	A型老化箱1次/min以上，B型老化箱1～10次/h	视所测性能或与当事人协商确定
BS903Part A19—1975		—	—	3～10	一般为哑铃状试样、硬度试样
DIN63508—1977	在试样所处的位置	—	—	1）3～10 2）最少30	哑铃状试样、撕裂试样、硬度试样
NF T46—004—1985	与试样处于同一高度	—	1）用电度表法间接测定 2）用流量计法直接测定	3～10	一般为哑铃状试样、硬度试样
ГОСТ9.024—1974	在试样处	—	—	3～10	视所测性能而定

① 在试样结果表达式中，P、Ac——性能百分变化率，O——试样老化前的性能测定值，A——试样老化后的性能测

② 台湾标准CNS3556—73是翻译1973年以前的JIS K6301中老化试验一章的内容而成。

③ ASTM D573中推荐采用ASTM E145中的两种老化箱：ⅡB型一直适用到70℃，更高温度时采用ⅡA型。

④ 日本标准JIS K6301正在修订，但至今未见到修订版，此处有些内容是根据日本ゴム协会誌Vol.58，No 10

价橡胶的耐热性能、防老剂的防护性能、配合剂的污染性能以及筛选配方和推导贮存期等。

（一）试验装置

该试验所用的装置是热空气老化试验箱，通常简称老化箱，是Geer（吉尔）于1921年发明的[72]，故又称吉尔老化试验箱。国产的老化箱有DL-401A型、DL-401B型、DL-402型和LD65-1型等多种型号。它们皆由箱体、试样室、试样转动架（或筛网式支架）、空气循环系统、加热器和温度自动控制装置等组成。国外产品有的装有双轴转动试样架、PID-SCR式

化试验方法标准摘要

试样总量	试样距离 mm	测厚度时间	盖标线时间	试验结果的表示方法① 性能百分变化率	硬度的变化	备注
—	试样之间不小于5，箱壁不小于70	老化前	老化后	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A-O$	
试样室每10ml容积不超过1 g	—	老化前	老化前	$A_c=A_b-100$	$A-O$	
不大于试样容积的10%	试样之间不小于10，距箱壁不小于50	老化前	老化后	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A-O$	
—	—	—	—	—	—	热空气老化箱标准
—	试样之间，试样与箱壁之间都不得互相接触	老化前	老化后	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	—	
试样体积小于试样室容积的10%	—	老化前	老化后	$A_c=\frac{A-O}{O}\times100$ $A_R=100-A_c$	$A-O$	
—	试样之间大于30，试样与箱壁之间大于70	—	—	外观和质量的变化，力学性能、光学性能和电气性能的降低等		热塑性塑料热老化试验方法通则
—	试样之间不小于10，与箱壁之间不小于50	老化前	老化后	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A-O$	
不大于试样室容积的10%	试样之间不小于10，与箱壁之间不小于50	老化前	老化后	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A-O$	
不大于试样室自由容积的10%	试样之间不小于10，与箱壁之间距离不小于50	老化前	老化后	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A-O$	
不大于试样室容积的10%	试样之间，试样与箱壁之间都不小于5	老化前	老化后	$P=\frac{O-A}{O}\times100$	—	

定值，A_R——性能残留率。

(1985)所做修订补充要点列出的。

温度指示调节器和空气置换率测定装置等，消除了从前的一些缺点，提高了试验质量。

随着计算机的普及，现在已有人用它来巡检老化箱的温度[73]。巡检时，是用单独巡检程序进行的，首先进行逐台老化箱的采样，一直到所有老化箱的温度都采入计算机为止。随后将采得的每一台老化箱的温度值与所对应的温度上限和下限进行对比，若超过了上下限温度范围，则进行报警。从报警指示灯中可以知道哪一台老化箱的温度不符合要求。当遇到整点或半点时，则由打印机打印出各台老化箱的温度值。这样一来，不但省工省时，也为集中管

理老化箱开辟了一个新的途径。

（二）试样

根据GB3512的规定，至少采用10个哑铃片试样进行老化试验，其中5个在老化前测强伸性能，其余的经一定的老化时间后进行测定。老化试验用的硬度（邵尔A）试样，应符合GB531的要求。

（三）试验条件

（1）试验温度和时间　根据GB3512规定，试验温度可选取50℃、70℃、100℃、150℃、200℃、300℃等，温度允许偏差为50～100℃时±1℃、101～200℃时±2℃、201～300℃时±3℃。老化时间可选取24、48、72、96、144小时或者更长的时间。

试验温度的选择应根据橡胶品种、使用条件和试验要求来确定。假若提高试验温度，则可减少试验时间，但提得过高时，对试验结果有不良影响。假若降低试验温度，则使老化速度减慢，试验时间增加，造成人力、设备、动力等不必要的浪费。一般认为，老化和使用条件之间的差异越大，老化和使用寿命之间的相关性就越不可靠。在产品标准中应该规定出所采用的试验温度。对于天然橡胶来说，试验温度通常选取50～100℃，合成橡胶选取50～150℃；某些特种橡胶，如硅橡胶、氟橡胶则选取200～300℃。

由于老化箱试样室中存在温度梯度，温度计插入的深度不同，其示值是不一样的。因此，为了统一试验条件起见，以试样室中心的温度作为试验温度是比较合理的。测定的方法是，在无试样的情况下，用热电偶测定加热稳定后的老化箱试样室中心的温度，一直达到给定的试验温度为止，同时读取预先插入老化箱中的水银温度计的温度，该温度即代表试样室中心的试验温度，试验时据此确定试验温度。

（2）温度分布　在热空气老化试验中，老化箱试样室中的温度分布不均匀和试验温度偏差太大一样，对试验结果有很大的影响。因此，应该用9条热电偶进行测定，使箱内试样室中心的温度与八个角上距箱壁70mm处的温度偏差符合规定的温度偏差要求。

（3）空气置换率　Geer在1916年已经指出[74]，在具有死空气的老化箱中不能给出令人满意的试验结果，但是，空气置换率过大既会加速防老剂、增塑剂等物质的挥发，影响试验结果，又会因加热大量冷空气而消耗过多的电能。为了统一试验条件，各国标准中都规定了空气置换率的范围，例如，在GB3512、ISO188、BS903 Part19和I OCT9.024中都规定为3～10次/h。

空气置换率的测定方法分直接测定法和间接测定法两种[76~77]。直接测定法是在老化箱上装上流量计进行测定的。间接测定法是分别在密封和不密封的条件下用电度表测定老化箱的电能消耗后计算出来的，详见GB3512附录B。

（四）试验步骤

根据GB3512规定，将试样按一定距离悬挂在达到试验温度的老化箱中的转动架上，关上箱门，使转动架转动进行老化试验，并立即计时。到达老化时间，取出试样，测定给定的性能。

（五）试验结果的表示方法

在GB3512中规定，试验结果用性能百分变化率P和硬度变化来表示。

当已知旧标准中的老化系数K时，很容易用下式求出性能百分变化率P：

$$P=(K-1)\times 100 \qquad (3\text{-}8\text{-}5)$$

上述热空气老化试验方法的内容基本上是以GB3512为中心进行介绍的。现将国内外热空气老化试验方法标准要点列于表3-8-3中。

（六）影响因素

（1）温度的影响　在热空气老化试验中，温度是一个重要的影响因素，试验时必须严格地控制在一定的偏差范围内，否则对试验结果影响很大。温度的影响因橡胶种类、配方和所测物理性能而异。根据J. M. Buist搜集的资料[78]，老化温度系数在1.5～4/10℃之间。田中瑞恵等[79]用NR、CR、NBR、SBR和BR在50～160℃的各种温度下进行老化试验，以扯断伸长率和拉伸强度的保持率达到0.8时的时间进行比较，得到老化加速倍数如表3-8-4所示。这些数据也表明，各种橡胶的老化加速倍数随温度的增加而增加，但增加的速度不一样。

表 3-8-4　各种橡胶的老化加速倍数①

A：按扯断伸长率保持率计的加速倍数

橡胶 \ 温度，℃	50	70	100	120	140	160
NR_{DPG}	0.014	0.078	1.0	6.9	—	2.8
NR_{TMTD}	0.005	0.11	1.0	6.9	—	92
NR_{MBTS}	0.012	0.11	1.0	5.6	9	15
CR	0.026	0.073	1.0	—	8.2	—
NBR	0.0025	0.036	1.0	5.5	10	26
SBR	0.005	0.083	1.0	3.1	—	8
BR	0.016	0.13	1.0	3.1	8.3	10

B：按拉伸强度保持率计的加速倍数

橡胶 \ 温度，℃	50	70	100	120	140	160
NR_{DPG}	0.003	0.04	1.0	4.3	11	33
NR_{TMTD}	—	0.04	1.0	1.3	30	130
NR_{MBTS}	0.01	0.03	1.0	5.2	43	50
CR	0.07	—	1.0	—	32	—
NBR	—	—	1.0	—	110	340
SBR	—	0.23	1.0	1.0	10	15
BR	—	—	1.0	3.0	18	60

① 加速倍数$=\frac{t}{t'}$，式中 t 是在100℃下保持率达到0.8时所需的时间，t'是在其它温度下保持率达到0.8时所需的时间。

（2）空气置换率的影响　从通风对流的方式来看，老化箱分重力对流型和强制通风型两种形式。无论哪种形式，试验时都要求有一定的空气置换率，若无置换，固然得不到令人满意的结果；若过大时对老化试验结果也有不同的影响。如表3-8-5所示，风速固定为0.5m/s，空气置换率在0～20次/h的范围内改变时，对聚氯乙烯和氯丁橡胶的拉伸强度和扯断伸长率有一些影响但不显著[80]。J.Royo[81]用以天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和乙丙橡胶为基础的7种橡胶在隔室型老化箱（空气置换率为3、6.5和10次/h）和普通老化箱

表 3-8-5　空气置换率对热空气老化的影响

空气置换率 \ 性能	聚氯乙烯		氯丁橡胶	
	拉伸强度 MPa	扯断伸长率，%	拉伸强度 MPa	扯断伸长率，%
原始值	22.07	354	17.75	496
100℃×14h老化后				
0次/h	21.47	284	17.45	369
5次/h	20.99	291	17.45	366
10次/h	20.39	289	17.25	367
20次/h	21.47	295	17.16	366

（空气置换率约为1次/8h）中老化168小时，得到表3-8-6～表3-8-9所示的结果，然后通过统计分析指出，空气置换率对热空气老化试验结果有显著的影响。

表 3-8-6 空气置换率对各种橡胶定伸应力的影响

橡胶	定伸应力，MPa							
	原始值	100℃×168h老化				125℃×168h老化		
		普通老化箱	空气置换率，次/h			空气置换率，次/h		
			3	6.5	10	3	6.5	10
天然橡胶	3.76	3.78	4.93	5.63	7.07	—	—	—
丁苯橡胶	4.07	4.95	7.37	6.53	8.11	—	—	—
充油丁苯橡胶	3.26	3.21	4.75	4.54	5.60	—	—	—
含DBP的丁腈橡胶	7.80	12.12	14.27	14.30	15.03	—	—	—
含Plastikator FH的丁腈橡胶	8.84	9.68	13.23	13.16	14.18	—	—	—
乙丙橡胶	5.26	6.41	10.27	10.26	11.12	13.00	12.39	13.25
充油乙丙橡胶	2.36	3.83	4.29	4.29	4.85	5.24	5.33	5.61

注：天然橡胶、丁苯胶橡和充油丁苯橡胶为100%的定伸应力，其余为200%的定伸应力。

表 3-8-7 空气置换率对各种橡胶拉伸强度的影响

橡胶	拉伸强度，MPa							
	原始值	100℃×168h老化				125℃×168h老化		
		普通老化箱	空气置换率，次/h			空气置换率，次/h		
			3	6.5	10	3	6.5	10
天然橡胶	16.55	11.64	10.72	10.00	10.10	3.20	3.08	4.05
丁苯橡胶	17.97	12.93	13.06	15.05	13.49	3.95	3.91	6.69
充油丁苯橡胶	13.26	10.98	11.29	11.46	11.39	7.89	8.54	8.53
含DBP的丁腈橡胶	16.80	19.56	17.75	17.74	18.16	14.20	14.51	14.73
含Plastikator FH的丁腈橡胶	18.48	19.80	17.85	18.71	19.42	14.69	14.23	14.13
乙丙橡胶	13.55	13.00	10.74	11.41	12.16	13.09	13.59	13.84
充油乙丙橡胶	18.37	14.60	12.32	13.51	14.85	11.24	11.73	12.14

（3）试样数量　试验时，老化箱内所装试样数量过多时，会影响空气与试样各个表面的接触，影响箱内空气的流动，导致温度分布不均匀，妨碍排除挥发物和增加配合剂的迁移因素，从而影响老化试验结果。因此，如表3-8-10所示，各国标准中都对试样数量和距离作了严格的规定。

（4）测厚度　通过测定哑铃状试样老化前后的厚度变化证实[82]，天然橡胶试样无厚度变化，乙丙橡胶试样在老化后厚度减少（见表3-8-11）。这时若用老化后的厚度计算定伸应力、拉伸强度以及它们的百分变化率，所得数值都偏高，结果掩盖了老化的严重程度，给人造成橡胶试样耐老化性能好的错觉。试样老化前的厚度是一个恒定值，用来计算老化前后的强度及其变化率比较合适，不会发生上述不良后果。

（5）盖标线　通过10天的热空气老化试验表明[92]，用红色印油在老化前盖标线和在老化后盖标线的天然橡胶和乙丙橡胶的试验结果是不相同的（见表3-8-12）。老化前盖标线的试样易在标线处断裂，特别是在较高的试验温度下，老化前盖标线的试样百分之百地提前在标线处断裂，拉伸强度和扯断伸长率明显减少。因此，为了避免印油对热老化试验结果的

表 3-8-8 空气置换率对各种橡胶扯断伸长率的影响

橡胶	扯断伸长率，%							
	原始值	100℃×168h老化				125℃×168h老化		
		普通老化箱	空气置换率，次/h			空气置换率，次/h		
			3	6.5	10	3	6.5	10
天然橡胶	370	220	220	190	170	60	50	70
丁苯橡胶	450	160	160	220	150	低得无法测定		
充油丁苯橡胶	450	240	240	240	220	30	20	30
含DBP的丁腈橡胶	420	245	260	250	260	60	50	60
含Plastikator FH的丁腈橡胶	600	340	340	350	340	70	60	70
乙丙橡胶	640	290	240	230	240	220	23[illegible]	200
充油乙丙橡胶	740	480	450	460	490	390	350	370

表 3-8-9 空气置换率对各种橡胶硬度的影响

橡胶	国际橡胶硬度的变化							
	原始值	100℃×168h老化				125℃×168h老化		
		普通老化箱	空气置换率，次/h			空气置换率，次/h		
			3	6.5	10	3	6.5	10
天然橡胶	69	+10	+8	+7.7	+9.7	+3	+2	+4
丁苯橡胶	71	+3	+2	+[illegible]	+4	+11	+10	+12
充油丁苯橡胶	63	+3	+4	+3	+5	+8	+3	+7
含DBP的丁腈橡胶	69	+12	+7	+8	+9	+10	+12	+12
含Plastikator FH的丁腈橡胶	69	+8	+4	+5	+6	+10	+9	+11
乙丙橡胶	76	+4	+4	+3	+4	+[illegible]	+4	+4
充油乙丙橡胶	60	+6	+5	+9	+6	+5	+5	+3

注：硬度的原始值为中值。

表 3-8-10 各国标准中规定的试样数量和距离

标准	GB3512—1983	ISO188—1982	BS903Part A19—1975	NF T46—004—1962	DIN 53508—1977	ГОСТ 9.024—74	JIS K 6301—1975	CNS 3556—73①	ASTM D 573—1981
试样数量	—	不大于试样室容积的10%	—	不大于试样室容积的10%	不大于试样室容积的10%	不大于试样室容积的10%	在试样室的每10ml容积中试样不多于1 g	在试样室每10ml容积空间内试样不超过1 g	—
试样之间的距离	不小于5 mm	不小于10 mm	不小于10 mm	10mm	不小于10 mm	不小于5 mm	不互相接触	不互相接触	不互相接触
试样与箱壁的距离	不小于70 mm	不小于50 mm	不小于50 mm	10mm	不小于50 mm	不小于5 mm	不互相接触	不互相接触	不互相接触

① CNS3556—73为台湾标准。

影响，应遵照标准中的规定在老化后盖标线。

（6）配合剂的迁移　在热空气老化试验中，配合剂的迁移对试验结果有很大的影响。游离硫含量高的硫化橡胶和游离硫含量低的硫化橡胶一起老化时，前者将削弱后者的耐老化性能。用二硫化四甲基秋兰姆（[illegible]）无硫硫化橡胶的耐老化性能因有含游离硫的硫化橡胶

的存在而降低。防老剂含量高的硫化橡胶的存在能改善相对缺乏耐热老化性能的硫化橡胶的老化。例如，普通配合的天然橡胶胎面胶料与用促进剂TMTD硫化的丁腈橡胶胶料一起老化时，由于促进剂TMTD迁移的影响，前者的强伸性能比单独老化时低得多[83]，见表8-3-13。

表 3-8-11 乙丙橡胶试样热老化前后的厚度变化

老化时间 d	120℃老化试样的平均厚度，mm			150℃老化试样的平均厚度，mm		
	老化前	老化后	变化	老化前	老化后	变化
1	2.15	2.12	−0.03	2.12	2.09	−0.03
2	2.14	2.11	−0.03	2.15	2.12	−0.03
4	2.16	2.12	−0.04	2.11	2.08	−0.03
7	2.14	2.11	−0.03	2.11	2.07	−0.04
10	2.15	2.14	−0.01	2.16	2.11	−0.05

表 3-8-12 老化前后盖标线的影响

胶种	试验温度 ℃	盖标线的时间	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	标线处断裂试样的百分数① %
天然橡胶	70	老化前	24.61	422	20
		老化后	24.22	396	0
	100	老化前	5.20	74	100
		老化后	6.47	100	40
乙丙橡胶	120	老化前	17.46	208	0
		老化后	17.95	220	0
	150	老化前	5.20	40	100
		老化后	9.41	70	0

① 每组都采用5个哑铃状试样，全部在标线处断裂时为100%。

表 3-8-13 天然橡胶胎面胶料的老化

老化时间 h	老化温度 ℃	与丁腈橡胶胶料一起老化的数据		天然橡胶胎面胶料单独老化时的数据		
		拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %	300%定伸应力 MPa	拉伸强度 MPa	扯断伸长率 %
1024	70	7.6	252	11.3	13.4	371
128	100	3.6	115	—	6.1	156
24	125	2.2	70	—	2.5	81
4	150	4.8	343	4.3	6.0	370

用含与不含防老剂的天然橡胶硫化胶在70℃的老化箱中老化4周和8周得到了图3-8-6～图3-8-8所示的拉伸强度保持率[84]。图3-8-6是5种胶料单独老化的结果，其中1号空白胶料最不耐老化。当胶料一起老化时，则象图3-8-7和图3-8-8那样，防老剂显示出不同程度的迁移影响。因此，为了得到准确而可靠的试验结果，应按照标准中的建议，尽可能避免不同配

图 3-8-6 含与不含防老剂胶料的单独老化

1—空白胶料；2—含1份防老剂Styphen I；3—含1份防老剂4010；4—含1份防老剂PBN；5—含1份防老剂Agerite White

图 3-8-7 不同胶料在一台老化箱中一起进行的老化

1—空白胶料；2—含1份防老剂Styphen I；3—含1份防老剂4010

方的试样在一起进行老化试验。高硫配合、低硫配合、有无防老剂以及含氯、氟等挥发物而有互相干扰的试样必须分开进行试验。

另外，在试管老化试验装置和新旧老化箱中老化时所得的结果也会不相同，见表3-8-14[63]。新老化箱和试管老化试验装置的试验结果非常接近，但旧老化箱的试验结果要低得多。这是因为旧老化箱内历次试验遗留有相对稳定的过氧化物和各种硫黄化合物所致。

图 3-8-8 空白胶料与含防老剂胶料一起进行的老化

1—空白胶料；2—含1份防老剂Styphen I；3—含1份防老剂4010；4—含1份防老剂PBN；5—含1份防老剂Agerite White

二、隔室型和试管型老化试验

在用上述普通老化箱进行的热空气老化试验中，为了保持均匀的试验温度和给定的其它试验条件，最好设置导向板，使试样室中有一定的气流通过，以防止产生局部过热和死点。但是，试样室的温度往往不均匀，通过试样表面的空气量不均衡，不同配方的试样，特别是高硫配合和低硫配合的试样，含与不含防老剂的试样，在一起老化时，会因配合剂迁移而引起污染，所有这些最后都将导致试验结果发生偏差。为了解决这个问题，人们提出了隔室型和试管型老化试验方法。

为了提供参考和选择应用，现将国外标准化隔室型和试管型老化试验方法概要摘录于表3-8-15中。其中隔室型老化试验是将几组试样分别放在加热浴加热的各个单独的管状小室中进行的。预热到试验温度的空气从室的底部进入，从室的顶部排出，并规定有一定的空气置换率或风速。试管型老化试验是将试样放在由加热浴加热的玻璃试管中进行的。试管中的空气通过安装在管塞上的两根细玻璃管借助重力对流进行置换，没有具体规定空气置换率和风速的大小。

表 3-8-14 70℃试管老化试验装置和新旧老化箱试验之间的比较

试验装置 \ 物理机械性能		300%定伸应力，MPa	保持率 %	拉伸强度 MPa	保持率 %	扯断伸长率 %	保持率 %
胶 料 A							
原始值		15.5		27.3		480	
1000 h	试管老化试验装置	13.7	88.4	20.0	73.3	420	87.4
	新老化箱	13.2	85.2	19.2	70.3	425	88.5
	旧老化箱	12.2	78.7	16.5	60.4	395	82.3
胶 料 B							
原始值		16.8		30.0		495	
1000 h	试管老化试验装置	—		9.7	32.3	230	46.5
	新老化箱	—		9.3	31.0	220	44.4
	旧老化箱	—		7.0	23.3	195	39.4
胶 料 C							
原始值		13.9		26.0		470	
1000 h	试管老化试验装置	15.9	114.4	22.2	85.4	390	82.8
	新老化箱	16.1	115.8	21.8	83.8	387	82.3
	旧老化箱	17.4	125.2	19.8	76.2	335	71.1

以上所述的热老化箱型、隔室型和试管型老化试验都是在常压下进行的，适用于比较接近于自然老化的不太严酷的条件下评价硫化橡胶的老化性能，对在高压下使用的橡胶来说，则宜采用高压氧和高压空气老化试验。

三、高压氧和高压空气热老化试验

橡胶和橡胶制品必须具备抵抗物理性能因氧和热的作用而随时间变差的能力。为此，高压氧热老化试验和高压空气热老化试验提供了一个良好的测试手段，适用于在某些规定的条件下评价橡胶在高压下使用的性能和在试验室比较的基础上评价橡胶配方。这两种试验主要是使橡胶试样置于一个高压罐（俗称氧弹或空气弹）中，在高温下经受高压氧或高压空气作用的老化过程，其方法概要列于表3-8-16中。温度和氧的浓度改变时，老化过程中交联和断链反应的相对比例发生变化，物理特性也发生不同的变化。因此，用温度和氧浓度不同的试验方法所得的试验结果不能直接相关。J. R. Shelton等[85]研究氧压力对丁苯橡胶氧化影响的结果表明，氧压力增大时，则加速氧化老化。A. M. Neal等[86]根据氧压力在0.105～2.171 MPa之间的变化对橡胶高压氧热老化试验结果的影响指出，压力的效应因试验对象而异，老化速度与氧压力不成比例。

表 3-8-16 高压氧和高压空气热老化试验概要

试验方法	高压氧老化试验			高压空气老化试验	
	ISO188—1982	ASTM D572—81	JIS K6301—1976①	ASTM D454—82	JIS K6301—1975①
主要装置	高压罐，恒温器（用不易燃液体作加热介质），安全阀，压力表	高压罐，恒温器（不得用油等易燃液体作加热介质），安全阀，压力表	高压罐，恒温器（用水等安全液体作加热介质），安全阀，压力表	高压罐，恒温器（用蒸汽、空气或液体作加热介质，用油时闪点不小于200℃），安全阀，压力表	高压罐，恒温器（用蒸汽或液体作加热介质），安全阀，压力表
试验介质	氧 气	氧 气	氧 气	空 气	空 气
试验压力	2.1±0.1MPa	2100±100kPa	2.059±0.0687MPa	550±14kPa	0.549±0.0196MPa
试验温度	70±1℃	70±1℃	70±1℃	125±1℃	125±2℃
试验时间	24 h 或其倍数	24、48、72和96h	24、48、72和96h	3、5、8、12、20和30h	4、8、16、24、32和48 h
试 样	视所测性能而定	哑铃片	原则上采用哑铃片	哑铃片	原则上采用哑铃片
试验结果的表示方法②	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A_C=\frac{A-O}{O}\times100$ $A_R=100-A_C$	$P=\frac{A-O}{O}\times100$	$A_C=\frac{A-O}{O}\times100$ $A_R=100-A_C$

① JIS K6301正在修订，但未见修订版，此处有的内容取自日本“ゴム协会志，Vol. 58，No10(1985)”预报的修订补充要点。

② 各公式的符号说明见表3-8-15注②。

第三节 吸氧老化试验

橡胶和其它聚合物的氧化过程是一个自动催化过程。其主要产物氢过氧化物的分解，产生了自由基而开始了自由基链反应。因此反应开始缓慢，而当产生的氢过氧化物引起引发作用时，反应速度不断增加直到最大值，然后当聚合物被深度氧化而变性时，氧化速度缓慢下来。氧化过程中氧的消耗（氧的吸收）程度是时间的函数，呈现出自动催化反应的“S”型曲线特征。

据此，人们建立了吸氧老化试验方法，制造了相应的吸氧仪。

吸氧老化试验是测量试样在密闭吸氧仪器中的吸氧诱导期和吸氧速率的一种试验方法。它被广泛地用于评价低分子烃、各种聚合物材料（如橡胶和塑料等）的热氧老化性质。用于研究橡胶和塑料氧化过程的动力学、氧化反应特征和各种添加剂(包括微量杂质、残余催化剂等）的效应，评价和选择防老剂的类型和最宜用量等[87]。

一、试 验 设 备

吸氧老化试验方法主要有体积法和压力法两种[88~90]，这两种方法又分静态法和动态法，由于动态法装置复杂，操作较难掌握，故现在多数不用，下面介绍的是常用的吸氧方法的装置。

（一）静态体积法

这是在密封系统中，氧压恒定和氧气处于非循环状态下，测定试样在氧化过程中吸收氧气的体积的装置，参见图3-8-9。

试验时先将恒温浴加热到试验所需温度，然后把试样放入反应管内抽真空、充氧，如是反复三次，充完最后一次氧即开始计算老化时间。

图 3-8-9 静态体积法氧吸收装置

1—电热丝；2—加热炉；
3—试样；4—反应管；
5—压力平衡管；6—导电温度计；
7—精密温度计；8—自动记录仪
9—磨砂接口；10—活塞（抽真空和充氧等）；
11—镀金浮石管；12—压力控制器；
13—压力水平球；14—套管；
15—量气管；16—真空压力计

反应管与压力控制器、量气管相连，量气管又与压力水平球相连。氧化反应开始时，反应管内的试样也开始吸氧，试样所消耗的氧的体积由与量气管相连的压力水平球位置变动来补偿，所变动的毫升数即为吸收的氧量。

通过老化过程而作的反应等温线，可以用来评价聚合物的老化性能、稳定剂的效率和氧化机理。

（二）静态压力法

这是使反应系统体积不变而氧气处于非循环状态下，测定氧化过程中氧压改变的方法，图3-8-10是此类装置的一种，这是化工部北京化工研究院曾试制过的模型示意图。

本装置测量压力表采用较特殊的形式，压力表水银柱高度变化集中于AB段，AB段内的铂金丝的电阻值随AB段内水银柱高度变化而变化，把AB两端接在自动记录仪上，即可将氧压变化自动记录下来。

此法主要缺点是过程氧压改变会影响氧化速率。

（三）氧吸收装置的改进

1. 氧压调节系统的改进[91]

用空气压缩机、氧气泡、齿轮和多圈电位器这一系列传动装置和水银开关，来代替静压体积法氧吸收装置上的氧压补偿装置（即量气管、压力水平球以及装在里面的水银），以维持氧压平衡和记录所消耗的氧量。优点是除去大量水银，净化工作环境；缺点是传动装置十

分等重。

图 3-8-10 静态压力法氧吸收装置

1—反应管；2—填充管；
3—镀金浮石管；4—测压表；
5—温度计；6—加热炉；
7—电炉丝；8—加热炉升降器；
9—自动记录仪；10—压力表；
11—活塞

2. 供氧系统的改进[92~93]

用电解法产生氧代替传统的供氧方法，保证了氧气的纯净程度。

3. 测量系统的改进[92]

由于用电解法产生氧气，因而可以通过电解电流的消耗来换算吸氧量，避免使用装有大量水银的读数管和水平球。

4. 吸氧仪向多用途、多功能方向的改进[93]

（1）日本的吸氧仪读数管有0～25ml和0～50ml两段，这两段切换使微吸氧装置和普通吸氧装置联合起来，日本的吸氧仪还有氧气贮槽，这样即使样品吸氧量很大，实验仍可进行。

（2）在吸氧仪上装上紫外线灯和氙灯，还可以进行光吸氧试验[94]。

二、试 验 方 法

（一）试样的净化处理[95]

本试验对试样要求比较严格，要求性质均匀，有代表性。因此，必须使试样制备条件、加工质量和厚度尽可能一致。

1. 生胶的净化处理

可以使用抽提法和重沉淀法。抽提法可以除去防老剂和其它有机杂质。重沉淀法可以使胶中小分子和一些无机杂质去掉，上述两法可以只用一种或两种一起用。这两个处理方法比较麻烦，稍有不慎，容易使试样变质，因此有下列情况时可以不处理：该聚合过程代表正常生产工艺所取的试样；在聚合后期，在加入防老剂前取的空白试样。

2. 硫化胶的净化处理

主要采用抽提法。

（二）制样

1. 溶剂挥发制膜法

将生胶溶解到2～3%苯（或其它溶剂）溶液中，用移液管浇注在水平的玻璃载片上，待溶剂挥发后，就剩下一层极薄的胶膜附在玻璃片上，此时试样片即制成。胶膜厚度、重量与浇注时的溶液毫升数成正比（当胶溶液浓度一定时）。

2. 生胶冷压法

将生胶放入模型中加温加压，经过一定时间取出后，连模型一起在真空装置中于一定温度下“退火”几小时即成，但这个方法制不出很薄的片，操作又很麻烦，故一般不采用。

3. 硫化胶制样法

在硫化温度下，在平板硫化机上压片即得，一般厚度可以小于或等于0.3 mm。

4. 试样的保存

（1）不管生胶或者硫化胶，不同配方的试样不能混放在同一器皿内。

（2）相同配方的生胶试样，放在茶色的玻璃真空干燥器内。同一批试验的样品，抽真空的次数、时间长短都要一致，然后充氮保存在阴凉的地方。

（3）硫化胶片用黑色薄膜包好，放在阴凉处。

（三）试验条件

橡胶氧化时，氧是破坏因素，热是活化因素，需严格加以控制。

1. 氧分压[96~98]

氧分压的高低标志氧浓度的大小。

氧吸收试验的总压力是1.0133×10^5Pa，它可以全部是氧气的压力，也可以是只有0.9999×10^5Pa的氧压（甚至更低）。剩余压力可由氮气补足或者是真空。在系统中的氧压称为氧分压，氧分压大小可以在充氧中加以调节。

氧分压的高低会影响氧在橡胶中的扩散和溶解。

在一定温度下氧分压增高，氧化速率加快，反之亦然。参见图3-8-11。

在反应总压力是一个大气压（相当于1.0133×10^5Pa）的条件下，相差0.01332×10^5Pa的氧压对氧化速率影响不大，因此一般采用0.9999×10^5Pa的氧分压，使系统里有微小的负压，对仪器的密封更有保证。

2. 温度[89~99]

温度使橡胶氧化过程加速，温度越高氧化越快，如图3-8-12所示。

不同的橡胶有不同的氧化温度，天然橡胶和异戊橡胶100℃为宜，有时也可高达120℃，合成橡胶一般100～150℃左右，乙丙橡胶可以高达170℃左右，某些特种橡胶则可以承受更高的温度。

图 3-8-11 含2%防老剂D的天然橡胶炭黑胶料在四种氧分压下的吸氧曲线
(90℃；反应系统总压力为1.0133×10^5Pa)
1—1.0133×10^5Pa；2—0.4357×10^5Pa；3—0.2128×10^5Pa；4—0.1317×10^5Pa

图 3-8-12 不同温度下天然橡胶的吸氧曲线（氧分压为0.9999×10^5Pa）
1—100℃；2—90℃；3—80℃；4—70℃；5—60℃

3．试验程序

（1）按规定制好试样。

（2）清洗和干燥反应管。

（3）吸氧仪加热炉按要求的试验温度升温。

（4）当加热炉温度达到要求时，将装有试样的反应管放入加热炉中。

（5）将反应管接口接到支架上，然后抽真空充氧，反复三次，当最后充完氧时关好活塞，即开始计算氧化时间。

（6）反应管充氧后，经过40分钟加热，调整记录仪基线，即关闭反应管与压力平衡管的活塞，此时记录仪开始记录。

（7）机械传动装置或水平球补偿器（借助可逆马达）也开始工作。

（8）反应完毕时，打开反应管与压力平衡管的活塞，关闭记录和其它装置。

（9）从加热炉取出反应管，倾出试样，然后将反应管清洗干净，烘干，准备下次使用。

（10）关闭电源，使加热炉降温。

至此，全部试验完毕。

（四）评价指标

1．氧化诱导期 τ

典型吸氧曲线和氧化速率曲线参见图3-8-13。

氧化诱导期是指老化试验开始至可以测量的而反应深度又不大的时间而言，也可以说从老化试验开始至自动催化氧化开始前的这一段时间（用小时或分钟表示）。诱导期的长短固然与温度、氧分压有关，但也和橡胶本身以及防老剂的效能有关，所以诱导期可以用来衡量防老剂效能和橡胶的热氧稳定性。

2．吸氧速率

吸氧速率是指单位质量的聚合物在单位时间内吸收氧的体积数，以ml/(g·min)表示。

单位质量的聚合物在某一老化时间内吸氧体积数叫做吸氧量，在某一温度下要求出吸氧

速率，先用吸氧量-氧化时间作出反应等温线（见图3-8-13(a)），然后用图解微分法求出吸氧速率（图3-8-13(b)）。

从热空气老化试验有关部分得知，用已知氧化速率可以求出橡胶氧化反应的表观活化能。

如果吸氧装置在加热炉以外的部分，不处于标准的恒温环境中，则要把计算的吸氧量换算成标准状态下的吸氧量。根据气体方程式推导出的换算公式为：

$$V_w=\frac{V_0}{W}=\frac{PVT_0}{P_0TW} \qquad (3\text{-}8\text{-}6)$$

式中 V_w——单位质量的橡胶在标准状态下的吸氧量，ml/g；

P_0——标准状态下的氧气压力（取1.0133×10^5Pa）；

V_0——标准状态下的氧气体积，ml；

T_0——标准状态下的温度，K（老化所定为273K[99~100]）；

P——实验系统的氧分压，Pa；

V——实验时被吸收的氧气体积，ml；

T——实验时记录吸氧体积时的环境温度，K；

W——橡胶试验质量，g。

图 3-8-13 典型吸氧曲线和氧化速率曲线

用表3-8-17的例子说明吸氧量要进行换算才可进行比较，否则误差大（尤其是冬夏两季）。

表 3-8-17 标准状态（0℃，1.0133×10^5Pa）和普通状态下吸氧量比较①

吸氧时间 h	耗氧体积 ml	室温 ℃	氧分压 Pa	标准状态下的吸氧量，ml/g	普通状态下的吸氧量，ml/g
24.0	0.1	18.5	0.9986×10^5	1	1
36.0	0.4	19.0	1.0006×10^5	4	4
42.0	0.6	19.5	1.0006×10^5	6	6
42.7	1.0	19.5	1.0006×10^5	10	11
43.0	2.6	19.5	1.0006×10^5	26	27
43.1	4.8	19.5	1.0006×10^5	46	50
43.2	8.0	19.5	1.0006×10^5	77	84
43.3	9.4	19.5	0.9999×10^5	91	98
43.5	10.4	19.5	1.0006×10^5	100	109
44	12.0	19.5	1.0006×10^5	116	126

① 表中数据采用岳化YH-792（SBS）的吸氧数据（1-7-20），试验温度为130℃。

3．其它

外观、特性粘度、防老剂消耗、过氧化氢物的积累百分数和氧化产物的分析，都可以作为指标。此外，物理机械性能也可以用来评价聚合物的热氧稳定性。

三、影响因素

（一）试样中微量杂质的影响

残留在橡胶中的微量杂质，对其吸氧速率有较大影响。例如乙丙橡胶中残留的催化剂三氯氧钒对乙丙橡胶热氧老化起着催化作用[101]，参见图3-8-14。

（二）试样厚度的影响[102]

如图3-8-15所示，试样厚度不同，氧化速度也不同，而氧化速度又与氧含量、氧扩散和氧的稳态分布有关[103]。

图 3-8-14 不同钒含量的双烯三元乙丙橡胶的吸氧曲线

1—121.3ppm；2—100ppm；3—81.3ppm；4—64.2ppm；5—42.4ppm；6—22.4ppm；

图 3-8-15 100℃下无防老剂天然橡胶硫化胶不同厚度的吸氧曲线

1—0.30～0.48mm；2—1.12mm；3—1.85mm

根据实际经验，硫化胶厚度小于 0.3mm，生胶厚度小于 0.07mm时，可以满足试验要求。

（三）试样用量及氧化挥发物的影响

样品用量越大，氧化时所产生的挥发物越多，当挥发物不能从系统中分离出来时，实际上就可能抵消一部分氧量，从而影响了反应速度和读数的精度。可通过加入吸收剂或减少试样用量来克服，经验证明，如果挥发物生成量不超过原试样质量的2%，对试验影响不大。

（四）试验温度的影响

在恒压下吸氧仪系统内氧气体积随试验温度波动而变化，因此试验温度波动大将影响试验结果的重现性和测量的精确性，所以要求试验温度波动范围≤0.2℃。如此，加温炉、感温元件和保温层要设计得更科学、更可靠，同时缩小仪器外露部分，用填充管减少反应管的热对流等，保证氧化试验温度准确均匀和波动小。

（五）室温的影响

表3-8-17说明室温变化将引起读数变化，所以采取必要措施减少室温影响是对新仪器设计者的要求。

第四节　臭氧老化试验

臭氧，在大气中的含量是很少的，但却是橡胶龟裂的主要因素。臭氧老化试验就是人工模拟或强化大气中的臭氧条件，以研究臭氧对橡胶的作用规律，快速鉴定和评价橡胶抗臭氧

老化性能与抗臭氧剂防护效能的方法。进而选取各种有效的防老措施，以提高橡胶制品的使用寿命。而且臭氧老化试验也为某些橡胶产品出厂质量的检验指标之一。

这个方法已有国际标准ISO1431[104]，我国已制定出“静态拉伸试验”部分的标准，美苏等国均已制定有相应的国家标准[105~111]。各国标准都有其特点，但都逐渐靠拢并采用国际标准。下面将着重介绍ISO国际标准。

一、试验装置

人工加速臭氧老化试验装置——臭氧老化试验箱，国内外都有型式不尽相同的定型设备，如国产XLB型、日本的OMS-LVCR和OMS-IVCR系列、UVC型等、英国的PC-C5型（可配OZTC-1浓度控制仪）和联邦德国的VOK型……。其结构主要由老化试验工作室、臭氧发生器系统和臭氧浓度检测控制记录装置等三大部分所组成。ISO的试验装置如图3-8-16，国产XLB通用型试验箱的结构图如图3-8-17。

图 3-8-16 臭氧老化试验装置示意图[104]

1—臭氧发生器；2—热交换器；3—臭氧老化箱；4—温度计；5—吸收瓶；6—压力计；7—流量计；8—取臭氧孔；9—净化塔；10—流量计；11—调节器；12—泵

图 3-8-17 XLB型臭氧老化试验箱结构图

1—试验室与试样架；2—试样架回转机构；3—试样拉伸机构；4—臭氧分解炉；5—配电控制系统；6—臭氧发生器；7—鼓风机与气路系统

臭氧老化试验装置简述如下。

（一）试验箱

试验箱是密闭的、无光照的箱子。箱门上开设一个观察试样表面的窗口。试验温度误差控制在±2℃之内。

试验室内壁、夹具、导管和结构材料等应以不易分解臭氧的材料（如铝）来制造。有些

合金铝，其表面易受臭氧作用而腐蚀粉化，故须经选试而定，也可用不锈钢材料或于其表面涂上一层透明防腐蚀涂料。

试样夹具和框架装配在旋转运动或往复运动的机械装置上，此机械装置以恒速的马达来驱动。进行动态拉伸试验时，带动往复运动的偏心轮是用一个频率为 0.5±0.025Hz 的恒速马达来驱动。必要时，安装定时装置，作间断性的动态试验。

（二）臭氧发生装置系统

臭氧发生装置系统，主要包括臭氧发生器、气流控制系统、空气净化装置和热交换器

表 3-8-18 臭氧老化试验装

标准	ISO —1431/1—1980 —1431/2—1982	ASTM D1149—81 D3395—82
试验室容积	试验箱尺寸应满足臭氧化空气流速的要求	D1149—81 最小0.11～0.14m³ D3395—82 0.16m³
臭氧发生器	1.紫外线灯；2.高压无声放电管	紫外线灯
评价指标	龟裂时间；临界变形；龟裂程度	龟裂时间；龟裂等级
试样	宽度不小于10mm；厚2±0.2mm的长条试样。未拉伸时，两夹具间的长度大于40mm	D1149 A型(25×150mm)长条；B型(25×95mm)长条；C型($A\times B\times C$=25×6×125mm)楔型试样，三者厚度均为1.9～2.5mm。允许其它类型试样 D3395 A法动态曲挠用100×10mm长条试样；B法弯曲用100×50×3mm长条试样 D1171—68 长250mm的等腰三角形胶条，底长C=19.1，高B=12.7mm
臭氧浓度	50±5pphm 按使用条件和要求，可选用25±5、100±10或200±20pphm	标准试验臭氧分压50mPa，按不同试验和目的，可选用25、50、100和200mPa±10%
试验温度	40±2℃ 亦可选用30±2℃或23±2℃	标准试验温度40±1℃，按情况可选其它试验温度
湿度	在试验温度下，不大于65%，潮湿气候使用的制品，应用80～90%	无规定
静态伸长率	5±1、10±1、15±2、20±2、30±2、40±2、50±2、60±2、80±2%，任选其中之一种或几种，仅采用一种伸长时应是20%	D1149—81，A型长条伸长20%，B型卷曲成环状伸长0～25%之间，C型选拉伸10、15、20%之一。 D1171，绕在外径50.8mm的心轴上成环形
动态伸长率	5±1、10±1、15±2、20±2、25±2、30±2%，任选其中之一种或几种	D3395—82 A法0～25±3%
动态频率	0.5±0.025Hz	D3395 A法0.5Hz (30cpm)。B法二组角频率分别为0.6和1.04Hz
试样停放时间	硫化后至少应停放16h，对非产品最长停放1个月，产品最长3个月	
拉伸后停放时间	23±2℃的无臭氧暗室中放置48～96h，亦可采用其它适宜温度	在23±2℃暗室内放置24h，D1171三角形试样装机后静置70～72h
臭氧化空气流量流速	不小于8mm/s，最宜12～16mm/s，速率变化范围±10%	3/4Vol.min

① 与ISO基本相同，仅列出不同点。

② 笔者认为，停放目的是进行物理松驰，故亦可采用高于23℃的其它适宜温度。

等。臭氧发生器可以采用紫外线灯或者高压无声放电管。当使用无声放电管时，为了避免影响臭氧老化速度的氮氧化合物的生成，须使用氧气。臭氧发生器的温度应保持在±2℃之内。用于产生臭氧或稀释用的空气，首先须进行净化。臭氧化空气经热交换器后才输入臭氧箱中，并调节到试验所需的温度和相对湿度。

（三）臭氧浓度测定和控制装置

臭氧浓度测定和控制装置，可用自动化方法。但也不一定采用。测定方法可用化学分析法，须配备臭氧吸收瓶、化学滴定仪器等装置；电化学分析法，如配备具有喷雾器吸收装置

四、条件与评价指标

ГОСТ9·026—74	JIS K6301—75	DIN53509—T01—82①	BS903:PartA43:1982、NFT46—019—1980、NF T46—039—1980	GB7762—87
变形试样总表面积与试验箱容积之比不应大于1:10	0.1m³以上	每1cm²试样表面积至少要10cm³的自由容积	以下与ISO基本相同，略	不小于0.1m³
未具体说明，但实是高压放电管	紫外线灯			1.紫外线灯；2.无声放电管
龟裂时间τ_u；断裂时间τ_p；拉伸强度老化系数K_0；出现龟裂的最大臭氧浓度C_{max}	龟裂时间；龟裂状态			龟裂时间；龟裂等级；断裂时间；老化性能变化率
用于τ_u：120×10×2mm； 用于τ_p：120×10×0.5mm； 测K_0值，从宽10～25mm，厚1或2mm胶片中裁取哑铃试片、允许用其它试样或从制品中裁取	60×10×2mm长条试样，也可用哑铃片1号	还有圆型试样		70～100×10×2mm 70～100×10×0.5～1.0mm或70～100×5×0.5～1.0mm GB528—82规定的哑铃型试片
25±5、50±5、200±20pphm	50±5pphm，亦可选用制品使用条件下的浓度			一般采用50pphm。还可选用25±5、100±10、200±20、500±50或1000±100pphm
对寒温带区：30±2℃ 对湿、干热带区：50±2℃	40±2℃			40±2℃。亦可按须选用其它试验温度，但不应高于60℃
不大于25%		55±10%		一般不超过65%
10、20、40、50%任选其中之一。允许采用制品使用条件下的静变形	标准试验伸长20%。亦可用5、10、30、50%，亦可按制品使用条件取选其它伸长			与ISO1431/1相同
初始伸长10%，振幅30%，允许采用其它				
0.1Hz或0.5Hz（即10或30次/min）				
硫化后要停放16h，放置时间最长1个月				按GB2941—82规定
若30±2℃下老化，于23±2℃空气中放置72±1h；若50℃老化，于50±2℃空气中放24±0.5h	室温暗箱中放20～24h			23±2℃的无臭氧暗室中静置24～48h②
箱内置换率0.5～1.0Vol./min	3/4Vol./min			与ISO标准基本相同

的电化学测定装置；还有配备电化学法或光化学法或紫外线吸收法测定、自动控制和记录臭氧浓度的装置。用紫外光源或碘化钾液电流的变化，可以通过调节臭氧发生器的电压大小、气体流速、屏蔽紫外灯管的长度和灯数来控制；而使用高压放电管时，用调节发生器上的电压、电极尺寸或管数、氧气流速以及稀释臭氧化空气等方法来实现臭氧浓度的调节。

国产 XLB 型臭氧箱结构，在上述图3-8-17中已有部分标注，不足之处是臭氧发生器仅采用高压无声放电管，由于电压变化、放电性能等影响，臭氧浓度变化很大且难以控制，尤其是使用低浓度条件时，更无法调节。同时，高压放电会因空气中的氮而产生氮氧化合物，影响臭氧老化速度，因而须使用纯氧[104]。故低浓度臭氧以采用紫外线灯产生为佳，因为，一方面橡胶制品在实际使用环境下，臭氧浓度不高，用紫外线灯完全能满足老化试验和符合 ISO 及各国标准的要求，无须造价甚高的、体积庞大的高压放电装置；另一方面，正如高空大气层中的臭氧一样，在太阳光紫外线作用下，臭氧的形成和分解构成了臭氧的动态平衡，在人工臭氧老化试验箱中，也有此类似规律，只要固定相应于试验浓度的电压电流，浓度波动甚小，而且重复性甚佳，每天测定二、三次即可，不必采用复杂的自动控制装置，便于工业产品检验和推广臭氧老化试验方法的应用，这就是 XLB 型臭氧老化箱最大的不足之处，必须加以改进。

其它国家标准对试验装置的要求，参阅表3-8-18。

二、试 验 方 法

将静态或动态拉伸应变的橡胶试样，置于一定臭氧浓度和一定温度、湿度的老化箱中暴露，观察试样表面或性能的变化，以评价橡胶的耐臭氧老化性能。ISO 标准和各国标准参阅表3-8-18。

（一）试样

试样的形状、规格，主要是按评价指标或最能反映臭氧龟裂的特性来确定的。臭氧老化主要是观察试样表面龟裂状态，故多采用长条矩形试样。在国家标准 GB7762—87 中，规定试样规格为厚度1±0.1mm或2±0.2mm，宽度5或10mm。对于断裂试验，为了缩短试验时间，可采用厚度为0.5±0.05～0.1mm，宽5mm的长条试样。长度均可为 70～100mm。拉伸前夹具间的有效长度不少于40mm。而ISO则规定宽度大于 10mm、厚 2±0.2mm的长条试样。

每种试验条件，所用试样不应少于 3 个。

以拉伸强度为评价指标的试样，采用国家标准GB528—82规定的哑铃型试片。

对试样规格及表面的要求，参阅“影响因素讨论”部分的内容。

（二）评价指标

评价耐臭氧老化性能的指标甚多，可分为直接的和间接的，而主要是着重于表征臭氧龟裂特性的外观变化，如龟裂时间、断裂时间、龟裂等级，临界变形等，同时也采用物理机械性能的变化等间接法评价指标。

ISO标准规定用 7 倍放大镜观察试样表面有无龟裂、裂纹出现时间，判断临界变形。

我国的标准也采用龟裂出现时间、断裂时间、强伸性能或龟裂程度等指标。裂纹等级的表示方法参照GB3511—83附录B的规定，即 0 级——没有裂纹；1 级——轻微裂纹；2 级——显著裂纹；3 级——严重裂纹；4 级——临断裂纹。也可用强伸性能的老化变化率来划分。

（三）试验条件

各国标准中的试验条件列于表3-8-18中。

1. 臭氧浓度

试验浓度的选取，原则上是根据橡胶制品使用的环境条件和耐老化程度来确定的。由于橡胶的臭氧老化是随臭氧浓度增大而加快，为了加速试验，在不改变老化规律的情况下，适当选取较高的浓度，尤其是耐臭氧作用的橡胶。

各国标准中规定的标准试验浓度大多为50±5pphm。❶ ISO标准中指出，对已知在低臭氧浓度环境条件下使用的橡胶，只要求在较低臭氧浓度下进行试验时，建议用25±5pphm。若试验的聚合物是耐臭氧的，则建议用100±10或200±20pphm。ASTM 中的臭氧浓度改用臭氧分压（mPa）表示❷[304]。

根据各种橡胶的耐臭氧老化性能可分为三类：①不耐臭氧老化的橡胶，如天然橡胶、异戊橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶等；②中等耐臭氧老化的橡胶，如氯丁橡胶、丁基橡胶等；③耐臭氧老化的橡胶，如乙丙橡胶、氯磺化聚乙烯、氯乙醇、聚氨酯、硅橡胶和氟橡胶等。可按情况选取适当的试验浓度。许多工业产品均以50pphm 作为鉴定产品质量的标准臭氧浓度，按不同产品的要求，老化一定的时间，在此时间内以不龟裂为合格。

如有必要进行臭氧老化动力学的研究，可选取几种浓度条件进行试验，考察对橡胶的作用规律（参阅图3-8-18）。

2. 变形

橡胶制品在使用条件下不免要经受应力的作用而发生变形，而且也只能在变形条件下才能发生臭氧龟裂。通常进行耐臭氧性能对比试验时，选择一种，必要时选取几种变形条件。

对于静态拉伸变形，ISO规定有：5±1、10±1、15±2、20±2、30±2、40±2、50±2、60±2、80±2%，选取其中之一种或几种进行试验。

对不耐臭氧老化的橡胶，常用10～20%的伸长，原因是一方面比较符合一般橡胶制品实际使用时的条件，另一方面橡胶裂纹较深较大，而数量则较少，观测龟裂和龟裂增长速度较为方便和准确，但出现龟裂的时间长一些。至于较耐臭氧作用的橡胶，可适当采取较大的变形。同时还可选取几种变形条件进行试验，研究各种硫化橡胶、不同评价指标下的老化规律，如图3-8-19和图3-8-20。

ISO 的C法中，规定不少于四种伸长率，在2～96小时的间隔时间内，检查每种伸长率的龟裂情况，判断出临界变形。

图 3-8-18 丁腈橡胶出裂时间，断裂时间和老化系数降至某一值时的老化时间τ(h)与臭氧浓度[O_3]（pphm）的关系

1—断裂；2—出裂；3—拉伸强度老化系数(0.7)

---

❶ 1pphm=0.01ppm=1.01mPa=$1\times10^{-8}\frac{\text{ml或L臭氧}}{\text{ml或L空气}}$=$1\times10^{-8}$%（体积）≈$1.657\times10^{-8}$%（质量）≈$214\times10^{-10}$g/L≈$214\times10^{-7}$g/ml≈$1\times10^{-4}$cm/km。

❷ 当试样曝露于以pphm（体积比）表示的恒定浓度的臭氧中时，发现不同的大气压力会影响臭氧龟裂。故可考虑用臭氧分压表示浓度。详细说明见ISO1431第三部分（现还未正式公布）。

对于动态变形，动态变形频率要求以不使试样发生疲劳龟裂现象为原则。ISO 标准中规定动态频率为0.5±0.025Hz，伸长率在0～10%之间循环。若有另外规定，也可从最大伸长

图 3-8-19 伸长率对龟裂速度的影响

1—氯丁橡胶；2—氯丁橡胶+天然橡胶；3—天然橡胶；4—丁腈橡胶

试验条件均为：$[O_3]=50ppbm$，$t=20℃$

图 3-8-20 伸长率对断裂的影响

1—丁腈橡胶，$[O_3]=200ppbm$，$t=40℃$；

2—天然橡胶，$[O_3]=1000ppbm$，$t=40℃$；

3—天然胶乳片，$[O_3]=1000ppbm$，$t=40℃$

率5±1、10±1、15±2、25±2、30±2%中选用一种或几种进行试验。

这种动态试验还包括有连续动态试验和间歇动静态交变试验。

3. 温度

试验温度根据橡胶使用条件和环境气温而定。

ISO标准中规定最宜温度为40±2℃，按情况也可采用 30±2℃或 23±2℃。苏联对热带气候区是采用50±2℃[107]。

我国最高气温通常在37～44℃[112]，选取40±2℃作为对比试验温度是适当的。据实测，在广州夏季7月份正午晴朗无云无风情况下，黑色橡胶表面温度可达56℃，此时表面附近气温达40℃以上。但试验温度不宜超过60℃，否则，热氧老化将逐渐起主导作用，且会加速臭氧分解，影响试验。

4. 湿度

在ISO标准中规定的试验温度下，臭氧化空气的相对湿度一般不应超过 65%。很高的湿度会影响试验结果，对要在潮湿环境中使用的制品，试验应在相对湿度 80～90%范围内进行。在大气环境中，不同湿度的空气进入40℃的试验箱中后，由于受热的作用，相对湿度明显下降，箱内湿度可维持在50%左右。

5. 臭氧化空气流速流量

臭氧是很不稳定的气体，会自行分解，也易受热作用而分解，与橡胶试样等作用时也会消耗一部分，为了供给、补充新鲜的臭氧和保持规定的试验浓度以及试验浓度、温度的均匀

性，为保证获得良好的试验结果，在老化试验室内应连续不断地通风流速足够大的臭氧化空气。

在ISO中规定臭氧化空气平均流速不少于8mm/s，最宜值在12～15mm/s之间。

6．试样停放时间

试样在投入试验之前和在拉伸之后，都要在规定的温度、湿度条件下经过一定时间的静置处理，停放时间原则上以试样的应力松弛趋于平衡状态时为依据。

在ISO 中规定，试样硫化后到试验时的时间至少16小时。对于非产品试验，硫化后与试验之间的间隔最长 4 个星期。对于产品试验，硫化后与试验之间的间隔不得超过 3 个月。在其它情况下，试验应在用户收到产品后 2 个月内进行。我国国家标准GB2941-82 中规定试样停放的温度为23±2℃，相对湿度为60～70%，在亚热带地区的温度也可以在27±2℃。硫化后与试验之间的时间间隔的规定，与ISO标准完全相同。

对于试样拉伸后的停放时间，在我国标准中规定，应在标准温度下，在无臭氧的暗室中，并在无气流的条件下放置24～48小时。ISO则规定在标准温度、无臭氧的暗室中停放 48 至96小时。也可采用其它适宜的温度。

7．拉伸试样恒温时间

按规定已被拉伸的试样移入臭氧试验箱中，而臭氧未通入之前，试样在箱中恒温 15 分钟，使试样达到试验要求的温度。

（四）试验方法与步骤

1．静态拉伸变形试验

在ISO中有三种方法，可选择其中之一进行。A法——试样拉伸20%，臭氧老化 72小时后检查并记录试验龟裂情况。B法——试样在一种（如果仅采用一种伸长时就应是20%）或几种伸长率下，臭氧老化 2 、 4 、 8 、16、24、48、72和96小时后或适当的时间间隔后，检查并记录各伸长试样至龟裂开始出现为止。C法——试样在四种以上的伸长率下，按B法老化时间老化后，检查并记录每种伸长试样至开始龟裂时为止，即可判断出临界变形值。

2．动态拉伸变形试验

在ISO中分为连续动态老化试验和间歇性动静态交变老化试验。在连续动态老化试验中又规定有两种方法，可选其中之一进行试验。A法——试样在频率为 0.5Hz、伸长率从0～10%之间循环，老化72小时后检查试样龟裂情况。B法——试样在频率为0.5Hz，伸长率从 0 至规定的一种（除非另有规定外，应用10%）或几种伸长率之间循环，经老化 2 、 4 、 8 、16、24、48、72和96小时后或适当的时间间隔后，检查每种伸长试样第一条裂纹出现的时间。

间歇动态老化试验，对某些制品而言，比连续动态老化试验更符合使用条件。按试验制定的周期进行动静态交替的程序试验，伸长率除另有规定，一般采用10%。有两种检测方法，可任选其中之一进行评价。

A法——在交替试验至某个特定周期的末尾，检查试样是否龟裂；B法——交替试验后每个周期的末尾，检查试样至龟裂的时间。

试验步骤参阅国家标准的规定。另外，还可从试验箱窗口用肉眼观察试样的龟裂情况。也可进行拍照，以更直观的方法评价试样耐臭氧老化性能的优劣。

（五）试验结果的表示方法

试验结果是根据试验方法和评价指标来表示的。比较直观的是龟裂出现时间、断裂时间

和拉伸强度老化性能变化率以及用照片进行评价。还有用规定试验时间内是否龟裂和临界变形值来表示的。

图 3-8-21 图解测定临界伸长

ISO 中规定有三种试验方法，其结果表示如下。

A法——是否龟裂。如果已经发生龟裂，需要评定龟裂程度，说明龟裂情况（如个别裂纹的出现，单位面积裂纹的数目和10条最大裂纹的平均长度），或拍摄试样龟裂的照片。

B法——出现龟裂时间。

C法——从有无龟裂，求取临界变形值。以拉伸变形的对数与龟裂时间的对数作座标图（不龟裂的最长时间和出现龟裂最早的时间都可用来作图），如图 3-8-21，可帮助估计在试验时间内任意时间的临界变形值。DIN标准中规定，若无其它要求，选最长试验时间（96小时）的临界伸长。

三、影响因素

（一）试样的表面状态

臭氧对橡胶的作用是在橡胶表面进行的，试样表面状况对试验结果的准确性和重现性有很大影响。如果表面有气泡、油污（发生局部溶胀）、机械杂质、配合剂分散不均以及表面有花纹、凹凸不平等，在试样变形时会造成应力分布不均或应力集中而首先在这些缺陷处发生龟裂，引起试验误差。故要求试样表面光滑、干净、无明显的配合剂析出等。为此，要求试片硫化模表面光滑平整。硫化时最好在橡胶表面放上抛光的铝箔（其厚度约为0.1mm），也可用聚酯薄膜，硫化出来后，紧密地粘贴在试片上。试验时才将它剥开，这样就可以得到新鲜表面的试样。

（二）试样规格

臭氧老化主要是观察试样表面龟裂状况，整条试样要求应力分布均匀，不引起局部应力集中，不发生局部龟裂。因此，以采用长条状试样为宜。

试样的宽度和厚度对初始龟裂时间影响不大，但会影响龟裂的大小和数量。试样宽而薄、变形又较大时，尤其是胶乳和含胶率高的软质试样，在试验过程中容易卷曲，在卷曲处龟裂较严重，影响外观检查和试验结果。所以试样要求厚些，一般在1～2mm，宽度10或10mm以上。不同试样规格对臭氧龟裂的影响参阅表3-8-19。若以断裂时间为评价指标，则宜用较薄、较窄的样品，这样，不至于因裂纹多、互相粘连、撕裂而导致应力消除，影响试验结果。

（三）抗臭氧剂的迁移

不同配方的硫化胶试样，在硫化和放置过程中不允许互相接触。因为抗臭氧剂可能会从一种试样表面迁移并进入到相接触的试样中去而影响臭氧老化的结果。解决办法是试样之间放进铝箔或硫化制样时粘贴抛光铝箔。

（四）试样的防护

试样装上夹具并拉伸后，由于应力集中，夹具处易龟裂甚至断裂，试样两侧面及边缘也

表 3-8-19 不同试样规格对臭氧龟裂的影响①

胶 种	宽 度 mm	厚 度 mm	臭氧浓度 pphm	龟裂时间 min	龟裂情况
天然橡胶	10	2.00	50	32	裂纹细
		1.02		32	↓
		0.51		32	裂纹粗
	5	2.00	50	32	裂纹细
		1.02		32	↓
		0.51		32	裂纹粗
丁苯橡胶	10	2.00	50	30	裂纹细
		1.02		30	↓
		0.52		30	裂纹粗
	5	2.00	50	30	裂纹细
		1.02		30	↓
		0.52		30	裂纹粗
丁腈橡胶	10	2.00	50	300	裂纹细
		1.01		300	↓
		0.52		300	裂纹粗
	5	2.00	50	300	裂纹细
		1.01		300	↓
		0.52		300	裂纹粗
氯丁橡胶	10	2.05	100	960	裂纹细
		1.05		960	↓
		0.54		960	裂纹粗
	5	2.05	100	960	裂纹细
		1.05		960	↓
		0.54		960	裂纹粗

① 伸长20%，试验温度40℃。

易龟裂，故须用抗臭氧漆、胶粘剂、胶粘带或其它方法加以防护。

（五）试样颜色影响

白色和浅色试样，不易观察出微小的裂纹，试验误差较大。测试物理机械性能，相对地可减小主观误差或提高可比性。

（六）使用试样问题

若试样在较低的臭氧浓度下不发生龟裂而须进一步在较高浓度下试验时，此试样不宜继续使用，必须使用新试样，否则会得出错误的试验结果，如表3-8-20所示。产生这种现象可能是橡胶表面形成了一层臭氧化膜，阻止了臭氧继续与橡胶发生反应，从而起着物理保护作用，使橡胶不遭破坏。

（七）臭氧浓度

浓度分布情况和变化范围对试验结果均有影响。

（1）浓度分布　因老化试验室结构（一般均为方形）关系，造成室内各处臭氧化空气流通情况不一，即造成浓度分布不均，给试验造成误差。克服办法除了改进结构形式外，主要是采用圆形试样架在同一圆周上转动，使接触臭氧的机会均一，以此消除误差。

（2）浓度变化范围　不耐臭氧老化的橡胶对臭氧浓度变化比较敏感，影响试验结果的重现性。其变化范围一般控制在±10%之内。当然，范围越小，结果重现性越好。而高压放电产生臭氧则难以控制。要达到指定的试验浓度，需要很长的平衡时间，影响了试验条件的一致性，因而也影响到试验结果。

（八）变形

应变对橡胶发生臭氧龟裂起着重大的作用。一般认为，臭氧龟裂是扯破臭氧化膜和臭氧化物重排时橡胶分子链断裂的结果。随着变形增大，龟裂速度加快（如图 3-8-19），裂纹数量增加而且变得细密（如图3-8-22）。微小的龟裂在初期难以发现，尤其是浅色试样更困难，采用较小变形条件容易观察，较为准确，而对试样断裂速度，则会发生或者加快、或者减慢、或者出现所谓“临界变形”的现象（如图3-8-20之3，这与 ISO 中的临界变形的意义不同）。不同的试样会出现不同的变化规律，作对比试验时要加以考虑。

图 3-8-22　伸长率对臭氧龟裂的影响

表 3-8-20　氯丁橡胶新旧试样试验结果比较

试　　样	龟裂时间，min
新　试　样	40
在$[O_3]$=1000pphm下，老化11小时后而未龟裂的试样	480仍未龟裂

试验条件：$[O_3]$=2000pphm，静态伸长10%。

（九）温度

臭氧老化影响因素很多，老化速度不是每升高10℃而增大1倍，而是小得多，甚至有所下降，如表3-8-21。所以，试验温度是个复杂问题，可以得出很不一致的结果。故对制品进行臭氧老化时最好依使用环境而定。一般试样的老化，则按标准温度进行。

表 3-8-21　温度对臭氧龟裂速度的影响①

配　　合	天然炭黑胶					丁腈炭黑胶				
试验温度，℃	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
出裂时间，min	4	5	5	8	25	16	11	8	9	8
断裂时间，min	87	79	222	184		124	94	92	76	
拉伸强度老化系数（老化4h）	0.48		0.64			0.61		0.49		

① 试验条件：$[O_3]$=500pphm，伸长20%。

（十）试样伸长后的停放

试样拉伸后，初始内应力很大，局部应力集中，并急剧地进行松弛，若立即进行试验，会发生出裂较早、裂纹细密、龟裂不均匀等现象。经过停放，使表面张力甚至整个应力分布趋于平衡，龟裂速度和龟裂状况趋于一致，从而获得良好的试验结果，并使结果更可靠并更有可比性。从表3-8-22可见，对于不耐臭氧老化的橡胶，拉伸后停放时间对龟裂时间

有一定影响，但停放24小时后则无影响。对较耐臭氧老化的橡胶，由于龟裂时间较长，在试验过程中，内应力逐渐松弛并趋于平衡，故停放时间对龟裂时间影响不大。在国家标准中规定静置24～48小时才进行试验。

表 5-8-22 试样停放时间与龟裂出现时间的关系

胶种 \ 停放时间h	0	2	24	48	72	96	臭氧浓度 pphm
	龟裂时间，min						
天然橡胶	30	30	32	32	32	32	
丁苯橡胶	27	27	30	30	30	30	50
顺丁橡胶	13	13	15	15	15	15	
丁腈橡胶	300	300	300	300	300	300	
氯丁橡胶	960	960	960	960	960	960	100

四、注 意 事 项

（一）臭氧的毒性

臭氧对人有较大的毒害，会引起臭氧病：头痛，兴奋性神经衰弱（失眠），筋骨下痛，身体疲倦，眼睛、鼻和咽喉易受刺激而发炎，严重损害细胞。同时，作用严重时，呼吸困难、鼻出血、肺水肿、昏迷甚至使人死亡。较大浓度下长期暴露会影响视觉和引起青光眼[113~115]。故臭氧在苏联的卫生标准中被列为一级的极危险物质，规定实验室和车间空气中有害物质的最高容许浓度为0.1mg/m³(≈4.7pphm)[107]，职业安全和卫生管理局建议在8小时工作中接触的臭氧其浓度不应高于10pphm[115]。中华人民共和国国家标准工业设计卫生标准规定臭氧浓度为0.3mg/m³(≈14pphm)。为此，臭氧老化试验箱最好安装在通风柜中，将泄漏出来的臭氧排放于室外。另外，臭氧箱中排出的臭氧进行热分解处理，因臭氧遇到高温（250～300℃）极易分解，可将绝大部分的臭氧分解掉，在排风口装上一个热交换器即可。这样，既保证室内空气含臭氧极少，又保证工作人员的安全、健康。

（二）安全用电

采用高压无声放电管作臭氧发生器，要确保实验安全，设备必须接地或安装漏电保护开关。

附录 臭氧浓度的测定

测定臭氧浓度的方法，有物理、化学和其它物理化学等多种，如碘量滴定法、电化学法、光化学法和比色法等。下面着重介绍一种广泛采用的经典方法——碘量法。各国的试验标准中是在采用碘量法基础上发展起来的电化学分析法。

（一）碘量滴定法

参阅国家标准GB7762—87附录。

1. 测定原理

利用臭氧和碘化钾反应而析出游离碘，以硫代硫酸钠标准液进行滴定，然后计算出臭氧量。其反应式为：

$$O_3 + 2KI + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2\uparrow$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

图 3-8-23 臭氧浓度分析流程图

1—臭氧老化试验室；2—KI吸收瓶；3—压力计；4—空气流量计；5—真空泵

2. 测定方法

将10mol/L KI水溶液盛于吸收瓶中（参阅图3-8-23），抽取一定容积的含臭氧的空气后，移入滴定瓶中，并加入0.4%体积（为吸收液体积的百分数）的0.5mol/L H_2SO_4进行酸化❶，以0.0005mol/L $Na_2S_2O_3$标准液滴定至呈浅黄色时加入1%淀粉液指示剂，继续滴定至蓝色刚消失为时终点。

3. 臭氧浓度计算

$$[O_3]=8294\times10^5\frac{C_M BT}{PV}\text{pphm} \tag{3-8-7}$$

式中 C_M——$Na_2S_2O_3$标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

B——$Na_2S_2O_3$标准液消耗量，ml；

T——试验温度，K；

P——吸收瓶中的气压，Pa〔注：$P=133(P_{大气压}-P_{真空度})$，$P_{大气压}$和$P_{真空度}$的单位为mmHg〕；

V——通过吸收液的臭氧化空气总体积量，L。

（二）电化学分析法

1. 电化学滴定法[105]

（1）吸收液 是KI的缓冲溶液。缓冲溶液的制备是以1.5体积0.025mol/L Na_2HPO_4溶液和1体积0.025mol/L KH_2PO_4溶液混合均匀而成。以15gKI溶于75ml缓冲溶液即得吸收液。

（2）吸收装置

① 可用图3-8-23的方法或其它类似的吸收装置。

② 可用喷雾器吸收装置（如图3-8-24）或改进的喷雾器吸收装置（如图3-8-25）。

（3）测定方法 KI缓冲液置于吸收瓶中，通入一定量的臭氧化空气后，将溶液倾入装有铂电极（两个直径为2.5mm、长约25mm的Pt电极）、装有盛$Na_2S_2O_3$标准液的微量滴定管和放有磁力搅拌棒的烧杯中，铂电极连接于图3-8-26的电路上，用电磁搅拌器搅拌，以

❶ 酸化与否，对浓度的测定值影响很大，如下列反应式及图：

$$3I_2+6OH^-\longrightarrow IO_3^-+5I^-+3H_2O$$

$$IO_3^-+5I^-\xrightarrow[\text{酸化}]{+6H^+}3I_2+3H_2O$$

酸化对臭氧浓度测定值的影响

●——表示吸收液未酸化

$Na_2S_2O_3$标准液滴定至初始电流值为止，按图3-8-25的装置，则可直接滴定。

根据$Na_2S_2O_3$溶液消耗量，即可以式(3-8-7)计算臭氧浓度。

使用图3-8-24的吸收装置，可按式(3-8-8)计算臭氧分压：

图 3-8-24 喷雾式臭氧吸收装置

1—吸收瓶；2—喷雾装置；3—回流管；4—玻璃棉；5—流量计；6—喷嘴；7—喷雾管构造

图 3-8-25 改进型喷雾式吸收装置

1—吸收瓶，2—回流管或吸液管；3—喷雾装置；4—滴定管；5—铂电极；6—吸收液；7—排水旋塞

$$P(O_3)=\frac{9.247BC_MT}{Ft}\ \text{mPa} \qquad (3\text{-}8\text{-}8)$$

式中 B——$Na_2S_2O_3$消耗量，ml；

C_M——$Na_2S_2O_3$的摩尔浓度，mol/l；

T——温度，K；

F——标准状态下的流速，m^3/s（参阅公式(3-8-10)）；

t——总分析时间，s。

使用图3-8-25的装置，臭氧分压计算式为：

$$P(O_3)=\frac{8.314BC_MT}{Ft}\ \text{mPa} \qquad (3\text{-}8\text{-}9)$$

式中B、C_M、T、F、t的意义见公式(3-8-8)。

图 3-8-26 电位滴定电路图

分析时的流速换算为标准状态下流速F的计算式：

$$F=F_1\sqrt{\frac{P_CT}{PT_C}}\ m^3/s \qquad (3\text{-}8\text{-}10)$$

式中 F_1——分析时流速计上显示的读数，m^3/s；

P——分析时的大气压，kPa；

P_C——标准大气压，kPa；

T——分析时的温度，K；

T_C——标准状态下的温度，K。

2. 恒定电流电解法

（1）测定原理

$$O_3 + 2KI + H_2O \rightleftharpoons 2KOH + I_2 + O_2$$

$$I_2 + Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

阳极上的反应　$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$　阴极上的反应

在恒定电流下电解KI，析出定量的I_2去氧化经臭氧作用后剩余的Na_2SO_3，以此计算出臭氧浓度。

（2）测定方法　有二个串联的各盛KI溶液和等量$Na_2S_2O_3$溶液的反应管。其中通过一定体积的臭氧化空气，后通入自然空气。第一个反应管只限于通过臭氧，但不能使$Na_2S_2O_3$全部消耗完，可用差动电流计检测，读数保证在“0”点。第二个反应管只能通过吸收完臭氧后的空气，这只供对比用。在二个反应管中都有一对Pt电极，并接上差动电流计或电解用微安表上，以测定第一、二管所剩余的$Na_2S_2O_3$量。电解电路图参阅图3-8-27。二个反应管同时以恒定电流断续地进行电解，每次电解后将开关转接至差动电流计上，当第一管析出I_2后，其指针偏转，不断电解指针偏转亦随之增大，直至第二管出现I_2时，差动电流不再升高，保持恒定，参阅图3-8-28。第一管出现电流，表示第一管剩余的$Na_2S_2O_3$消耗完毕，而第二管也同时消耗了等量的$Na_2S_2O_3$，而剩余的$Na_2S_2O_3$继续用电解析出的I_2去氧化，这剩余的$Na_2S_2O_3$量就是臭氧化空气通过第一管KI吸收液而析出的I_2量，以此可用式(3-8-11)算出臭氧浓度：

图 3-8-27　测定臭氧浓度电解电路图

图 3-8-28　计算臭氧浓度曲线图

$$[O_3] = \frac{4.2^{-}75ITt}{PV}\ \text{pphm} \qquad (3\text{-}8\text{-}11)$$

式中　I——电解电流，μA；

t——电解时间，s；

T——吸收液温度，K；

P——吸收系统空气压力，Pa[$P=133.32\times(P_{大气压}-P_{真空度})$，$P_{大气压}$和$P_{真空度}$的单位为mmHg]；

V——通过吸收液的臭氧化空气体积，L。

用磷酸盐缓冲溶液得到的臭氧浓度偏高[116]，有人建议用硼酸盐缓冲溶液代替它，所得结果与化学反应和紫外光吸收法相一致。

3. 紫外线吸收法[116,117]

将缓冲溶液加到$C(1/2I_2)=0.1mol/L$ (0.1N)碘溶液中配制成一系列不同碘量的溶液。在50ml溶液中测定这些溶液的消光值，与臭氧等量值（253.8gI_2=48g臭氧）作图，得出校正曲线，如图3-8-29所示。曲线的斜率$k=94$，截距$m=0.01$，故消光曲线方程：

$$E=\frac{1}{k}O_3+m \qquad (3-8-12)$$

式中O_3表示臭氧等量值。吸臭氧后测得E值。考虑到温度和压力，可引出如下方程：

$$[O_3]=\frac{k(E-m)}{V}\cdot\frac{T}{P}\times0.1733pphm \qquad (3-8-13)$$

图 3-8-29 在0.1C_{m}磷酸盐缓冲溶液中摩尔碘紫外消光标准曲线

式中 P——臭氧化空气压力，hPa；

V——臭氧化空气体积，L；

T——臭氧化空气温度，K。

紫外线吸收法认为是最可靠的试验方法，应作为标准使用。但由于仪器的缘故，总是容易失灵[116]。

以上三种方法的优缺点参阅表3-8-23[116]。

表 3-8-23 三种臭氧浓度测定方法的优缺点

测定方法	优　点	缺　点	预防措施
紫外线吸收法	快而准确，但有选择性，不须专业操作人员，不要配制溶液，控制器单独连续记录	价高，有部分干扰	经常更换空气过滤器和MgO滤波器
电化学分析法	准确且快，能连续记录	空气流量控制难以处理，价高，要配制缓冲溶液	银阳极一旦被碘覆盖，就要更换；检查臭氧化空气良好的鼓泡；用银栅极做对控制极化电压（0.42V）
化学滴定法	装置简单，价廉，能用于实验室	测定时间较长，须有专业操作人员，溶液不稳定，不能自动记录	操作和选用纯试剂很重要

第五节　人工天候老化试验

橡胶使用的环境很广，老化状态因其所处的环境而异，特别是在户外使用时，受太阳光、降水、臭氧、氧和污染物质等影响很大。从与制品寿命的关系来看，评价橡胶的耐候性

是一个极为重要的问题。橡胶在自然阳光下的老化是慢慢进行的，因此，测定其制品的寿命需要很长的时间。但对新材料和配方来说，无论如何也要有较短时间的评价试验。这样一来，很有必要在适当加速老化的条件下模拟自然老化试验。人工天候老化试验就是模拟和强化大气中的太阳光、热、降水、湿度等因素，以求在较短的时间内获得近似于天候老化试验结果的方法。

一、人工天候老化试验箱

若按光源分类，目前常用的人工天候老化试验箱有氙灯型、阳光碳弧型和紫外线碳弧型三种。其结构如图3-8-30所示，除所用的光源不同之外，其余基本相同。现将它的主要部分介绍如下。

（一）试样室

它为试验提供一个模拟强化气候因素的特定环境。内壁由不锈钢制成，并外衬以隔热材料作保温层。室内装有阳光型碳弧灯1、积算光量计2、黑板温度计17、试样转动架18、试样喷水嘴21和测量室内温湿度的装置等。

（二）人工光源系统

人工光源（如阳光型碳弧灯）一般是装在试样室的中央，用以模拟太阳光对试样的照射。玻璃滤光器20是用耐热光学玻璃制造的，其透过率在250nm处为1%以下、在320nm处为68%以上、在375～700nm处为90%以上，以保证试样尽可能少受短波紫外线的影响。碳弧灯冷却器7的作用是抽风冷却光源，以及除去一部分臭氧和碳弧所产生的挥发物。碳棒驱动机构8使碳棒保持一定的距离，并保证四对碳棒轮流燃烧。

（三）试样转动架

试样转动架（或转鼓）18装在人工光源的周围，下端固定在十字形转动支座23上，由马达28驱动回转，每分钟转1圈，以便使垂直安装的试样都得到均匀的照射。在试样位置上所装的积算光量计2用以测定试样表面上所接受的光能量。用普通的黑板温度计17或者可从侧面读数的广角型黑板温度计测定试样的黑板温度。

（四）温湿度调节装置

在新型的人工天候老化试验箱上装有黑板温度自动调节装置。它是根据直接测得的黑板温度进行自动调节的装置。把黑板温度自动调节器的感温元件（图3-8-30中未示出）与黑板温度计17和试样并排安装在试样转动架18上。由于光源辐射能、试样室的干球温度和空气速度的组合效应，使感温元件发生作用，把输出的信号由中空转轴中的导线经特殊接点机构送到温度控制系统中，然后根据设定的温度使空气调节阀动作，从而达到调节的目的。这样调节的结果给出了较高的精度和较小的人工操作干扰。

湿度的调节是由湿度发生器进行的。在湿度发生器中，把调节过温度的水经泵吸引加压后由喷嘴24喷出。使循环空气通过这个水雾区得到湿度调节，然后从下部送入试样室中。湿度的大小由干湿球温度控制系统指示出来。

（五）人工降雨装置

在试样转动架的内侧装有1个试样喷水器21，通过降雨周期继电器、降雨时间继电器和电磁阀的控制，由4个喷嘴定期给试样进行人工降雨。

（六）其它辅助装置

其它辅助装置有干湿球温度记录仪、电气测量仪表、喷水水压表和喷水压力调节器等。

另外，人工天候老化试验箱还可附有空气加热器、水加热器、循环水净化-冷却装置和可产生臭氧、二氧化硫、二氧化氮气体的大气污染控制器等，以满足更高的试验要求。

图 3-8-30 阳光碳弧型人工天候老化试验箱

1—阳光型碳棒；2—积算光量计；3—试样；4—控制盘；5—试样夹持器；6—安全中心指示灯；7—碳弧冷却装置；8—碳棒驱动机构；9—排气管；10—喷水用压力表；11—喷水压力调节器；12—调节温度的感温元件；13—记录仪感温元件（干湿球）；14—空气调节器；15—湿球槽；16—空气循环管道；17—黑板温度计；18—试样转动架；19—试样室；20—滤光器；21—试样喷水器；22—门上的观察孔；23—转动轴承；24—湿度发生槽喷嘴；25—浮球阀；26—变压器；27—湿度发生槽的加热器；28—试样转动架马达；29—放电电压微调器

二、光　　源

光源是人工天候老化试验箱最重要的部分。为获得模拟性好而且加速倍数高的人工光源，人们曾作过大量的工作，但迄今为止，尚未得到十分理想的结果。目前见于标准中采用的人工光源有碳弧灯、氙灯、水银蒸汽灯、荧光灯以及多光源系统的组合灯[118]，其中经常使用的是碳弧灯和氙灯。

（一）碳弧灯

碳弧灯有阳光型和紫外型两种，其光谱能量分布因发光剂、放电电压和电流而异。

紫外线型碳弧灯是较早被采用的富有紫外线的人工光源。距离光源25.4cm处的光谱能量分布如图3-8-31所示。紫外区从300nm处开始，在380nm处有最大能量，在可见和红外区则能量很少。弧光的色调为紫蓝色。有Pyrex玻璃滤光器的紫外线碳弧灯，其能量分布很少符合规定的要求，其中大部分在氰谱带处消失。当为了增强某些光谱区而在碳中添加金属（例如钴、锶）盐时，辐射可以得到改善[118]。这种灯虽与太阳光谱的能量分布大不相同，但还是连续光谱，紫外线辐射丰富，加速倍数高，有一定的模拟性，是一种较好的光源。

经改良而成的阳光型碳弧灯，其碳棒中含有稀土元素铈（氟化铈），距离光源48cm处的光谱能量分布如图3-8-32所示。在280～400nm的紫外区有丰富的能量，在可见和红外区也近似于太阳光。在300～700nm范围内的辐照度约为370W/m²。放电色调接近白色。因此，它的模拟性要比紫外型的好得多。

图 3-8-31 紫外线型碳弧的光谱能量分布

图 3-8-32 阳光型碳弧灯（50V，60A）的光谱能量分布

紫外型和阳光型碳棒的点燃时间已从原来的24小时分别延长到48小时和60小时，但仍然间断运转。运转时既有电能消耗，又有碳棒消耗，所以成本较高。碳棒驱动机构虽然能使碳棒之间的距离保持不变，但没有氙灯等的光通量稳定。这些是碳弧灯的缺点。

（二）氙灯

氙灯被认为是目前模拟性最好的一种光源。如图3-8-33所示，它在紫外区和可见区的光谱能量分布与太阳光的近似，色调呈白色。氙灯的红外线部分比较强，会放出大量的热量，导致材料发生热老化[119]。因此，在使用大功率氙灯的情况下，通常用水冷却，以降低试验温度。如图3-8-34所示，氙灯在使用过程中辐照度特别是紫外线辐照度会随时间而逐渐减弱[118]，给试验结果的重复性和可比性带来不良的影响。解决的方法是，在制成之后或正式使用之前先试运转几十小时，除去初期的不稳定阶段；在试验过程中使用光能量自动调节装置进行补偿，使辐射照度按标准规定[120,121]保持不变。

图 3-8-33 6500W氙灯的光谱能量分布

1—阿特拉斯公司的氙灯光谱；2—美国迈阿密的太阳光谱

图 3-8-34 氙灯使用前所需的试运转和使用过程中所需的调节

1—总辐照度；2—紫外线辐照度

图 3-8-35 新旧式氙灯寿命的比较

1—长寿命氙灯；2—旧式氙灯

现在的氙灯在电极部装有磁铁，将点灯时发生的金属蒸汽收集在电极部的管内壁上，防止附着在发光部的管内壁上，因此，如图3-8-35所示，减少了因透过率降低所致的能量降低，把使用寿命大约延长了1倍。

三、试验方法

（一）试样

参阅本章第一节中大气老化试验所用试样的说明。

（二）试验条件

1．光源的选择

橡胶的光老化和其它高分子材料一样，一般认为是吸收太阳光中的紫外线所致。不同材料所吸收紫外线的波长虽然不同，但在地面上的太阳光中，紫外线的波长范围是一定的，即大致为290～400nm。因此，就高分子材料进行人工天候老化试验所用的光源来说，重点是模拟和强化太阳光中的紫外线。选择光源时可参考以下几点进行：①光源的模拟性好，加速倍率高；②根据标准规定选择，如JIS K6328中规定，胶布选用紫外型碳弧和长寿命阳光型碳弧作光源进行人工天候老化试验；③根据试验目的要求和使用环境选择，如对宇宙航空中使用的高分子材料而言，应结合高空中有短波紫外线的特点，选择有短波紫外线的光源。例

如氙灯-水银灯组合光源，这种光源中的水银灯增强了氙弧光谱中200～300nm的短波紫外线；④所选光源希望能够包括引起被试材料光老化的敏感波长，以增加光老化的速度。

一般说来，所谓选择光源往往是指选择人工天候老化试验箱的类型，设备类型确定了，光源也就确定了。

2．光源的辐照量

在光老化试验中，光源的辐照量是决定试样老化程度的重要因素。辐照量越大，老化程度越严重，用它来描述老化速率要比用老化时间描述更科学。光源辐照量的测定有物理法和仪器法两种方法。常用的物理法是光敏纸、光敏塑料片、蓝色标准毛布等染色物[119-121]或聚砜薄膜[122]与试样一起在人工天候老化试验箱中进行暴露，并根据染色物的褪色等级或一定波长下紫外线的吸收确定光源的辐照量。仪器法是用积算光量计、积算照度计或分光辐照度测定装置[123]等测定的。积算光量计如图3-8-36所示，它是由受光器和电解槽组成的。受光器被光照射时，其中光电池产生的光电流流到电解槽的电解液中，因电解而析出水银。水银析出量（高度）与受光器所接受的光能成正比例，因此，水银柱的高度乘以相当于1mm水银柱的辐照量时，即得试验期间的辐照量。

图 3-8-36 积算光量计结构图

1—光源；2—受光器；3—电解槽；4—水银；5—刻度板

有些标准中规定[120,121]，氙弧灯的辐照度为一恒定值（例如100W/m²），这时，辐照量可按式（3-8-14）计算出来：

$$Q=3600tE \quad (3\text{-}8\text{-}14)$$

式中 Q——试样暴露期间所接受的辐照量，J/m²；

3600——小时-秒的换算因数，s/h；

t——暴露时间，h；

E——试样表面的辐照度，W/m²。

3．试验温度

从各国标准来看，人工天候老化试验所用的试验温度还未统一。有些标准[124-126]采用黑板温度63℃作为试验温度，并认为，当采用这种温度时，大多数材料的人工光暴露试验与自然老化试验有良好的相关性。一般说来，试验温度高时，热老化作用增加，从而改变了以光为主的人工天候老化试验的性质。因此，为了使光老化作用占优势，在ISO等标准中规定[120,121]，采用较低的黑板温度55℃甚至45℃作为试验温度。黑板温度反映的是辐照能、干球温度和空气速度的综合效应，它代表试样的表面温度，有利于试验结果的比较。另一方面，经实际测定证实[129]，人工天候老化试验箱的试样室温度与黑板温度大不相同，见表3-8-24不宜用作试验温度。

当不按标准规定而按实际需要自选试验温度时，可根据气象资料或者直射日光下橡胶制品表面的最高温度来确定。

4．湿度

就光老化而言，湿度低时，老化速度快。这大概是因为湿度低时，紫外线被水分吸收得少，对试样的作用就增强的缘故。选择湿度的原则可根据制品使用地区的年平均湿度进行，也可根据标准规定进行。在ISO和NF标准中[120,121]都规定相对湿度为35±5%、50±5%、65±5%和90±5%，而在ISO中又特别指出首选的是65±5%。但在其它标准中，有的未规定湿

度值[125~127]，有的只规定点灯期间为30%，熄灯期间为95%[124-128]。这说明，各国标准对湿度没有统一规定出一个固定值，可根据需要自行选择。

表 3-8-24 黑板温度与试样室温度

用　户	K公司	M公司	F公司	G公司	Y公司	R公司
人工天候老化试验箱	东洋理化阳光型	东洋理化阳光型	东洋理化阳光型	东洋理化阳光型	东洋理化WZ2型	岛津二灯型
黑板温度，℃	61～63	60～65	60～65	60±3	65～68	60～63
试样室温度，℃	40～43	42～45	50	40±2	50	58～61

5. 降水

降水使试样受到冷热交替变化的影响，并能冲去试样表面的污秽和表层的水溶性物质。为了减少试样表面形成水垢和避免腐蚀箱体中与水接触的零部件，降水应使用去离子水或蒸馏水。为了保证有一定的降水量，有的标准中规定降水水压为0.08～0.12MPa(0.8～1.2kgf/cm²)。如表3-8-25所示，降水周期一般选用120分钟，其中降水时间为18分钟，降水间歇时间为102分钟。如有需要，也可选用表中其它的或者双方商定的降水周期。

表 3-8-25 降水周期

降水周期，min	降水时间，min	降水间歇时间，min	备　注	降水周期，min	降水时间，min	降水间歇时间，min	备　注
120	18	102	经常选用的周期	30	5	25	
20	3	17		60	12	48	

6. 大气污染

橡胶在室外暴露时，受臭氧、二氧化硫和二氧化氮等大气污染气体的综合影响，加速了老化所致的变色、龟裂和物性变化。为了研究这种与从前不同的老化过程，在氙灯型人工天候老化试验机上安装了大气污染控制装置。这种装置的运转条件以及各种气体的浓度如表3-8-26所示[119]。

表 3-8-26 大气污染控制装置的运转条件

试验箱型号和运转条件	空气混合比，%	单一气体最高浓度，pphm			试验箱型号和运转条件	空气混合比，%	单一气体最高浓度，pphm		
		O_3	SO_2	NO_2			O_3	SO_2	NO_2
65-R：连续熄灯	0	200	400	400	65-WR：连续熄灯	0	160	400	400
	50	100	200	200		50	80	200	200
	100	50	100	100		100	40	100	100
65-WR：连续点灯和点灯-熄灯循环	50	80	200	200	65-WRC：连续点灯、点灯-熄灯循环以及连续熄灯	0	160	400	400
	100	40	100	00		50	80	200	200
						100	40	100	100

（三）试验过程简介

根据要求，将试样以拉伸状态或不拉伸状态装到试样夹持器上，将装有试样的夹持器安装到试样转动架上，使试样纵轴与水平面垂直。在给定的运转时间、降水周期、降水时间、相对湿度和黑板温度下进行试验。这时，试样每分钟绕光源转一周，并受到光、温度、湿度和降水等作用。试样分两排装在光源中心水平线的上下时，为了避免局部暴露的不均匀性，应经常调换试样的位置。调换时，除另有规定外，不得把试样翻转过来，变成背面对光暴露。作为调换方法，例如可按图3-8-37箭头所示的顺序依时进行调换。另外，有的人工天候

图 3-8-37 试样位置调换示意图

图 3-8-38 碳弧灯罩使用前后的透过率变化

1—使用前；2—使用2300小时后

老化试验箱还通过试样夹持器使试样自转，从而使试样两面受到光的作用和降低试样的黑板温度。

要特别指出的是，在有降水的情况下，应在干燥期间的末期读取黑板温度作为试验温度。

至于人工天候老化试验箱的具体操作，详见设备使用说明书，在此从略。

（四）试验结果的表示方法

一般根据试验要求，采用颜色变化、污染程度[150]、粉化、龟裂、强伸性能及其百分变化率、硬度及其变化等表示试验结果。

（五）试验注意事项

（1）碳弧灯罩（即滤光器）易污染，在换碳棒的同时要用清水洗净干燥后再用。沾污严重时，先用3%的稀盐酸腐蚀清洗。当长时间使用时，碳弧灯罩会发生失透现象，从而使透过率减少，见图3-8-38。因此，在标准[124~127]和说明书中都规定，碳弧灯罩使用2000小时后有显著沾污或者变成乳白色时，则应更换。

（2）黑板温度计是用机械的方法将双金属刻度盘式温度计圆杆的感温部分安装在70×150×1mm的不锈钢板上，在不锈钢板和圆杆上喷涂两次耐热耐光黑色搪瓷浆烧结而成的。它吸收的辐射能变成热能后，通过双金属使指针转动，并示出温度值。用得时间久了，黑板温度计容易失灵而出现很大偏差。因此，要准备校正用和试验用的两个黑板温度计，随时按下述两种方法进行校正。①将两个黑板温度计浸入恒温水浴中，只让上部的温度刻度盘露出水面。这样原封不动地放置1分钟以上，比较两者的温度示值。②将两个黑板温度计安装在运

转的人工天候老化试验箱中，约30分钟后从观察孔中比较两者的示值。若有降水时，则需在降水间歇期间进行比较。有的标准规定[120]，校正时试验用的和校正用的黑板温度计之间的偏差应该在±2℃的范围内。

现在有一种经过改进的圆台状广角式黑板温度计，可以从侧面观测温度，比旧式的只能从正面观测方便得多。

四、相 关 性

对天候老化试验来说，相关性有两种含意。一种是设备相关性，即人工天候老化试验箱光源几天的辐照量相当于太阳1年的辐照量。例如象表3-8-27所示那样，紫外型双灯碳弧人工天候老化试验箱218～250小时（约9～10天）的紫外线辐照量大约相当于太阳1年的紫外线辐照量，换言之，这种设备的相关性为9～10天等于1年，加速倍数为36～40倍。另外，由表中也可看出，加速倍数不是一个常数，因设备不同而有很大差异。另一种相关性是试验结果的相关性，即在人工天候老化试验箱中老化多少天（或者多少小时）相当于户外天候老化1年（或者几个月）。从以上所述的意义来看，这两种相关性是截然不同的，决不可把它们混为一谈。

表 3-8-27 人工天候老化试验箱给出相当于户外暴露1年的紫外线辐照量所需的运转时间[119]

试验机	规格①	暴露架倾斜角	
		30°	45°
褪色计	$a=0.25m$	148h	172h
人工天候老化试验箱（1灯）	$a=0.40m$	526h	496h
人工天候老化试验箱（1灯）	$a=0.38m$	480h	452h
人工天候老化试验箱（2灯）	$a=0.40m$ $b=0.13m$	254h	238h
人工天候老化试验箱（2灯）	$a=0.38m$ $b=0.13m$	230h	218h

① a—圆筒形转鼓的直径；
b—从转鼓中心到光源的距离。

在评价高分子材料的耐候性能时，户外天候老化试验和人工天候老化试验的相关性是人们最关心的问题。人工天候老化试验不能完全重现户外天候条件，有时也就不能得到理想的试验结果。如有可能，最好用户外长期暴露试验评价材料的耐候性能。但是，这样作，从开始试验到最后结束需要1年或几年时间，远远不能满足科研和生产的需要。为了尽快得到试验结果，往往只有通过人工天候老化试验进行相对评价，推断粗略的相关性，得到一些个别的关系。例如用一些浅色橡胶胶料进行人工天候老化试验和户外天候老化试验，以强伸性能为评价指标所得的相关性如表3-8-28所示。据此表对照证实，设备的相关性和橡胶人工天候老化试验结果的相关性实际上也是不相同的，前者的加速倍数可高达40倍，而后者仅有几倍而已，有的甚至没有找到试验结果的相关性。另外，有的试样在户外天候老化时的龟裂速度甚至远大于人工天候老化时的龟裂速度。

要特别指出的是，试验结果相关性的大小和有无，因橡胶种类、配方、评价指标、人工天候老化试验箱类型和试验条件等而有所不同，切不可无条件地用人工天候老化试验所得的时间乘以固定的试验加速倍数（如7.2倍）或者设备加速倍数（例如40倍）来推算橡胶在任意地区户外天候老化的寿命，否则，有可能导致错误的结论。

表 3-8-28 人工天候老化和户外天候老化试验结果的相关性

橡胶种类	试验结果的相关性			
	阳光型对户外天候老化	加速倍数①	紫外型对户外天候老化	加速倍数①
天然橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶	200h≤0.5～1个月	1.8～3.6	100h≤1个月	7.2
丁基橡胶、顺丁橡胶	50h=0.5个月 100h=1个月	7.2	50h=1个月 100h=1个月	7.2
丙烯酸酯橡胶	无	—	无	—

① 加速倍数$=\frac{\text{户外天候老化的天数}}{\text{人工天候老化的天数}}$。

第六节 其它老化试验

除上述五种常用的老化试验方法之外，还有一些其它试验方法（见本章前言），这里仅简介其中三种。这些方法没有试验标准，还没有引起人们足够的、普遍的注意，相应地也未出现专用于橡胶老化试验的仪器设备（除霉菌试验箱外）。

一、湿热老化试验

湿热老化是在含水空气环境条件下的热氧老化。橡胶在贮存和使用过程中，除了热氧因素的作用外，还不可避免地会受到空气中水分的作用，湿度对橡胶是一个加速老化的作用因素。从实际角度来考虑，湿热老化试验是比较符合实际使用和贮存环境条件的，能更确切地反映出橡胶的老化过程。因此，可用这种试验方法来评价各种橡胶制品和材料在湿热条件下的耐老化性能，而且可用于推算橡胶贮存期或使用期的研究[131]，这种方法将会逐渐引起重视并得到广泛应用。

（一）试验设备

按不同试验目的要求，相应地有不同规格型号的湿热箱和环境试验箱，如DL301型（工作温度：室温10～70℃，调湿范围30～95%）、DL302型（温湿度类似于DL301型）、302A型、Dr303型〔－30～70℃，RH（相对湿度，以下同）90～98%〕、304型（室温10～70℃，RH25～75%）、WS/08-01型、上海最新产品LH型〔LH-212（室温10～85℃，RH45～95%）、LHL-212（5～85℃，RH40～95%）、LHU-212（－20～85℃，RH40～95%）〕和广州Y61320型（40～70℃，RH80～98%，主要用于无线电产品）等调湿调湿箱，SRB111型交变湿热试验箱（20～70℃，RH75～100%）和PR型（－20～100℃，RH30～98%）环境试验箱等，其结构均由试样室、电热器、样品架、给湿和鼓风装置、冷冻装置、温湿度显示与控制系统等组成，可参阅有代表性的结构示意图如图3-8-39。一般试验箱试验温度较低，最高不过70℃，最新试验箱可达85℃，PR型环境试验箱可达100℃。在结构上，是样品架不能转动。这些都不太适合橡胶方面的试验，换言之，都不是为橡胶湿热老化试验而设计的，使用这些湿热箱，最好能加以改装。建议能制造专用设备。高湿（70℃以上）高湿下进行的试验，湿度不易达到，有人将样品置于干燥器中的蒸馏水上方或盐类（如NaBr等）饱和溶液面上方，然后再将干燥器移入已给定试验温度的烘箱内进行试验[132]，但仅能用于探索性的试验。如

容积较大的试验箱，并长期地进行试验，需要有提供大量蒸汽装置的设备，下面一种就是带有进气调湿箱的烘箱装置[133]，其示意图如图3-8-40，试验温度可大大提高（100℃以上），湿度可调节（不过，RH大致仍在40～95%之间）。

（二）试样

参阅大气老化和热空气老化方法有关部分。

（三）试验条件

目前还未制订适合于橡胶方面的湿热老化试验方法，试验条件的选择，需根据试验对象（橡胶和材料的品种与性能）、使用条件或试验目的和要求加以确定。

湿热老化，顾名思义就是要控制两个主要的作用因素：其一，温度一般均在70℃以上；其二，湿度一般控制在60%以上。进行不同温度下的试验时，湿度不能用表观上数值相同的相对湿度来控制，因为事实上空气中的水分含量是不相同的。也就是说，试验条件是不相同的，只有空气中水含量相同时，试验条件才认为相一致，不然，试验结果将出现紊乱。可用空气的湿含量或空气的绝对湿度（g/m³）或与之相对应的水蒸汽分压为指标来控制，其换算关系可参阅热力学或气象学有关方程式或按换算式自编成表，如：

图 3-8-39 DL302调温调湿箱结构图

1—脚架；2—盛水瓶；3—放气管；4—循环风道；5—加湿器电热丝；6—蒸汽喷嘴；7—蒸汽锅；8—蒸汽调节阀；9—箱体；10—电子控制器；11—离心鼓风机；12—贮水瓶；13—湿球导电计；14—湿度计；15—温度计；16—干球导电计；17—湿球用水箱；18—放水箱；19—扩散板；20—加热器电热丝；21—试样架

图 3-8-40 进气调湿箱与老化烘箱联合装置

1—老化烘箱；2—湿度计；3—温度计；4—计时器；5—调风板；6—工作室；7—鼓风装置；8—加热器；9—进气管；10—联接胶管；11—调湿室；12—湿球水箱；13—湿球铂电阻；14—加湿箱；15—加湿调温电机；16—除湿电机；17—温度计；18—湿度计；19—盛水桶；20—除湿室；21—除湿计；22—出气调节阀

$$\varphi=\frac{P_{分}}{P_{饱}}=\frac{r_{湿}}{r_{饱}};\qquad r=38482.8\frac{P}{T};$$

$$x=0.622\frac{P}{P_{总}-P_{分}}$$

式中 φ——相对湿度；

$P_{分}$——水蒸汽分压，Pa；

$P_{饱}$——饱和水蒸汽压，Pa；

P——$P_{分}$或$P_{饱}$；

$P_{总}$——总压力，Pa；

$r_{湿}$——空气的绝对湿度，g/m³；

$r_{饱}$——饱和空气的绝对湿度，g/m³；

r——$r_{湿}$或$r_{饱}$；

x——空气的湿含量，g/m³。

其它试验条件请阅热空气老化试验方法有关部分。

热老化试验的数据较分散或重复性较差，问题可能就在于空气湿度影响所致。试验中对这一作用因素是未加考虑和控制的。空气湿含量的高低，确实影响着许多材料的热氧老化过程，对某些材料甚至具有显著的加速作用。如某些橡胶及其不同配合对湿热因素的作用比较敏感，从试验结果看[134]，天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等的湿热老化，比之热空气老化具有更大的加速作用，如图3-8-41所示。其它资料也证明了这一论据[131,135~137]。其影响大小与被试材料的分子结构中是否含有起水解反应的特性基团、亲疏水性基团（即化学结构）、聚集态结构（即物理结构）、配合剂成分、空气湿含量和空气换气量等有关。同时，空气湿含量的高低，不仅影响到某一温度下的热老化试验结果，而且还会造成热寿命线斜率的变化。可见湿度对老化是有作用的，因而必须进行控制。

图 3-8-41 湿热老化与热老化试验结果比较

——湿热老化试验；——热老化试验

1—氯丁橡胶电缆胶；2—氯丁橡胶水坝胶；3—丁苯橡胶和天然橡胶并用胶（70:30）；4—天然橡胶

（四）试验结果

老化与防老化性能以及防老剂效能的评价，可以前述大气老化和热老化试验方法中所列的指标及其老化性能变化率来表示。

根据试验目的要求，在几种不同的温度和湿度（或水蒸汽分压）条件下进行周期性的试验，以了解该试验的老化规律。利用该试验结果推导橡胶的贮存期和一定条件下的使用期，按理以湿热老化法推导的结果，应比热老化法更切合实际，这是值得研究的，但目前无比较成熟的推导方程。有人进行过研究[138]，推导出拉伸强度半寿命（$t_{1/2}$，小时）与绝对温度（T，K）和相对湿度（φ）相互关系的经验公式：

$$\ln t_{1/2}=K+\frac{L}{T}+M\ln\varphi \quad (3\text{-}8\text{-}15)$$

式中，K、L和M是取决于试验物性质的回归常数。也有人认为对热氧化降解反应的试验，以与温度有关的水蒸汽分压[P_{H_2O}，单位为Pa（mmHg）]进行推导是较合适的[112]，结果得

出下列方程：

$$\log t_{1/2}=A+\frac{B}{T}-C\log P_{H_2O} \qquad (3\text{-}8\text{-}16)$$

式中，A、B、C为相应于化合物在破坏条件和指标下的常数，应用多元回归分析数据得到。从测定结果证明实验数据与外推公式吻合，如图3-8-42。

上述方程的适用性，常数的计算，还有待于进行系统的试验研究。

如果空气湿度选取适当，以恒湿的热空气老化，可视湿度为常数，那么，利用Arrhenius方程，可计算出更可靠的存放期。

图 3-8-42 在不同温度下估算随水蒸汽分压而变的无填料聚丁二烯对苯二甲酸酯的半寿命（1mmHg=133.322Pa）

二、光-臭氧老化试验

此试验方法是在物理-化学因素，即光和臭氧这两个主要因素联合作用下的试验，是综合性的，又由于橡胶制品还不可避免地受到光热的作用，因而，这种老化方法有称之为“加速热光臭氧老化稳定性的试验方法”[139]。作为人工加速老化试验，比之臭氧老化试验具有更好的模拟性，许多制品诸如电线电缆、轮胎、胶管、胶带、橡胶水坝、轨枕垫和屋顶防水胶等，均在户外使用，直接受到光-臭氧等的作用，因此，这种试验方法就更接近于橡胶制品实际使用时的条件，因而能较确切地反映出受应力橡胶在大气条件下的老化性能。

光-臭氧老化试验装置比臭氧老化箱更为复杂，设备不易加工制造，而且造价亦高，故这方面的试验研究不普遍，不甚多，两个因素联合作用的效果也就不很清楚，目前未得到推广应用，只有苏联制定了试验标准[139]。其装置示意图和臭氧化空气气路流程图见图3-8-43。

图 3-8-43 光-臭氧老化试验装置流程图

1—干燥剂；2—吸收塔；3、22、23—臭氧化空气；4—增湿器；5—分配旋塞；6—试样室；7—氙灯；8、18、24—流量计；9—反应瓶洗涤旋塞；10—反应瓶；11—气量计；12、16—调节阀；13—臭氧分解炉；14—缓冲器；15—真空泵；17—取样旋塞；19—恒温器；20—干燥剂；21—电磁阀；25—压力继电器

由此可见，它主要是在臭氧老化装置中央增加了光源系统，如安装上石英水银灯或氙灯、镝灯、铟灯等人工光源而成。与太阳光谱最相似的即模拟性最好的光源，并且已工业化生产的是氙灯，故苏联的试验标准中也就采用了这一光源。对光源的要求与本章第五节有关部分大致相同，为便于控制试验温度，对光源需有液冷系统，有的还需加滤光器。所以，光-臭氧老化试验装置，是由具有冷却系统和滤光器的光源系统、臭氧发生器系统、试样架及其传动机构、臭氧浓度分析系统、空气循环系统和温度控制系统等装置所组成的。

至于试验方法，对于试样的要求和制备方法，可参考第四节有关部分的内容。

试验条件比之臭氧老化显然要复杂得多。

1. 光与光通量

这里指的是紫外线。到达地球表面的太阳光中的紫外线，量虽很少，但光能量却很大，对高分子材料起着很大的破坏作用。到达地面的紫外线波长为290～400nm。其强度随太阳高度和海拔高度的增高而增加。因此，光通量强度，一般来说是按制品在大气条件下实际使用时所受到的光辐射强度进行试验的，为了加速老化试验，在不违反大气老化规律原则下，可适当提高加速倍率。研究认为，辐射强度≥574J/(m²·s)(0.823cal/(cm²·min))的能量，才足以引起高分子材料老化，被称为有效强度[140]。在光-臭氧老化方面，没有什么定论。苏联标准ГОСТ规定以氙灯光源经滤光后的紫外线波长不低于280nm，在试样位置光通量强度为250～600J/(m²·s)，而进行试验时具体规定为280J/(m²·s)和560J/(m²·s)。

2. 温度

空气温度的选择，一般是模拟某地区的气候特征，以当地最高气温为依据，或者模拟橡胶制品在使用环境条件下，以实际使用环境的最高温度为依据，从我国的实际情况看，空气温度的选择范围以40～60℃为宜。ГОСТ规定在30～60℃范围内调节，进行试验的温度定为30±2℃和50±2℃。

3. 臭氧浓度

可参阅本章第四节有关部分。ГОСТ具体规定为25、50、200pphm或更高的浓度。

4. 变形和其它试验条件

参阅本章第四节有关部分。

表 3-8-29 气球胶光-臭氧老化试验结果

紫外光强度 J/(m²·s)	臭氧浓度 pphm	试验温度 ℃	变形 %	至断裂时间 min
70	587	60	50	17.2
			300	14.4
—	552	60	50	30.4
			300	38.1

紫外光强度 J/(m²·s)	臭氧浓度 pphm	试验温度 ℃	老化时间 min	拉伸强度 MPa	老化系数
70	535	58	10	2.5	0.22
—	597	58	10	6.7	0.60

评价指标和结果表示与臭氧老化试验方法相同，不再重述。

光在臭氧龟裂过程中起着两种相反的作用，既能加速臭氧龟裂过程，在一定条件下，又有防护龟裂的作用。这些作用取决于具体的试验条件（如光的强度和臭氧浓度及其两者对橡胶作用速度之比），同时，还取决于橡胶分子结构和某些配合剂的作用等。臭氧不仅能吸收短波紫外线，也能强烈地吸收近紫外线和可见光，因而分解时生成原子态氧，这就可能使龟裂过程活化[141]。另外，加速光-臭氧老化的条件是在模拟日光的强度（当落在样品表面上的光强度大约等于夏季太阳的最大辐射强度时已有一定的强化作用）下提高臭氧浓度，并在一定的变形或恒定应力下同时受光辐射，这就表现出光的活化作用，使硫化胶龟裂速度加快。如表3-8-29所示[142]。光的防护作用是当无臭氧或极微臭氧环境下，或含胶率较高、或含有光稳定剂、抗臭氧剂和防护蜡等配合剂时，硫化胶表面在光作用下形成氧化膜，对于静态变形橡胶而言，其结果会大大延迟或预防臭氧的作用；而对于动态变形条件下的试样，则恰好相反。

三、生物老化

生胶和橡胶制品遭受微生物（如霉菌类等）、水生物和昆虫类等的作用而使橡胶外观损坏、使用性能降低以致破坏，谓之“生物老化”。在有适当的气候环境条件时，如潮湿地带、在水（包括海水）中和土壤中，会受生物的侵蚀而影响到橡胶的外观和使用性能，如导致天然胶乳腐败变质、天然生胶霉变面发臭变质变色、破坏天然橡胶密封圈的作用、声纳橡胶海生物的寄生侵蚀等等，从而降低机械性能和电、声学性能。某些虫类（如白蚁）的蛀蚀同样会使橡胶受到破坏。但这种老化，并不象上几节所述的那些老化如此严重地在短时间内受到破坏，故一般的橡胶工业制品很少做这种试验，也没有什么标准。只有对某气候环境条件下使用的某些制品根据需要才进行试验的，主要用于电工器材方面。其中，长霉试验方法标准比较多，目前，国外共有近30个，国内已有10个左右，这些标准可分为三类：一是用于工业产品及其材料的，如JIS Z2911和ГОСТ9·048—75；二是用于电工电子产品的，如IEC—68—2—10J、GB2423·16—81试验J等；三是用于材料长霉试验，如ISO—TC—61—846—68、ASTM G21—70和HG2—740—72漆膜耐霉菌检验法等，这些标准可作参考。

长霉是生物老化因素中对高分子材料破坏的主要现象之一，以这种人工加速试验方法来评价高分子材料的抗霉能力和防护效果，弄清霉菌的影响程度和作用原理，以求延长制品的贮存和使用期限。诸试验标准的共同特征是，确定试验用菌种，选择最佳的温湿度条件和合理而严格的操作程序，给出抗霉能力的评定方法。

（一）试验菌种[143]

橡胶和塑料采用黄曲霉、萨氏曲霉、杂色曲霉、甘蓝芽孢霉、木霉和青霉以及短帚霉[144]作为试验菌种。菌种的保存和霉菌孢子悬浮液的制备，参阅IEC68—2—10试验J之三和ГОСТ15151—69附录1等。

（二）试样[143]

片状材料裁成30～100×30～100mm²的方形或40～100×15～50mm²的长方形。管状材料要裁成40～100mm的小段。

（三）试验方法

1. 霉菌试验箱

有国产的305A型、MJ-901霉菌试验箱和MJ-902型交变霉菌试验箱。

2. 方法种类[145]

实验室常用的长霉试验方法有湿室法和无机盐琼脂培养皿法两种。

3. 试验条件[144]

（1）温度和湿度　大多数微生物生长的理想条件为20～40℃，85～100%RH。目前各国标准制订的最佳范围是29±1℃和98$^{+2}_{-3}$ %RH。若RH为65%时一般霉菌不生长。

（2）风速　空气不流通，会促进霉菌生长，除MIL—STD—810C—508·2中规定风速为1～2m/s的强制通风外，其它几乎无强迫通风，而作自然对流。

（3）换气　换进新鲜氧气，供霉菌生长。新的设备可"自动"换气。换气温度不能低于2℃，湿度须保持在90%以上，风速不能大于0.2m/s。

（4）试验周期　将喷有经过选择的霉菌孢子悬浮液的试样移入箱中进行试验时，采用湿室法，这时，试验时间一般为28天至42天。作性能影响试验时可延长至84天。无机盐培养皿法为14天或21天。

（5）试验结果的评定　防霉性或防霉剂效果的评价，目前只能用肉眼观察，不能辨认时，借助于放大镜观察。这种评价适用于评定长霉等级，或者测定制品的工作性能。

长霉等级：0级—未长霉；1级—微量，覆盖面1～10%；2级—轻微，覆盖面11～30%；3级—中量，覆盖面31～70%；4级—严重，覆盖面71～100%。

第七节　外推贮存期的计算方法

橡胶在贮存中会逐渐变坏，最后终于失去了使用价值。用实际贮存的方法确定贮存期，优点是简单易行，数据可靠，但要经历很长时间，远远不能满足筛选配方和鉴定新材料、新产品等的需要。因此，T. W. Dakin先后在1948年和1960年提出了通过热老化试验快速推导贮存期的方法[146,147]。后来，随着新的测试方法的出现和研究工作的不断深入，人们又通过应力松弛[148,149]、吸氧[150]、热分析[151,152]等方法外推贮存期。

一、外推贮存期的方程式

一般认为，橡胶老化是一级化学反应。根据化学反应动力学，反应速度方程式为：

$$-\frac{dC}{dt}=kC \tag{3-8-17}$$

式中　C——反应物的浓度；

t——反应时间；

k——反应速度常数。

将式中的dt和C互相调换位置，两端分别积分，积分常数C_0代表时间$t=0$时的反应物原始浓度，经过整理后则得：

$$\frac{C_0}{C}=e^{kt} \tag{3-8-18}$$

用拉伸强度、扯断伸长率或定伸应力等物理性能p及其原始值p_0分别代表反应物浓度C和$t=0$时的浓度C_0，则得

$$\frac{p_0}{p}=e^{kt} \tag{3-8-19}$$

两端取自然对数得

式时，可直接在图上通过等效值画一条与时间轴平行的直线，如图3-8-44中的虚线，使它与各条动力学曲线相交。与其交点对应的时间t_1、t_2、t_3和t_4即为等效时间。这种直接在动力学曲线上求等效时间的方法，优点是简单易行，缺点是误差较大。

三、寿命直线方程系数的计算

外推贮存期是根据式（3-8-22）或式（3-8-23）用回归分析的方法进行的。为了计算简便起见，令 $y=\lg t$，$x=\frac{1}{T}$，而把式（3-8-22）简化为：

$$y=a+bx \tag{3-8-25}$$

采用最小二乘法原理求出式中的系数 a 和 b，以建立一个确定的直线方程。

在这里，以橡胶试样在不同温度下进行热老化试验所得等效时间的对数和绝对温度的倒数为例，见表3-8-30，介绍计算寿命方程系数 a 和 b 的步骤如下：

表 3-8-30 等效时间的对数和绝对温度的倒数

试验温度 T，K	等效时间t的对数① $y=\lg t$	绝对温度的倒数 $x=\frac{1}{T}$	备注	试验温度 T，K	等效时间t的对数① $y=\lg t$	绝对温度的倒数 $x=\frac{1}{T}$	备注
333	1.970	3.003003×10^{-3}	试验次数	363	0.850	2.754821×10^{-3}	
343	1.630	2.915452×10^{-3}	$n=6$	373	0.510	2.680965×10^{-3}	
353	1.200	2.832861×10^{-3}		383	0.180	2.610956×10^{-3}	

① t 的单位为天。

$$\Sigma y^{①}=6.340 \qquad \Sigma x=16.798068\times10^{-3}$$

$$\bar{y}^{①}=1.05667 \qquad \bar{x}=2.799678\times10^{-3}$$

$$\Sigma y^2=8.9928 \qquad \Sigma x^2=47.136743\times10^{-6}$$

$$(\Sigma y)^2/n=6.699267 \qquad (\Sigma x)^2/n=47.029181\times10^{-6}$$

$$\Sigma(y-\bar{y})^2=\Sigma y^2-(\Sigma y)^2/n=2.293533 \qquad \Sigma(x-\bar{x})^2=\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n=0.107562\times10^{-6}$$

$$\Sigma xy=18.246400\times10^{-3}$$

$$(\Sigma x)(\Sigma y)/n=17.749959\times10^{-3}$$

$$\Sigma(x-\bar{x})(y-\bar{y})=\Sigma xy-(\Sigma x)(\Sigma y)/n=0.496441\times10^{-3}$$

$$b=\frac{\Sigma(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\Sigma(x-\bar{x})^2}=4615.4$$

$$a=\bar{y}-b\bar{x}=-11.865$$

将所得的 a 值和 b 值代入式（3-8-25）或式（3-8-23）中，得到一个确定的回归直线方程，即寿命方程为：

$$\hat{y}=-11.865+4615.4x \tag{3-8-26}$$

① $\Sigma y=y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6=1.970+1.630+1.200+0.850+0.510+0.180=6.340$，$y$的算术平均值$\bar{y}=\frac{\Sigma y}{n}=\frac{6.340}{6}=1.056667$。$\Sigma x$和$\bar{x}$的计算方法仿此。

或

$$\lg t = -11.865 + 4615.4 \cdot \frac{1}{T} \qquad (3\text{-}8\text{-}27)$$

根据式（3-8-26）或式（3-8-27）计算回归寿命的结果列于表3-8-31中，绘成寿命-温度直线图如图3-8-45所示。

由此得知，根据上例数据外推到25℃（298K）时的贮存期为：

$$t = 4179.59\text{天} = 11.50\text{年}$$

顺便说一下，在建立前面所述的性能（或其百分变化率）-时间直线化方程式时，也可仿照此法计算出系数 a 和 b。

表 3-8-31 计算所得的回归寿命

试验温度 T K(℃)	温度的倒数 $x=\frac{1}{T}$	回归寿命 $\hat{y}=\lg t$	回归寿命 t, d	试验温度 T K(℃)	温度的倒数 $x=\frac{1}{T}$	回归寿命 $\hat{y}=\lg t$	回归寿命 t, d
298(25)	3.355705×10^{-3}	3.623	4197.59	353(80)	2.832861×10^{-3}	1.210	16.22
313(40)	3.194888×10^{-3}	2.881	760.33	363(90)	2.754821×10^{-3}	0.850	7.08
333(60)	3.003008×10^{-3}	1.995	98.86	373(100)	2.680965×10^{-3}	0.509	3.23
343(70)	2.915452×10^{-3}	1.591	38.99	383(110)	2.610966×10^{-3}	0.186	1.53

四、相关性检验

上例表3-8-30中所给的试验值 x 和 y 假若有线性关系，则可利用所得的回归直线寿命方程进行外推，假若没有，则不能用来外推。x 和 y 的这种相关性是用数理统计中的相关系数 r 来检验的。

$$r = \frac{\Sigma(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x-\bar{x})^2 \cdot \Sigma(y-\bar{y})^2}} \qquad (3\text{-}8\text{-}28)$$

据式（3-8-28）计算上例的相关系数为：

$$r = \frac{0.496441\times10^{-3}}{\sqrt{0.107562\times10^{6}\times2.293533}} = 0.9995$$

根据自由度 $n-2=6-2=4$ 和显著性水平 $\alpha=0.05$ 查数理统计书中的相关系数表，得相关系数的起码值为0.811。因为 $r=0.9995>0.811$，所以上例所给的试验值 x 和 y 之间有良好的线性相关，建立回归直线方程是合理的。

图 3-8-45 温度-寿命直线图

五、贮存期失真问题的处理

实际上，橡胶热老化后物理性能的变化与时间的关系不一定象以上所述那样符合一级反应的规律[153,154]。假若都按一级反应处理，结果往往会出现失真问题。因此，有的资料中把

外推所得的回归寿命除以贮存系数 2 后所得的商作为贮存寿命[153]。贮存系数的大小因胶种和配方等而不同，一律采用 2 是不合理的。最近有人[155]从反应动力学公式方面提出处理贮存期失真问题的方法，认为应用最多的物理性能-时间变化关系式为：

$$\frac{p}{p_0}=ae^{kt^{\alpha}} \qquad (3\text{-}8\text{-}29)$$

式中 p——老化后的性能；

p_0——老化前的原始性能；

a——常数；

e——自然对数；

k——反应速度常数；

t——老化时间；

α——反应级数（或时间指数）。

图 3-8-46 反应性质的改变对寿命-温度相关性的影响

α 不一定都是 1，应该是一个大于 0 的非固定常数。用最小二乘法回归，取不同的 α 值去逼近，就可以得到较佳的 α 方程式。当没有自然老化数据检验时，可用最大相关系数和预测值与观察值之差的平方和的最小值作为选择最佳 α 值的判据。

另外，如图3-8-46所示，通过计算所得的对数寿命-温度倒数的关系图有时不一定是一条直线，而是一条以拐点为分界线的折线[147]。在较低的试验温度区域，反应A占优势，在较高的试验温度区域，反应B占优势。因此，这两部分的活化能是不同的。为了预报在常温下的贮存期，宜通过反应A占优势的较低的试验温度区进行外推，若从反应B占优势的较高的试验温度区向常温外推，往往会因斜率不同而导致错误的结果。

主要参考文献

〔1〕 化学工业部合成材料老化研究所编，《高分子老化与防老化》，化学工业出版社，1979年。
〔2〕 GB3511-83。
〔3〕 中央气象局编，《地面气象观测规范》，气象出版社，1979年。
〔4〕 《日射观测方法》，国家气象局，1956年修订，1982年重印。
〔5〕 大气监测检验方法科研协作组编，《大气监测检方法》，人民卫生出版社，1979年。
〔6〕 GB528—82。
〔7〕 GB527—82。
〔8〕 GB2941—82。
〔9〕 陈经盛等，《橡胶物理测试技术经验汇编》，431～448，全国橡胶通用物理试验方法标准化分技术委员会秘书组，1986年。
〔10〕 ISO/DIS 4665/1—1983.
〔11〕 ISO/DIS 4665/2—1983.
〔12〕 ISO 471—1977.

〔13〕 ГОСТ 9.066—76.
〔14〕 ГОСТ 11140—65.
〔15〕 ГОСТ 6992—68.
〔16〕 ASTM D518—83.
〔17〕 ASTM D1171—83.
〔18〕 ASTM D1435—79.
〔19〕 JIS D0205—1976.
〔20〕 JIS K6301—1975.
〔21〕 JIS A1410—1968.
〔22〕 日本ゴム协会编，《ゴム试验法》，1980年版。
〔23〕 日本防錆技术协会，防錆管理，15，8，13～23(1971)。
〔24〕 BS 2782; Part 5 Method 550A; 1981.
〔25〕 NF T46—041(1982).
〔26〕 NF T51—165(1971).
〔27〕 DIN 53386—1982.
〔28〕 ČSN 62—1528(1976).
〔29〕 PN—68/H—04650(1968).
〔30〕 TGL 18765(1968).
〔31〕 第一机械部广州电器科学研究所，"绝缘材料天然气候耐老化统一试验规程"，1960年。
〔32〕 第四机械部第十六研究所，"橡胶材料天然气候试验方法"，1963年。
〔33〕 第五机械部第五三研究所，"塑料自然气候老化试验方法"，1966年。
〔34〕 么枕生编著，《气候学原理》，科学出版社，1959年。
〔35〕 朱炳海，《中国气候》，科学出版社，1962年。
〔36〕 中国科学院自然科学规划工作委员会，《中国气候区划》，科学出版社，1959。
〔37〕 陈经盛等，橡胶大气老化试验条件的研究，1982年，(广东省广州市橡胶学会学术报告会交流资料)。
〔38〕 成都气象学校编，《气象观测》，农业出版社，1964年。
〔39〕 Зуев, Ю. С., Стандартизация 7, 27～28, 1963.
〔40〕 Кузьминский, А. С., Лежнев Н. Н., Зуев, Ю. С., "Окисление Каучуков и Резин", 1957.
〔41〕 化学工业部合成材料老化研究所，"橡胶动态大气老化试验机说明"，1970。
〔42〕 化学工业部合成材料老化研究所，老化通讯，1，1～3，1975。
〔43〕 Ахвледиани, О. А., Брелидзе, И. Д., "Каучук и Резина", No. 10, 56～57(1971).
〔44〕 化学工业部合成材料老化研究所，"DJ-1型大气加速老化试验机设计说明书"，1967。
〔45〕 化学工业部合成材料老化研究所，"DJ-1型大气加速老化试验机使用说明书"，1967。
〔46〕 化学工业部合成材料老化研究所，"DJ-1型大气加速老化试验机鉴定大纲"，1967。
〔47〕 日本东洋理化工业（株）产品样本，"跟踪太阳曝露装置：程序式·追光式"（1969）。
〔48〕 榆木尧，"涂装技术"，17，10，62～72(1978)。
〔49〕 スガ试验机株式会社，"太阳追迹はく露装置：WE—FP—M型使用说明书"。
〔50〕 ГОСТ 13916—68.
〔51〕 ГОСТ 9.002—72.
〔52〕 ISO 877—1976.
〔53〕 BS 2782: Part 5: Method 540A(1977).
〔54〕 NF T51—055(1980).
〔55〕 DIN 53388—1984.
〔56〕 ČSN 64 0245—1978.
〔57〕 JIS K 7101—1981.
〔58〕 ASTM G24—80.
〔59〕 ГОСТ 17170—71.
〔60〕 ISO 2230—1973.
〔61〕 BS 3574: 1963.
〔62〕 BSI 3F 68: 1977.
〔63〕 DIN 7716—1982.
〔64〕 NBN T31—011(1979).
〔65〕 GB 3512—83.

〔56〕 ISO 188—1982.
〔57〕 BS 903 Part A 19—1975.
〔58〕 ASTM D 573—1981.
〔59〕 DIN 53508—1977.
〔70〕 NF T 46—004—1985.
〔71〕 JIS K 6301—1975.
〔72〕 Geer, E. G., Evans W. W., India Rubber Journal, 61, 113(1921).
〔73〕 曾令斌，JS—10A电子计算机与硫化试验仪器、24台老化箱联用(1984年全国橡胶通用物理试验方法经验交流会资料)。
〔74〕 Geer, W. C., et. al., Ind . Rubber World, 55, 127～130(1916);CA, 11, 4, 407(1917).
〔75〕 ASTM E145—68(1981).
〔76〕 JIS K 7212—1977.
〔77〕 VDE 0472d/12. 77 X. Anhang.
〔78〕 Buist, J. M., The Applied Science of Rubber, 1142, 1143, Edward Arnold Ltd., London(1961).
〔79〕 田中瑞穗，久留宫弘幸，日本ゴム协会志，42，718～736(1969)。
〔80〕 日本ゴム协会编，ゴム试验法（新版），p. 385，昭和55年11月1日初版.
〔81〕 Koyo, J., Polym. Test , 3, 113～131(1982).
〔82〕 化学工业部合成材料老化研究所，橡胶热空气老化试验方法修订说明，1982年。
〔83〕 Juve A. E., and Shearer, R., India Rubber World, 128, 623(1953).
〔84〕 Schonlon, W. J. K., Rubber Chem. Technol., 28, 379(1955).
〔85〕 Shelton, J. R., Cox, W. L., Ind. Eng. Chem., 36, 728(1944).
〔86〕 Neal, A. M., Bimmermen, H. G., Vincent, J. R., Ind. Eng. Chem. 34, 1352(1942).
〔87〕 埃列娜·齐奥赛斯库 《高分子氧化中的短期研究》（中译本），490页，科学出版社，1984年。
〔88〕 A. C. 库兹明斯等，《橡胶氧化》，276页，中国工业出版社，1964年。
〔89〕 广州老化所橡胶组，"老化通讯"，3.1(1973)。
〔90〕 晨光化工厂，《塑料测试》，301页，燃料化学工业出版社，1973年。
〔91〕 北京橡胶院、上海化工机修四厂，YX-1氧吸收仪使用说明书。
〔92〕 Гавицкий, А. Б., Каучка и Резина 12, 44(1968).
〔93〕 日本ゴム协会志编，ゴム试验法（新版），393，1980年。
〔94〕 Vink, P., Rotteveel, R. T., et. al., Polymer Degradation and stability, 9, 133(1984).
〔95〕 陈忠汉，刘振海，全国高分子会议长春会议会刊，351，1962。
〔96〕 Shelton, J. R., Rubb. Chem. Tech., 30, 1251(1957).
〔97〕 Shelton, J. R., Rubb. Chem. Tech., 27, 671(1954).
〔98〕 Shelton, J. R., Rubb. Chem. Tech., 26, 632(1953).
〔99〕 Shelton, J. R., Rubb. Chem. Tech., 27, 120(1954).
〔100〕 田中瑞穗，ゴム协会志，45, 308(1972).
〔101〕 欧戈等，老化与应用，3,(1985)。
〔102〕 Blum, G. W., Shelton, J. R, et al., Rubb. Chem. Tech., 24, 999(1951).
〔103〕 Amerongen, G. J. Vam, Rubb. Chem. Tech., 24, 109(1951).
〔104〕 ISO 1431/1—1980, 1431/2—1982。
〔105〕 ASTM D1149—81.
〔106〕 ASTM D3395—82.
〔107〕 ГОСТ 9.026—74.
〔108〕 DIN 53509—T01—82.
〔109〕 JIS K6301—75.
〔110〕 NF T46—019—1980、NF T46—039—1980.
〔111〕 BS 903:Part A43:1982.
〔112〕 朱炳海，《中国气候》，183～184, 208～210, 238～239, 286, 317, 1962年。
〔113〕 封根泉，航空知识，5, 23(1974)。
〔114〕 上海化工学院三废研究组，上海化工，5, 23(1974)。
〔115〕 国外科技动态，2, 60～61(1978)。
〔116〕 CLAUDE THELAMON, PoLymer Testing, 3, 143～150(1982).
〔117〕 Wündrich, K., and Hentrich, H., Polymer Testing, 6, 219～238(1986).

〔118〕 Anmasson, M., Revue G'eneral des Caoutchucset Plastiques, 632(1983).
〔119〕 日本ゴム协会，"ゴム试验法"(新版)，1980。
〔120〕 ISO/DIS4665/3.
〔121〕 NF T46-042-1982.
〔122〕 Davices, A., Gardiner, D., Polymer Degradation and Stability, 4, 2, 145(1982)
〔123〕 峰松阳一，日本ゴム协会志，58, 1, 33(1985).
〔124〕 ASTM G23—1981.
〔125〕 JIS K6328-1977.
〔126〕 JIS A1415—1972.
〔127〕 ASTM D750—1968(1974).
〔128〕 ASTM G26—1977.
〔129〕 ゴム工业技术委员会第17分科会（ゴム引布），日本ゴム协会志，38, 503～528(1965).
〔130〕 SRIS3106—1983.
〔131〕 刘其华，老化通讯，2, 22～26(1974)。
〔132〕 BORMAN, W. F. H., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, MID-OCTOBER, 22, 14, 855, (1982).
〔133〕 濮家骝等，绝缘材料通讯，6, 1(1984)。
〔134〕 广州老化所，水坝胶与电缆胶湿热老化试验，1973(未发表)。
〔135〕 Косенкова, А. С. И ДР., Каучук и резина, 7, 20～22(1966).
〔136〕 西北橡胶所，特种橡胶，4, (1970)。
〔137〕 广州老化所，老化通讯，2, 39(1972)。
〔138〕 GARDNER, R. J., AND MARTIN, J. R, J. APPL. POLYM. SCI. 25, 2353(1980).
〔139〕 ГОСТ 9-064—76.
〔140〕 化工部合成材料老化研究所编，《高分子材料老化与防老化》，83页，175页，化学工业出版社，1979年。
〔141〕 A. C. 库兹明斯基等著，李连绪等译，《橡胶氧化》，207页，中国工业出版社，1964年。
〔142〕 李玉松等，探空气球胶的臭氧与光-臭氧老化试验报告，1967年（未发表）。
〔143〕 IEC 68—2—10J.
〔144〕 姜明生，环境条件与试验，5, 8(1983)。
〔145〕 Dakin, T. W., AIEE Transaction, 67, 1, 113(1948).
〔146〕 Dakin, T. W., Electro-Technology, 66, 6, 124(1960).
〔147〕 Clamroth, R., and Ruetz, Rubb. Chem. Technol., 56, 1, 31(1983).
〔148〕 李咏今，合成橡胶工业，8, 1, 38(1985).
〔149〕 广州合成材料老化研究所，老化通讯，3, 1(1973).
〔150〕 Cassel, B., and Gray, A. P., Plastic in Engineering, 33, 5, 58(1977).
〔151〕 Krizanovskg L., and Menthik, V., J. Therm. Anal., 13, 3, 57 (1978).
〔152〕 Любчанская, Каучук и резина, 4, 17(1963); 王维凤节译，橡胶译丛，58(1965).
〔153〕 Stokoe, A. L., AD755827, March. 1972.
〔154〕 柳长柱，合成材料老化与应用，1, 23(1985)。

第九章　耐介质性能试验

橡胶制品是现代工业和现代国防工业不可缺少的配件，其中不少配件往往在与各种介质相接触的情况下使用。如高压软管、棉线管、油箱、油罐、敏感元件及各种密封胶件等。由于科学技术的发展对橡胶配件的要求越来越高，不但要耐高温、低温，而且需要耐各种各样的强腐蚀性介质以及酯类合成油等。

由于耐介质试验对考核橡胶制品有着极其重要的作用，所以许多国家都已制订了国家标准，如英国标准BS903A16—75[1]、美国材料协会标准ASTM D471—79[2]、日本标准JIS K 6301—74[3]、联邦德国标准DIN53521—79[4]、苏联标准ГОСТ 9.030—74[5]、中国标准GB 1690—82[6]等，以及国际标准ISO1817—85[7]。各国标准从方法的试验原理、试验步骤到计算公式都基本相同，只是各国标准中所测试的项目有些不同，本章将加以介绍。

为了了解橡胶制品在某一条件下耐介质性能的优劣，就需要做耐介质试验，该试验是将试样浸入介质中，在规定的温度下经过一定时间测量试样体积、质量及各种性能的变化。

在耐介质试验过程中，硫化橡胶仅发生有限溶胀，这是由于化学键将各分子联结成空间网状结构。介质分子进入橡胶网状结构逐渐扩散，发生高弹形变而产生应力，阻止介质分子继续进入，当渗透压力等于该应力时溶胀停止进行，而达到平衡状态。不同的胶料由于分子量、极性、链的柔韧性、对称性、结晶度、支链及交联结构等不同，在同种介质中溶胀程度也不同。在不同的介质中溶胀程度基本遵循同性相容的原理[8]。例如极性橡胶（如丁腈橡胶）在极性的介质中（乙酸乙酯）则溶胀就大。而在非极性介质中(烃类、汽油)溶胀就小。

介质对橡胶的作用通常会引起介质被橡胶吸收；可溶组分从橡胶中抽出；与橡胶发生化学反应，吸收量通常要大于抽出量，因而最终是体积增加，称为溶胀。吸收介质能显著改变橡胶的物理和化学性质，从而使拉伸强度、扯断伸长率和硬度等发生变化，所以测量橡胶在介质中浸渍后的这些性能是非常重要的。由于可溶性组分，尤其是增塑剂和防老剂的抽出，同样能改变橡胶在介质干燥后所表现出来的物理性能和耐介质性能，所以测定橡胶经过浸渍干燥后的物理性能也是非常重要的。

耐介质试验可以帮助科研工作者选择胶种和配方，同时还可以控制产品质量。

第一节　耐液体试验

在耐介质试验方法中耐液体试验较为普遍。大体包括石油基的各种烃类油品、有机溶剂等，还有酯类合成油品以及无机酸、碱、盐等化学药品。而耐蒸汽、气体、粘性介质等则数量较少，而且在国内外这种较成熟的标准试验方法也不多，它们还常要借鉴耐液体试验方法。

一、体积、质量变化试验

本试验是将试样浸入规定的液体介质中，在规定的温度下经过一定时间，测量试样体积和质量的变化。

1. 试样

试样的长、宽各为25.0±0.1mm、厚度为2.0±0.1mm，成品试样的体积为1～3cm³。

2. 试验步骤

试验步骤请参阅GB1690—82。

3. 试验结果

（1）体积变化百分率ΔV(%)按式（3-9-1）计算：

$$\Delta V=\frac{(W_3-W_4)-(W_1-W_2)}{(W_1-W_2)}\times 100 \tag{3-9-1}$$

式中 W_1——浸泡前试样在空气中的质量，g；

W_2——浸泡前试样在蒸馏水中的质量，g；

W_3——浸泡后试样在空气中的质量，g；

W_4——浸泡后试样在蒸馏水中的质量，g。

（2）质量变化百分率ΔW(%)按式（3-9-2）计算：

$$\Delta W=\frac{W_3-W_1}{W_1}\times 100 \tag{3-9-2}$$

式中 W_1——浸泡前试样在空气中的质量，g；

W_3——浸泡后试样在空气中的质量，g。

代表每种试验品性能的试样为3个，取其算术平均值。

二、浸泡后的拉伸性能试验

本试验是将试样浸入规定的液体介质中，在规定的温度下，经过一定的时间测量试样的拉伸性能的变化。

1. 试样

试样形状和尺寸应符合GB528—82。

2. 试验步骤

每次试验应准备至少6个试样，其它步骤请参阅GB1690—82。

3. 试验结果

（1）拉伸强度变化百分数$\Delta\sigma$(%)按式（3-9-3）计算：

$$\Delta\sigma=\frac{\sigma_1-\sigma_0}{\sigma_0}\times 100 \tag{3-9-3}$$

式中 σ_0——浸泡前试样的拉伸强度，MPa(kgf/cm²)；

σ_1——浸泡后试样的拉伸强度，MPa(kgf/cm²)。

（2）扯断伸长率变化百分数$\Delta\Sigma$(%)按式（3-9-4）计算：

$$\Delta\Sigma=\frac{\Sigma_1-\Sigma_0}{\Sigma_0}\times 100 \tag{3-9-4}$$

式中 Σ_0——浸泡前试样的扯断伸长率，%；

Σ_1——浸泡后试样的扯断伸长率，%。

（3）用拉伸强度表示的耐油系数K_1按式（3-9-5）计算：

$$K_1=\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \tag{3-9-5}$$

（4）用扯断伸长率表示的耐油系数K_2按式（3-9-6）计算：

$$K_2=\frac{\Sigma_1}{\Sigma_0} \tag{3-9-6}$$

（5）用抗张积表示的耐油系数K_3按式（3-9-7）计算：

$$K_3=\frac{Z_1}{Z_0} \tag{3-9-7}$$

$$Z_0=\frac{\sigma_0\cdot\Sigma_0}{100}$$

$$Z_1=\frac{\sigma_1\cdot\Sigma_1}{100}$$

式中 Z_0——浸泡前试样的抗张积，MPa(kgf/cm²)；

Z_1——浸泡后试样的抗张积，MPa(kgf/cm²)。

代表每种试验品性能的试样至少是6个（浸泡前、后各至少3个），分别取其浸泡前后的3个试验数据的中值计算。

三、浸泡后的硬度试验

本试验是测定浸泡后，硬度（邵尔A）在20～90范围内的硫化橡胶及类似物。

1．试样

试样的厚度应不小于6mm，宽度不小于15mm，长度不小于35mm。试样达不到要求时，可用同样胶片重叠起来测量，但不准超过四层，并要求上下平行。成品试样按产品标准规定制备。

2．试验步骤

试验步骤请参阅GB531—83。

3．试验结果

以硬度计指针的相对刻度值为测定值，每个试样的测量点不小于三点，取其中值为试验结果。

四、硫化橡胶溶胀指数测定

本试验适用于分析天然橡胶及通用合成橡胶的硫化胶在各硫化阶段的硫化程度。

1．试样

从待测硫化胶样品上剪取宽度不限，厚度为1mm任意形状的胶条或胶片，称取40～50mg。

2．试验步骤

试验步骤请参阅GB7763—87。

3．试验结果

溶胀指数SI按式（3-9-8）计算：

$$SI=\frac{W_b}{W_a} \tag{3-9-8}$$

式中 W_b——溶胀以后试样质量，g；

W_a——溶胀以前试样质量，g。

对溶胀指数在3以内的，其相对误差允许范围在±1.0%，当溶胀指数大于3时，其相对误差规定在1.5%以内。试验结果取2个试样的平均值。

五、其它方法

1. 橡胶薄膜的浸油增厚试验

本试验是测定橡胶薄膜在油介质中浸泡前、后厚度的变化。

（1）试验步骤　准备3个以上的橡胶薄膜试样，用精密度为0.01mm的百分表测其厚度，每个试样测3点，并注明被测点的位置，将试样置于规定温度的介质中作用12小时后，取出试样立即测量原被测点的厚度，并详细检查有无起泡脱层。

（2）试验结果　浸油增厚变化Δh按式（3-9-10）计算：

$$\Delta h = h_1 - h_0 \tag{3-9-10}$$

式中　h_0——浸泡前试样的厚度，mm；

h_1——浸泡后试样的厚度，mm。

每次试验的试样不少于3个，取其结果的平均值。

2. 橡胶薄膜的浸油减量试验

本试验是测定橡胶薄膜在介质中浸泡前后质量减少的百分率。

（1）试验步骤　将做完耐介质试验（重量法）的试样串好，悬挂于70±2℃的恒温箱中，经4小时后或放在23±2℃下经10小时后，用精密度为0.001 g的天平测量试样在空气中的质量。

（2）试验结果　浸油减量百分率W按下式计算：

$$W = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \tag{3-9-11}$$

式中　W_0——浸油前试样质量，g；

W_1——浸泡干燥后试样质量，g。

每次试验的试样不少于3个，取其结果的平均值。

3. 橡胶在浸泡后的压缩永久变形试验请参阅GB1683，橡胶在浸泡后的压缩应力松弛试验请参阅GB1685—82

我国的耐液体介质试验方法与国际标准试验方法大同小异，但试验项目较少，如ISO 1817—75中规定了六种方法：①体积和尺寸变化；②被抽出的可溶物质；③浸渍后的拉伸应力-应变性能；④浸渍后的硬度；⑤烘干浸渍液体后的拉伸应力-应变性能；⑥烘干浸渍后的硬度。在试验温度方面我国标准只规定了室温和高温试验，而国际标准和某些国外标准中都有低温试验的规定。纵观耐液体试验方法，可发现我国的GB1690—82与国际标准ISO1817—75和一些先进国家标准相比较还有一定的差距，有待于今后去研究开发这些没有列入标准中的一些项目，使我国的耐液体介质试验方法等同采用国际标准。

第二节　影响因素

一、温度的影响

耐液体试验也和大多数物理试验项目一样，温度的影响是比较大的。在试验温度升高的情况下介质分子与橡胶分子运动加快，无论是配合剂的抽出还是橡胶的溶胀都随温度的增高而变大。

1. 室温

我国各地气温相差悬殊，如不采取必要措施而把20℃和35℃都当做室温进行试验将造成

试验结果的不可比性（见表3-9-1）。

表 3-9-1 不同室温下硫化橡胶经10号轻柴油试验后质量变化率对比

不同原油产地及试验条件 / 胶号	山东		大庆		玉门	
	20℃×24h	35℃×24h	20℃×24h	35℃×24h	20℃×24h	35℃×24h
陕-20	3.50	5.50	2.10	3.97	1.73	2.98
四-20	3.32	4.75	2.09	2.87	1.57	2.31
重-20	4.38	6.27	2.96	3.83	2.38	3.23
陕-21	0.65	1.38	0.27	0.64	0.24	0.60
四-21	−0.15	−0.35	−0.27	−0.61	−0.37	−0.75
重-21	2.70	4.13	1.67	2.98	1.55	2.46

表中室温相差15℃，而三个产地的介质油质量变化结果至少相差40%以上。温度越高变化越大，正负值都是如此。所以应严格执行试验标准的规定。

2. 高温

目前我国绝大部分高温耐液体试验都是在恒温箱中进行的，而且恒温箱采用水银接点温度计控制温度，此种温度计因精度有限，只能做控温使用，不能做指示温度之用。试验时应另加一支经校正的指示温度计来指示试验温度。

温度对各种液体试验都有很大影响，表3-9-2和表3-9-3是各种液体介质油在不同温度下对试验结果的影响。从两个表中可看出，无论试验结果是溶胀还是抽出，其试验结果的绝对值都随温度的升高而增大。因此，高温试验中温度的正确指示和精确控制是很重要的。

表 3-9-2 硫化橡胶用不同介质试验后质量变化率的对比

试验条件 / 胶号	45号变压器油			10号机油		
	60℃×24h	70℃×24h	80℃×24h	60℃×24h	70℃×24h	80℃×24h
陕-19	−2.50	−2.91	−3.19	−4.62	−5.87	−6.40
重-19	−2.64	−3.64	−4.49	−5.61	−5.90	−6.03

表 3-9-3 硫化橡胶用2号航空煤油和10号液压油溶胀后质量变化率对比

试验条件 / 胶号	2号航空煤油			10号液压油		
	70℃×24h	80℃×24h	90℃×24h	70℃×24h	80℃×24h	90℃×24h
氯丁橡胶	10.0	11.2	13.4	7.2	9.5	11.3
丁腈橡胶	4.3	4.6	5.1	2.1	2.4	3.4

另外，还要注意温度计的温包必须与试样在同一水平面上。为了保证箱中的温度均匀一致，最好在箱中放置一层试样，以保持箱内空气对流顺畅，温度均匀，防止死角。

试验证明，如果在箱中放两层试样，而箱内又无鼓风设备，箱中热空气不能很好循环，造成箱中温度不均匀。表3-9-4是恒温箱中温度不均匀性对试验结果的影响。

从表3-9-4中看出，虽然规定试验温度为100℃，而当箱中不同部位的温差最大可达5℃时，试验结果最大可差20%以上。这将影响到耐液体试验的准确性与可比性。

表 3-9-4 恒温箱中温度不均匀性对试验结果的影响

恒温箱部位	上层					下层				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
温度，℃	97.1	100.2	95.2	95.2	97.0	99.8	100.2	96.2	98.4	99.6
质量变化，%	1.54	1.70	1.49	1.60	1.70	1.66	1.80	1.63	1.57	1.78

注：1. 在规格为550×550×550mm的恒温箱中放两层隔板，在每层隔板中间和四个角分别进行试验。
2. 试验条件为：2号航空煤油100℃×24h。

二、时间的影响

众所周知，硫化橡胶的溶胀程度与时间长短有直接关系。一般情况下，时间长溶胀大，在试验过程中当介质的渗透压力等于橡胶试样的交联网应力时溶胀即停止进行，从而达到平衡状态。不同的胶料由于分子量、极性、链的柔韧性、对称性、结晶度、支链及交联结构等的不同，其平衡时间也不同。表3-9-5简单介绍丁腈橡胶-26基本配方在2号、3号橡胶试验用标准油中的不同时间质量变化情况。

表 3-9-5 不同时间对试验结果（ΔW，%）的影响

油名＼时间，h	24	48	72	96	120	168
2号标准油	2.78	4.00	4.79	5.30	5.49	5.89
3号标准油	12.81	15.23	15.91	16.22	16.42	16.68

注：试验温度为100℃。

三、矿物油中芳香烃含量的影响

橡胶耐液体试验中，大部分试验液体都是矿物油（石油产品）。由于不同产地的原油所炼制出的同类型油品的化学组成有较大差异。例如山东原油炼制的航空煤油芳香烃含量在16%左右，而新疆原油炼制的航空煤油含量在9%左右。虽然在GB1788—79标准中规定芳香烃含量在20%以下为合格品，但即使在这个范围内，芳香烃含量不同对橡胶的耐油性能影响也是很大的。

不同产地航空煤油（以下简称煤油）的烃族组成见表3-9-6。

不同产地煤油对橡胶溶胀性能的试验结果影响见表3-9-7。

表 3-9-6 不同产地煤油烃族组成

含量，%＼原油产地	山东	大庆	新疆	玉门	含量，%＼原油产地	山东	大庆	新疆	玉门
饱和烃	83.2	90.0	88.6	89.2	芳香烃	16.8	8.4	9.4	8.8
正构烷烃	24.0	36.0	9.7	20.8	单环芳烃	15.8	6.6	8.8	7.4
异构烷及环戊烷系物	59.2	29.0	58.2	45.1	双环芳烃	1.0	1.8	0.6	1.4
环己烷系物	—	25.0	20.7	23.9	损失及误失	—	—	<1	<1
烯烃	—	1.0	<1	<1					

从表3-9-7可清楚看出，由于山东原油炼制出的煤油芳香烃含量较高，质量变化最大，其余三个原油产地的煤油芳香烃含量基本接近，其试验结果也基本接近。

表 3-9-7 不同产地煤油对试验结果(ΔW,%)的影响

胶种 \ 产地	山东	大庆	新疆	玉门
氯丁橡胶	13.6	7.75	6.46	7.21
丁腈橡胶-18	7.28	5.07	3.03	4.36
丁橡胶-26	3.21	1.92	1.21	1.82
丁腈橡胶-40	−0.45	−0.46	−0.64	−0.51
丁腈橡胶/氯丁橡胶	14.50	8.40	6.71	7.43

注：试验条件 室温×24h。

煤油中芳香烃含量的变化对试验结果的影响见表3-9-8和图3-9-1。

表 3-9-8 煤油中芳香烃含量的变化对试验结果(ΔW,%)的影响

胶种 \ 芳烃含量，%	6.2	7.3	9.3	11.5	13.1	14.9	17.4	19.8
氯丁橡胶	10.0	11.7	13.1	14.3	15.7	17.7	18.5	19.8
丁腈橡胶-18	5.03	6.3	7.75	8.1	8.8	9.7	10.5	12.2
丁腈橡胶-40	−3.6	−2.7	−2.4	−1.8	−1.4	−2.2	−0.36	−0.2
丁腈橡胶/氯丁橡胶	12.3	14.6	15.6	16.9	17.0	18.7	20.5	22.8

注：试验条件 70℃×24h。

图 3-9-1 煤油芳香烃含量对试验结果的影响

1—丁腈橡胶/氯丁橡胶；2—氯丁橡胶；3—丁腈橡胶-18；4—丁腈橡胶-40

从表3-9-8和图3-9-1中可明显地看出橡胶在煤油中因芳香烃含量的不同试验结果有显著差别，芳香烃含量高质量变化大。所以，在煤油产品标准中虽然规定芳香烃含量不大于20%，但在这样的范围内，仍然会影响试验的可比性。

由于矿物油中的芳香烃含量不同对硫化橡胶耐溶胀性能影响较大，因此，在60年代末70年代初许多工业发达国家都纷纷制订出橡胶试验用标准油。本章第四节将详细介绍世界各国橡胶标准油规格及我国橡胶标准油的概况。以供广大工程技术人员参考。

石油产品中芳香烃含量的测定由于方法较为复杂，往往用测试苯胺点的方法来表征芳香烃的含量。一般情况下苯胺点低，芳香烃含量高，溶胀值大；苯胺点高芳香烃含量低，溶胀值也小。

第三节 耐其它介质试验

一、耐粘性介质试验

前面已经谈到，耐介质试验中以液体介质居绝大多数，但在日常检验工作中也有些粘性介质试验。粘性介质主要是指工业用凡士林以及采用不同化学成分合成和精制的润滑脂等。

工业凡士林滴点❶较低，大约55℃左右，当试验温度高于滴点温度时，介质即变成液体，而其它合成脂类的滴点大约都在150℃以上。在试验中试样接触粘性介质的面积大小将对试验结果有很大影响。试验时最好将粘性介质均匀地涂在试样表面上，使其均匀接触粘性介质。其试验方法可参照GB1690—82进行。

二、耐蒸汽介质试验

本试验是将试样置入水、油及其它化学药品的蒸汽中，经一定时间，测量其质量、体积和其它物理性能的变化。该试验在国内较少采用，其试验方法也可参照GB1690—82进行。

三、耐特种介质及化学药品试验

所谓特种介质是指腐蚀性极强的介质，在试验时达到浸渍规定时间后，用不锈钢或铝制镊子取出试样，然后用蒸馏水清洗，再按GB1690—82的方法进行试验。

橡胶的耐油性能可由浸油溶胀后质量增加或减小进行定质，而橡胶的耐化学药品性能难以定量测定。因为橡胶在接触化学药品时虽然也溶胀，但在大多数情况下要产生龟裂等变化。

在日本标准JIS K6380—76工业用橡胶圈垫材料标准中规定了耐酸、碱性能的试验方法。而在JIS K6342—77中则规定：将试片分成三组，一组浸泡在10%的氢氧化钠溶液中，一组浸泡在25%的盐酸中，剩下一组浸泡在50%的硫酸中。在室温下经70小时后测定其拉伸强度，并与浸泡前进行比较，计算拉伸强度下降率。

第四节　橡胶试验用标准油

一、各国标准油概况

（一）介绍70年代标准油概况

硫化橡胶的耐液体介质试验是一项十分重要的测试项目，而试验中的液体介质又是非常关键的问题。多年来我国一直采用商品油进行试验，商品油在试验中有很多弊病，由于原油产地不同，所含烃族也不同，对试验结果有很大影响。所以，在试验中往往造成许多争议，直接影响到评定产品质量的优劣。

进入70年代，世界上许多发达国家都已先后研制出橡胶试验用标准油。如英国、美国、日本、联邦德国、法国都已制订出本国的标准油规格，见表3-9-9，国际标准化组织ISO 1817—75已规定国际通用标准油规格，我国也于1986年初制订了橡胶试验用标准油GJB 127—86。

橡胶标准油的分类如下。

从表3-9-9中可看出橡胶试验用标准油大体上可分三类。

1. 参考燃料

参考燃料也可称纯净液体（我国称为易挥发标准油），它是以易挥发的异辛烷和甲苯按不同比例（体积比）配制而成。甲苯含量多（芳香烃多）则橡胶溶胀大。进入80年代，在国际标准ISO 1817—85和法国标准NF T46—013—85中都规定了醇型参考燃料油。这些参考燃料都是模拟燃料油的一种标准油。我国的参考燃料也已列入部分标准中开始应用。

---

❶ 滴点——在规定的加热条件下，由脂杯中试样滴出第一滴或流出油柱25mm时的温度。

表 3-9-9 各国采用橡

各国标准号 / 规格	国际ISO 1817—75				英国 BS903 A16—75				美国ASTM D471—79			
标准油	项目 / 油号	№1	№2	№3	№1	№2	№3		№1	№2	№3	№5
	苯胺点，℃	124±1	93±3	69.5±1	123.9±1	93±3	69.5±1		124±1	93±3	70±1	115±1
	运动粘度mm²/s	20±1	20±2	32±2	19.5±2	20±2	32±2		18.7～21	19.2～21.5	31.9～34.1	10.78～11.88
	闪点，℃(开口)	243	240	165	245	240	165		243	240	163	240
参考燃料	介质 / 分类	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
	异辛烷	100	70	50		100	70	50		100	70	50	60
	甲苯		30	50	100		30	50	100		30	50	40
工作液体	介质 / 代号	100	101			100	100A	101		101	102		
	1号标准油	95				1号标准油	95						
	氯化烷基黄原酸盐	5				同ISO					同BS100A		
	二-2-乙基己基癸二酸酯		99.5			硫、磷、氮填加剂		5		同ISO			
	吩噻嗪		0.5					同ISO					

注：1. 栏中的№1、№2、№5油运动粘度为98.9℃下所测值，№3油为37.8℃下所测值、CЖP-1、2、3均为100℃下
2. 标准油规格均为各国耐液体介质试验方法标准中的附录。

2. 标准油

它是粘度较高不易挥发的石油基油品（烃类），按不同苯胺点分类见表3-9-9，通常有三种标准油即№1、№2、№3，1979年以后美国ASTM D471—79又增加№5标准油；联邦德国DIN 53521—79增加A20/NP11标准油。这些标准油模拟了许多润滑油、液压油、电器油等的性能。

3. 工作液体

工作液体其中又可分为两类，一种是石油基（烃类）工作液体100，它是由95%的1号标准油和5%的氯代烷基黄原酸盐添加剂的混合物，该液体主要是模拟润滑油中加入某些腐蚀性添加剂的标准工作液体。另一种是酯类工作液体101，它是由99.5%二-2-乙基己基癸二酸酯和0.5%酚吩噻嗪所组成，酯类标准油中还有SAENOA磷酸酯标准油(三-*n*-丁基磷酸酯)，它主要是模拟合成酯类液压油，工作液体在我国尚未着手进行研制。

（二）介绍ISO 1817—85标准油规格

随着科学技术的发展，国际间的贸易往来不断增加。70年代制订的标准油规格已满足不了80年代的需求，特别是近几年，包括我国在内的一些国家为了节约石油能源，不断在汽油中加入一定比例的酒精，制成醇型汽车燃料油。ISO 1817—85中的标准油规格较过去（ISO 1817—75）更加完整，科学性更强。

1. 模拟标准燃料

标准燃料规格如表3-9-10。

胶试验用标准油规格

日本 JIS K6301—74			联邦德国DIN 53521—79				苏联ГОСТ9.030—74			法国 NF T46—013—85[9]			
№1	№2	№3	№1	№2	№3	A20/NP11	СЖР-1	СЖР-2	СЖР-3	№1	№2	№3	
123.9±1	93±3	69.5±1	124±	93±3	70±1	78±0.5	120～125	93～97	71～75	124±	93±3	70±1	
18.7～21	19.2～21.5	31.9～34.1	18.7～21	19.2～21.5	31.9～34.1		17.6～21.5	16.5～19.5	4.5～5.0	20±1	20±1	33±1	
243.3	240.5	167.2	243	240	163		250	200	160	240	240	160	
A	B	C		A	B	FAM		A	B	A	B	C	E
100	70	50	异辛烷	100	70	30		70	50	100	70	50	
			甲苯		30	50		30	50				
	30	50	二聚异丁烯			15					30	50	100
			乙醇			5							
	100	101								101	102	103	
	同ISO	同ISO								同ISO	同BS100A		三-n-丁基磷酸盐

所测值。

表 3-9-10 标准燃料规格

液体	组成	含量，%(V/V)	液体	组成	含量，%(V/V)
A	2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)	100	D	2,2,4-三甲基戊烷	60
B	2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)	70		甲苯	40
	甲苯	30	E	甲苯	100
C	2,2,4-三甲基戊烷	50	F	直链烷烃(C_{12}～C_{16})	80
	甲苯	50		1-甲基萘	20

表3-9-10中所列的液体可作为硫化橡胶的分级或质量控制中所采用的标准液体，这种分级控制的依据是在碳氢化合物的液体（石油燃料）中橡胶性能的变化。

（1）液体B、C和D合理地模拟了现在通用的汽油对橡胶的影响，但同一级（如防爆率相同）汽油及同样配比的汽油，其组成的变化仍然很大，因此要采用这三种液体才能包括这些组成的变化范围。

（2）含有酒精的车用汽油见表3-9-11，目前仅有少数地区用这种燃料，预期日后将得到广泛应用。由于相当少量的酒精存在都会使通常的耐油橡胶产生不均称反应，因此，建议使用适当液体中含有酒精以模拟此种燃料，然而目前尚没有单独的试验液体可以模拟众多燃料的这种多变性能。

（3）液体F用来模拟柴油、民用加热用油及类似的锅炉油，一种相应的试验液体已经商品化了。

（4）用分析纯试剂可以配制出各种试验液体。

表 3-9-11 含有酒精的标准燃料规格

液体	组成	含量，%(V/V)	液体	组成	含量，%(V/V)
1	2,2,4-三甲基戊烷(异辛烷)	30	3	2,2,4-三甲基戊烷	45
	甲苯	50		甲苯	45
	二异丁烯	15		乙醇	7
	乙醇	5		甲醇	3
2	2,2,4-三甲基戊烷	25.35（相当于表中液体1的84.5%(V/V)）	4	2,2,4-三甲基戊烷	42.5
	甲苯	42.25		甲苯	42.5
	二异丁烯	12.68		甲醇	15
	乙醇	4.22			
	甲醇	15.00			
	水	0.50			

2. 标准油规格

标准油规格如表3-9-12。

表 3-9-12 标准油规格

性能	指标			试验方法
	1 号油	2 号油	3 号油	
苯胺点，℃	124±1	93±3	70±1	ISO 2977
运动粘度，$m^2/s(\times 10^6)$	20±1①	20±1	33±1②	ISO 3104
闪点，℃最低	240	240	160	ISO 2592

① 为99℃时测量。
② 为37.8℃时测量。

表3-9-12中的1号标准油是一种“低体积增加油”，它是一种精确控制的混合物，这种矿物油的混合物的成分是由溶剂萃取的，经化学处理、脱蜡的石蜡残渣和中性油。2号标准油是一种“中体积增加油”，它是由经过选择的海湾沿岸的环烷粗制品的高粘度馏分经溶剂萃取，再经酸和陶土处理而得到的油。3号标准油是一种“高体积增加油”，它是一种精确控制混合物，由经过选择的海湾沿岸的环烷粗制品，经过真空蒸馏得到的两种润滑油成分组成。这些油与ASTM 1号、2号、3号标准油完全相同。

3. 模拟使用液体

（1）101液体 是由二-2-乙基己基癸二酸酯（一种合成润滑物质——增塑剂）99.5%与吩噻嗪0.5%的混合物，这种液体是用来模拟合成二酯型润滑油。

（2）102液体 是95%的1号标准油与5%的烃类化合物油添加剂的混合物，添加剂含有29.5～33%的硫、1.5～2%的磷及0.7%的氮。该液体用以模拟某种高压液压油，它代替本标准以前版本中的100号工作液体。

（3）103液体 是三-n-丁基磷酸酯。该液体用以模拟飞机中使用的磷酸酯液压油。

（4）化学试剂 在产品使用中所遇到的同样浓度下，采用同样的化学试剂进行试验，

一般试验时没有一定规定，ISO 175所列出的化学试剂可供参考使用。

二、我国标准油概况

（一）易挥发标准油

在国外易挥发标准油称为参考燃料或试验液体。经过对比试验证明，国内不同产地的（如抚顺石油二厂、山东齐鲁化工总公司、兰州炼油厂）以及化学纯的异辛烷与甲苯对橡胶的溶胀基本一样，可以互相通用。

（二）橡胶试验用标准油

1．1号标准油

1号标准油于1976年着手研制，它是以大庆（石蜡基）原油，经减压蒸馏的减四线馏分油和残渣油，经进一步加工精制的中间产品按比例调合而制成。在研制过程中还与从美国引进的ASTM1号油进行了大量的对比试验。试验证明我国的1号标准油已基本达到国际标准水平。

2．2、3号标准油

是以新疆克拉玛依中间基（接近环烷基原油）原油的润滑油馏分的精制油与其它润滑油组分调合而成。在研制过程中先后与联邦德国、美国、日本的2、3号标准油进行了大量的对比试验工作。并制订了橡胶试验用标准油（1、2、3号）的技术标准。

三、橡胶试验用标准油的应用

众所周知，新产品新技术的研制成功，完全是为了促进生产的发展和科学技术进步，当然，我国橡胶标准油的研制成功也不例外。

目前，国际标准化组织ISO及许多先进国家的一些标准都已采用标准油做试验。我国采用标准油做试验才刚刚开始，从几年来的试验证明，橡胶试验用标准油的质量稳定、价格较进口油便宜、试验数据稳定、重现性好、便于管理等特点。下面试举几例介绍一下先进国家和我国标准采用橡胶试验用标准油情况。见表3-9-13和表3-9-14。

表 3-9-13 各国标准中采用标准油情况

标准代号及名称	采用介质	标准代号及名称	采用介质
ISO 1823/1—75岸上排吸油橡胶软管	燃料B、C、D	BS 5118—80 压缩空气胶管	1号标准油
ISO 2929—75油槽车输油胶管	燃料 C	BS 3158—85 飞机地面加油和泄油用橡胶软管组合件	燃料 B
ISO 4079—78织物增强的液压胶管	3号标准油	JIS K6343—82 输油橡胶软管	燃料 A
ISO 6134—81蒸汽橡胶软管 规范	3号标准油		

表 3-9-14 我国部分标准中采用标准油情况

标准代号及名称	采用介质
GB 3683—83 钢丝编织液压胶管	1号或3号标准油
GB 9588—88 输送常规石油基燃油用橡胶软管	燃料：B、C
GB 9570—88 海岸输油用橡胶软管	燃料：C、D、3号标准油
GJB 251—87 低压缩永久变形氯橡胶胶料	燃料：B
HG6—407—79 航空橡胶零件及型材用胶料	1号标准油
HG6—669—83 常规武器、舰艇用橡胶制品混炼油	1号标准油

积极地采用国际标准和国外先进标准是我国一项重要的技术经济政策。从表3-9-13中可看出国际标准和先进国家标准中燃油的试验几乎都采用A、B、C或D液体；而液压油系统则都采用3号标准油进行试验；高粘度润滑油采用1号标准油试验。建议今后制（修）订技术标准时凡有耐介质油试验项目的，应一律采用橡胶试验用标准油，所采用的标准油也应完全与国际标准和先进国家标准所采用的标准油等同。

附录 GB1753—79稀释剂、防潮剂挥发性测定法

本标准适用于防潮剂及稀释剂挥发性能的测定。以其与乙醚挥发时间的比值表示。

一、一般要求

材料和仪器设备

中速定性滤纸：ϕ 9cm；

皮试注射器：1ml；

秒表：分度0.2 s；

特制木箱：如图3-9-2所示。

图 3-9-2 试验木箱

1—ϕ8注射器孔；2—移门孔；3、4—观察玻璃窗；5—ϕ8装夹子孔

图 3-9-3 试验夹

特制木箱前后有两孔，安置观察玻璃窗，左右两孔装夹子（如图3-9-3所示），顶部一孔放注射器；左门能移动。

二、测定方法

用夹子将事先放在干燥器中干燥好的定性滤纸夹住，放入木箱中，将夹子两端伸出左右壁小孔外，转动夹子使滤纸成水平放置。在恒温恒湿下将注射筒装入乙醚后放在木箱的顶孔中，滴一滴乙醚于滤纸上，同时开动秒表，然后转动夹子，使滤纸垂直于观察玻璃窗之间，观察至乙醚痕迹消失时停止秒表，再用同样方法测出被测溶剂的挥发时间。

三、计算方法

挥发性(x)按下式计算：

$$x = \frac{t_1}{t_2}$$

式中 t_1——被试溶剂挥发的时间，s；

t_2——乙醚挥发之时间，s。

本试验应平行做两次，取其平均值。两次测定之差不大于平均值的10%。

主要参考文献

〔1〕 BS 908A16—75.

〔2〕 ASTM D471—79.

〔3〕 JIS K6301—74.

〔4〕 DIN 53521—79.

〔5〕 ГОСТ9.030—74.

〔6〕 GB 1690—82.

〔7〕 ISO 1817—85.

〔8〕 抚顺化工学院高分子专业，高分子物理，137，1977。

第十章　电性能试验

近年来，随着新型橡胶材料的不断出现，其应用迅速扩大，作为绝缘材料和导电材料等的使用范围也愈来愈广。因此，作为评价绝缘和导电性能的电性能试验便成了不可缺少的测试项目之一。另外，由于测试研究的发展，电性能试验除了用于产品的正常检验外，对新材料的研制、高聚物分子结构的研究、高聚物分子热运动情况的分析、高聚物空间规整程度的研究等都有所帮助。同时，这些参数也可以非常灵敏地发现材料的性能变化。所以，很好地了解和正确进行电性能试验成了非常有意义的工作。

橡胶的基本电性能试验有直流电压下的电阻（或电导）率，包括硫化胶的表面电阻率和体积电阻率，交流电压下的介电常数和介电损耗角正切，又称介电损失系数，交流电压下的工频击穿介电强度、耐电压、直流电压下的击穿介电强度和耐电压、导电橡胶和抗静电橡胶电性能的测试等。下面分别就其基本概念、原理、一般理论知识、测试概况、影响测试的因素及其分析等进行介绍。

在橡胶电性能的测试中，主要是进行板状试样的测试，所以，本章重点叙述板状试样的电性能测试方法。

第一节　试样的制备与处理[1,2,6,8～10]

试样的制备工艺及试样在试验前的状态处理，对试验结果有直接影响。因此，必须严格控制试样的制备工艺，试验前，严格控制试样处理条件。

试样制备工艺过程与一般橡胶试验用试样的制备相同，但要严格控制塑炼程度、分散状态、配合顺序和方法、硫化方法和硫化程度等。

试样在试验前必须进行处理，通过处理达到：①使试样消除加工所产生的内应力；②使试样在室温和测试温度下达到平衡状态；③为适应使用条件，将试样放在特殊状态下进行处理，以使其反映使用性能，如温度、湿度、酸、碱、盐及各种有机溶剂等。

试样及其处理条件和方法如下。

（1）试样的规格和数量　试样的规格和数量如表3-10-1所示。

表 3-10-1　国家标准的试样规格的数量

试　样	试样规格，mm			
	GB1692—81	GB1693—81	GB1694—81	GB1695—81
板　状	正方形边长50^{+1}_{-0}或100^{+1}_{-0} 圆盘形$\phi50^{+1}_{-0}$或100^{+1}_{-0}	边长100^{+1}_{-0} $\phi100^{+1}_{-0}$	— $\phi38^{+1}_{-0}$，$\phi50^{+1}_{-0}$，$\phi100^{+1}_{-0}$	边长50±1，100±1 ϕ50±1，100±1
棒　状	长50^{+1}_{-0}	—	—	—
管　状	长50^{+1}_{-0}或100^{+1}_{-0}	长100^{+1}_{-0}	长50或70	长100±1
试样厚度，mm	上述四个标准中，软质橡胶皆为1±0.2；硬质橡胶除GB1695要求为4±0.2外，余皆为2±0.2			
试样数量	皆为不少于3个			

（2）试样外观要求　试样表面应光滑，无裂纹、气泡和机械杂质，边缘无毛刺等。

（3）试样处理　试样先经检查确定是否合格，后用蘸有溶剂（对试样不起腐蚀作用）的绸布擦洗，再按如下方法处理。

① 一般处理　将试样放置在温度为23±2℃（或23±5℃）和相对湿度为65±5%的条件下（室内或容器内）处理24小时。

② 高温处理　温度与时间按产品标准规定，处理时先将温度升至规定温度，然后将试样放入，并开始计时。

③ 受潮处理　一般在温度23±2℃（或23±5℃）及相对湿度为95±3%的条件下处理24小时，试样放入后开始计时。

④ 浸水处理　一般在温度为23±2℃（或23±5℃）的蒸馏水中浸24小时，试样放入后开始计时。

⑤ 浸化学药品处理　如酸、碱、盐、绝缘油、挥发油、清漆、石蜡等，其相应浓度按产品标准规定。一般在温度23±2℃（或23±5℃）下浸润24小时，试样放入后开始计时。

⑥ 当试样的处理有特殊要求时，可按产品标准规定。

经过一般处理的试样，可直接接入线路中进行测试；高温处理后，需将试样放在温度为23±2℃（或23±5℃）及相对湿度为65±5%的条件下冷却达到热平衡后，再进行试验；经受潮或浸液体介质的试样，试验前应用滤纸吸去表面液滴，从取出试样到试样完毕不应超过5分钟；热态试验时[4]，应根据产品标准规定，使试样基本达到热平衡，方能进行试验。

第二节　绝缘电阻率的测定[1~3、6、8、12、13]

一、基本概念

硫化橡胶因绝缘电阻率不同可分为：绝缘橡胶、导电橡胶和抗静电橡胶，本节内容仅适用于绝缘橡胶，即电阻大于$10^6\Omega$的硫化橡胶，而导电橡胶和抗静电橡胶的电阻率测量在第五节中叙述。

在绝缘电阻率测定中，国家标准为GB1962—81，美国材料试验学会标准为ASTM D257—83，国际标准为ISO2951—74，英国标准为BS903/C1—82和BS903/C—82，联邦德国标准为DIN53596—74。

（一）定义

1．绝缘电阻

加于试样上的直流电压和流过试样的全部电流之比，称绝缘电阻。它包括体积电阻和表面电阻两部分。

2．体积电阻和体积电阻率

加于试样上的直流电压与流过试样体积内的电流之比，称为体积电阻，用R_v表示。单位体积（$1cm^3$）内电介质所具有的电阻值，称体积电阻率，用ρ_v表示。

3．表面电阻和表面电阻率

加于试样表面上的直流电压与流过表面层上的电流之比，称为表面电阻，用R_s表示。若在材料表面上取一任意大小的正方形，电流从这正方形的相对两边通过，该正方形的电阻值就是表面电阻率，用ρ_s表示。

（二）电阻率的基本计算公式

电阻率一般不能从仪表上直接测出，而是通过所测的电阻值及电极和试样的尺寸算出。试验时，板状试样电极配置如图3-10-1所示。

图 3-10-1 板状试样电极配置

1—测量电极；2—环电极；3—试样；4—高压电极

在测体积电阻率时，将直流电压加于测量电极与高压电极之间，其体积电阻率按下式计算：

$$\rho_v = R_v \frac{S}{d} \qquad (3\text{-}10\text{-}1)$$

式中 ρ_v——体积电阻率，Ω·cm；

R_v——体积电阻，Ω；

S——测量电极面积，cm^2；

d——试样厚度，cm。

在测表面电阻率时，将直流电压加于测量电极与环电极之间，其表面电阻率按下式计算：

$$\rho_s = R_s \frac{2\pi}{\ln\frac{D_2}{D_1}} \qquad (3\text{-}10\text{-}2)$$

式中 ρ_s——表面电阻率，Ω；

R_s——表面电阻，Ω；

D_1——测量电极直径，cm；

D_2——环电极内径，cm。

二、绝缘电阻测定的意义

应用高分子电介质作为绝缘材料的情况愈来愈多，橡胶也不例外。所以，测定橡胶的绝缘电阻，在实用上有非常重要的意义。例如：根据温度升高绝缘电阻降低的现象，通过测定绝缘电阻可以判断电器设备绝缘温升情况。根据材料受潮后，绝缘电阻大大降低的现象，可以用测定绝缘电阻来判断设备绝缘受潮情况等等。

另外，也可把绝缘电阻的测定用于胶料物性的研究和老化程度的判定等方面。例如：通过试样的电流，一般认为由吸收电流和传导电流组成。吸收电流随施加电压时间的增加而相应地衰减，传导电流一般可以认为是不随时间变化的。吸收电流随时间的变化，反映了极化时间的变化。所以，以被分离的吸收电流随时间的变化，可以得到关于支配极性基的松弛现象的分子运动知识。从传导电流的变化，可判断材料的受潮情况和材料的老化情况，还可间接测定玻璃化温度，相对评价交联密度，判断热固化树脂的硬化程度等。

三、绝缘电阻的一般理论知识

为便于介绍，一般选用电阻的倒数——电导来进行叙述。

橡胶电介质的电导有两种：一种由电介质本身的电子或离子的运动所决定，称作固有电导；另一种是由电介质中所含杂质离子的移动所引起的，称作杂质电导。在弱电场中，在常温或较高的温度下，电子所具有的热运动能量，都不足以使电子激发。所以，由电子引起的电导无关紧要。只有在强电场或光的作用下，橡胶电介质中的电子才有可能被激发而参与电

导，这时的电介质可能主要具有电子电导或离子与电子的混合电导。

具有离子结构的固态电介质，因其固着在点阵上的离子具有最小能位，它们在热的作用下能发生振动。就其平均值来说，热运动的能量虽比离子的激发能量小，但由于热运动能量不是平均分配于每一个离子，总有某些离子获得足够的能量，离开点阵而移到点阵间的半稳定状态位置上，同时留出了自己的“空穴”。点阵间半稳定状态的离子，有可能再移动而落入另一些“空穴”上，而电场的存在使这些移动具有方向性，因而形成电流。

具有原子晶格和分子晶格的电介质，其电导仅由杂质含量决定。

橡胶类有机物质中，其分子没有离子离解趋向的材料，在纯净状态时，其电导率都很小。但是，大多数由无定形有机物质制成的绝缘材料，通常含有大量易于引起离子离解的杂质（如催化剂、硫化剂、润滑剂、填充剂等都是杂质的来源，天然树脂中含有的杂质更多）。其中，特别是水分的存在，使多孔性物质吸附一些水分子，造成内部的强极性区，从而促使电导增加。极性物质吸水后，能被水溶解，以致增大电导。其效应视溶解程度而定。因而，它们之中有些电导率仍然很高。

当电场强度增大到一定值（10^5～10^6V/cm 以上）后，电子开始参与电导，随着电场强度的增加，电流中的电子分量不断增加。由于电场改变了电子数目，因此，欧姆定律在这种电场范围内已不适用。

关于绝缘体的表面电导，在干净的表面上很小，但当外来的导电性物质附着于表面时，其电导将迅速增大，尤其是水分吸附于极性聚合物的表面，最为严重。水与空气中的二氧化碳，周围的盐类或介质本身的溶性杂质污染电介质表面时，则使表面电导显著增大。由于吸附水分的能力与材料的本性有关，因此，常将表面电导看成是电介质本身的性能。

四、绝缘电阻率的测定

测定绝缘电阻的方法有检流计法、高阻计法、电桥法、带有各种电位计的充电法等。目前广泛应用前二种（详见GB1692）。

1．检流计法

其测试原理图示子图3-10-2。

图 3-10-2 检流计测试原理示意图

E—直流电源；V—直流电压表；R—保护电阻；K_1、K_2—转换开关；K_3—放电短路开关；A、B、C—电极；R_x—被测试样；R_N—分流器；G—检流计

按图3-10-2的接线，根据测试要求，用K_2选择ρ_v或ρ_s的测定。加上电压后，用分流器逐渐增大分流比，直至检流计有明显的偏转格数（大于10mm），在加电压1分钟时，读取偏转格数。断开试验电压，将试样短路放电1分钟，改变电压极性重复测量。取二次偏转格数

的平均值。其电阻率按式（3-10-3）和式（3-10-4）计算。

板状试样的体积电阻率ρ_v：

$$\rho_v = R_v \frac{S}{d} = \frac{U \cdot N \cdot S}{C_a \cdot a \cdot d} \tag{3-10-3}$$

其中 $S = \frac{\pi}{4}(D_1 + g)^2$

板状试样的表面电阻率ρ_s：

$$\rho_s = R_s \frac{2\pi}{\ln D_2/D_1} = \frac{U \cdot N \cdot 2\pi}{C_a \cdot a \cdot \ln D_2/D_1} \tag{3-10-4}$$

式中 ρ_v——体积电阻率，Ω·cm；

ρ_s——表面电阻率，Ω；

U——试验电压，V；

C_a——检流计电流常数，A/mm；

S——测量电极有效面积，cm^2；

D_1——测量电极直径，cm；

N——分流比；

a——偏转格数，mm；

d——试样厚度，cm；

D_2——环电极内径，cm；

g——测量电极与环电极间距离，cm。

关于管状试样和棒状试样测电阻率的计算公式参考GB1692。

在这个方法中，因受仪器精度限制，其测量电阻值的上限为$10^{13}\Omega$，且操作复杂。目前很多高绝缘材料的出现，使用检流计法无法测出其电阻值，因面，采用新的测试方法，例如高阻计法等。

2：高阻计法

其测试原理图见图3-10-3。

图 3-10-3 高阻计测试原理图

R_0—高压直流电源；K_1—充、放电开关；K_2—测定ρ_v和ρ_s的转换开关；K_3—控制充电时间和讯号进入高阻计时间的短路开关；R_x—试样；R_0—标准电阻；U—测试电压；U_0—R_0上电压降；P—放大器；CB—指示仪表

由图3-10-3可知，试样与高阻计中的输入电阻R_0串联，将R_0上产生的电压降U_0放大后，由指示仪表直接得出电阻R_x：

$$R_x = \frac{U}{U_0} \times R_0$$

电阻R_0应是不易老化的高值电阻，且在一定的温度和湿度范围内，能保持其电阻值恒定。

放大器有直流放大的直接放大型和把直流变换成交流放大后再检波的变换型。其电阻测量范围随放大器的种类而不同。在外加电压100V时，最大可测值达10^{15}～$10^{16}\Omega$。例如国产高阻计就有$10^{12}\Omega$ GZ-1型高绝缘电阻测试仪、$10^{14}\Omega$ D-6850型高阻计和$10^{10}\Omega$ ZC-31-1型振动电容式超高阻计等几种。

在电阻值低于$10^{5}\Omega$时，多用电桥法，如惠斯顿电桥等。另外还有用电桥法原理测试电阻值为$10^{14}\Omega$的设备。关于其它测试方法，目前都很少使用，因此不再叙述。

用高阻计法测电阻时，其操作步骤可参照GB1692和仪器使用说明书进行。关于测试电压的选择，既要考虑到足够的电压指示而又不使试样击穿。另外，考虑到为了进行材料对比试验，应尽量选用相同电压下进行测试。测试后，按式（3-10-5）～式（3-10-9）计算电阻率。

板状试样：

$$\rho_v = R_v \cdot \frac{S}{d} \tag{3-10-5}$$

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{2\pi}{\ln D_2/D_1} \tag{3-10-6}$$

管状试样：

$$\rho_v = R_v \cdot \frac{2\pi l}{\ln D_B/D_A} \tag{3-10-7}$$

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{2\pi D_B}{g} \tag{3-10-8}$$

棒状试样：

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{\pi D_0}{g} \tag{3-10-9}$$

式中 ρ_v——体积电阻率，Ω·cm；

ρ_s——表面电阻率，Ω；

R_v——体积电阻，Ω；

R_s——表面电阻，Ω；

l——测量电极有效长度，$(l = l_1 + g)$，cm；

l_1——测量电极的长度，cm；

D_A——管试样内径，cm；

D_B——管试样外径，cm；

D_0——棒试样直径，cm。

其它参数均同式（3-10-3）和式（3-10-4）。

五、影响因素及其分析

（一）测定时间

通过试样的电流，随时间的增加而迅速衰减，经过一定时间后，其电流趋于一稳定值。

随时间而衰减的电流称吸收电流[3,12]。它是由于介电吸收现象的存在及电极上部分离子移动消耗而使离子的总数减少的结果，因而使电流随时间而衰减。吸收电流的产生，主要由于电介质中发生了缓慢极化（如不均匀结构或夹层电介质的高压式极化、松弛式极化等）过程的结果。这些缓慢的极化过程，则有可能观察到电流随时间衰减的现象。趋于极限值后的电流是不随时间而变的，称为传导电流（或称漏导电流）。而当切断电压，并将两极短接时，亦发现有反向放电电流，也同样随时间减少，具有和充电时相似的规律（如图3-10-4所示）。

图 3-10-4 通过试样的电流与时间的关系

i_{ab}—吸收电流；i_{cb}—传导电流

表 3-10-2 测试时间对体积电阻率ρ_v的影响

单位：Ω·cm

测试时间，min \ 胶料	硅橡胶	氯丁橡胶	硬质橡胶
0.5	1.16×10^{15}	4.25×10^{14}	8.59×10^{15}
1.0	2.01×10^{15}	4.72×10^{14}	1.59×10^{16}
1.5	2.63×10^{15}	5.01×10^{14}	2.24×10^{16}
2.0	3.01×10^{15}	5.24×10^{14}	2.79×10^{16}
2.5			3.31×10^{16}

由于电流随时间而变化，所以要确定电介质的电阻非常困难。工程上一般认为经过几十秒到几十分钟后，电流才接近稳定值。为便于测量比较，一般采用加上电压后 1 分钟时所测得的数值。

从实际测试情况及一些测试研究中可知，对一些高阻值的绝缘材料来说，1 分钟是不恰当的，有时可能产生1～2个数量级的差别。根据几年实测情况，绝大部分橡胶高阻值绝缘材料在2～3分钟时，其吸收曲线才基本趋于平坦，此时的测定值较合适。因此，建议测试电化时间采用：当电阻值低于或等于10^{14}Ω·cm时，采用 1 分钟；当电阻率值高于10^{14}Ω·cm，尤其是10^{16}Ω·cm以上时，采用 2 分钟为宜。表3-10-2是测试时间对测试值的影响情况。

（二）测试温度

由传导电流算出的体积电阻率ρ_v，根据资料[12]介绍与温度具有指数关系，即

$$\rho_v = A\cdot e^{\frac{B}{T}} \tag{3-10-10}$$

式中 A——物质的特性常数（受离子浓度、性质及温度的影响）；

B——与介质活化能有关的系数；

T——绝对温度，K。

由式（3-10-10）可知，体积电阻率ρ_v与物质的结构及组成有关，当温度升高时，固体电介质中主要是由于自由离子数目的增加而使电阻率减少，而橡胶类有机物质的离子主要来源是易于产生离子离解的杂质（如催化剂、硫化剂、填充剂等都是杂质的来源）。

高分子电介质在温度高于玻璃化温度时，离子的数目和其活动能量迅速增加，所以，ρ_v将急剧减小。

图3-10-5表示体积电阻率与温度的关系。图中各个温度下的体积电阻率是以20℃的值作为 1 的相对值。

由图3-10-5可以看出，体积电阻率的测定受测试温度的影响较显著。因此，在标准方法中，温度应予以明确的规定。我国标准GB1692规定为23±2℃。

（三）湿度

橡胶类高分子材料的绝缘电阻，一般随着吸湿量的增大而迅速减小。这是因为橡胶类物质多数含有大量趋于离子离解的杂质（如催化剂、硫化剂等），当吸湿后，由于不纯物离子的浓度增大，使之内部造成强极性区，促使电阻降低。对表面电阻而言，由于水分子相互间的作用力，水易扩散并将其表面润湿，当水与空气中的二氧化碳、周围的盐类或介质本身的溶性杂质污染时，则使表面电阻极显著下降。图3-10-6是橡胶介质的电阻率随湿度而变化的情况。对于多孔易吸湿的介质或极性介质影响就很小。另外由于不同物质吸湿速度也不同，因此，在试样处理和测试时都应注意湿度的影响，我国规定湿度范围为65±5%，试样处理时间不少于24小时。

图 3-10-5 体积电阻率随温度的变化
1—天然橡胶；2—异丁橡胶；3—氯丁橡胶

图 3-10-6 湿度对体积和表面电阻率的影响
1—异丁橡胶ρ_v；2—天然橡胶ρ_s；3—天然橡胶ρ_v；4—异丁橡胶ρ_s

（四）测试电压

由于一般橡胶电介质的击穿电场强度较高，在远低于击穿电压的弱电场下，电子所具有的热运动能量都不足以使电子激发。所以，由电子引起的电导无关紧要，此时电导的变化仅由杂质所决定，受电压变化的影响不大。图3-10-7是电压对测试值的影响情况。从图中可以看出，测试电压对电阻值的影响不大。

（五）测试电极

试验中，电极是测试系统中的重要组成部分。由于电极的不同，其与试样接触情况也不同，因而直接影响测试结果。电极一般包括接触电极和辅助电极两种。

图 3-10-7 测试电压对体积电阻率的影响
1—硅橡胶；2—氯丁橡胶

1. 接触电极

接触电极的种类很多，如铝箔、导电橡胶、铜、水银、石墨涂料、导电性银涂料、金属喷涂、金属镀层等。其中以水银电极接触最好，但因有毒，所以很少作为日常测试用。以铝箔电极、导电橡胶电极和铜电极为最常用，而且都可得到满意的测试结果。对硬质橡胶来说，可以用铝箔电极和导电橡胶电极。而对软质橡胶采用黄铜电极即可满足要求。

在使用铝箔电极时，常常用硅油、凡士林等作胶粘剂，使其与试样相接触。而且必须加上足够的压力，使其消除皱纹，然后进行测试。纵然这样，也很难消除因胶粘剂薄膜而造成

的误差。假如薄膜厚度可降至0.0025mm，而对于厚度低于0.25mm的低阻值试样，薄膜的影响仍是相当厉害的。尤其测表面电阻率时，油污往往残留在间隙的表面上，要弄干净所有的间隙表面，而又不破坏铝箔电极的边缘是非常困难的，同时操作也较麻烦。因此，对软质橡胶可不用铝箔电极，而直接由铜电极接触或用导电橡胶电极。

导电橡胶电极也是常用的电极，它具有操作方便的优点。当硬度较小时，不大的压力就可保证电极与试样的接触良好。试验证明，用导电橡胶电极测得的电阻率与用金属箔时数值相近，且阻值偏低。这说明采用导电橡胶电极进行正常测试是令人满意的，而且更接近真值。因此，应推广应用。一般采用厚度小于0.5mm、阻值为几欧姆至几十欧姆的导电橡胶最合适。

关于其它种类的接触电极虽各有其优越性，但大多制作麻烦，不宜大量试验用。表3-10-3是几种常用接触电极材料对测试值的影响情况。

表 3-10-3 几种接触电极材料对测试值（ρ_v）的影响　　单位：Ω·cm

胶种＼电极种类	黄　铜	铝　箔	导电橡皮	水　银
硅橡胶 1	2.39×10^{15}	2.26×10^{15}	2.00×10^{15}	—
硅橡胶 2	3.06×10^{16}	2.53×10^{16}	2.29×10^{16}	—
丁腈橡胶	4.02×10^{14}	3.53×10^{14}	3.06×10^{14}	—
硬质橡胶	2.06×10^{15}	1.61×10^{16}	1.51×10^{16}	1.52×10^{16}

2. 辅助电极

目前使用的辅助电极多为黄铜电极，如图3-10-8所示，其尺寸列于表3-10-4。

图 3-10-8 板状试样电极配置图

1—试样；2、3—接触电极；4—测量电极；5—环电极；6—高压电极

在使用图3-10-8所示的电极系统时，因其操作不方便，上、下电极不易保持同心，测量电极和环电极之间的距离很难保持均匀一致，所以可采用如图3-10-9所示的固定支架电极。再把导电橡胶电极直接与铜电极粘合，使试验能顺利进行。

（六　试样厚度

在测表面电阻时，由环电极流向测量电极的电流，并非仅仅是沿试样表面的那一理想表面层的电流值，而且包含着通过试样体内的部分电流，如图 3-10-10 所示。因而造成表面电

表 3-10-4 电极尺寸　　单位：mm

D_1	D_2	D_3	D_4	H_1	H_2
25±0.1	29±0.1	40	≥40	30	5
50±0.1	54±0.1	74	≥74		

阻的测量误差。一般采用减小 d（试样厚度）或增大 g（测量电极与环电极之间的距离）的

图 3-10-9 支架电极示意图

1—使高压电极上、下移动的传动机构；2—绝缘板；3—绝缘支架；4—高压电极；5—试样；6—测量电极；7—环电极；8—绝缘底板

图 3-10-10 体积电流对表面电流的影响

1—测量电极；2—环电极；3—试样；4—高压电极；5—通过试样内部的电流

办法，来减少测量误差。

在体积电阻的测量中，g 大了，便使通过测量电极的电流不仅是与测量电极相同面积的电流，而且加上了趋向外侧的电流，造成计算复杂，因而 g 小些好。考虑到在同样电极下测定表面电阻和体积电阻时，通常将 $g/d=2$ 为宜。我国标准中已规定测量电极与环电极之间的距离为2mm，所以，只有选择试样厚度来满足测量要求。选1.0mm厚的试样最好。但根据产品要求可选1～2mm，若更厚，则可能增大测试误差。在进行材料对比试验的情况下，应选用相同厚度的试样进行试验。表3-10-5是试样厚度对测试值的影响情况。

表 3-10-5 试样厚度对ρ_v测试值的影响 单位：Ω·cm

试样厚度，mm \ 胶种	硅橡胶 1	硅橡胶 2	氯丁橡胶	硬质橡胶
0.5	7.41×10^{15}	3.40×10^{16}	1.08×10^{15}	—
1.0	6.40×10^{15}	3.11×10^{16}	7.48×10^{14}	1.57×10^{16}
1.5	5.38×10^{15}	3.02×10^{16}	—	1.52×10^{16}
2.0	—	2.62×10^{16}	5.34×10^{14}	1.46×10^{16}
2.5	3.36×10^{15}	2.54×10^{16}	—	—

第三节 介电常数和介质损耗角正切的测定[2,3,6,7,14]

各种硫化橡胶所测定的介电常数和介质损耗角正切，在广泛的频率范围内并不是固定不变的。在宽广的频率下不能使用相同的仪器和方法进行测量，国际上大都按照不同频率范围应用不同的仪器和方法。

在国际标准中尚无专用于橡胶的标准方法，一般绝缘橡胶的测试大多参考国际电工委员会议文件 250 号[16]，同样美国材料试验学会标准 ASTM D150—81 也仅适于一般的绝缘材料，英国标准BS 903/C3—82中包括两种方法，一种是工频和音频下的测定方法，另一种是高频下的测定方法，我国标准有两种方法，GB 1693—81（工频）和GB 1694—81（高频）。

一、基本概念

（一）定义

1．介电常数

所谓绝缘材料的介电常数是表示在单位电场中，单位体积内积蓄的静电能量的大小。把绝缘材料作为电介质制成的电容器，用指定频率测定电容器的等效并联静电容量与将电介质换成真空场合的静电容量的比，叫介电常数，用ε表示。

$$\varepsilon=\frac{C}{C_0} \tag{3-10-11}$$

式中　C——电容器极板间有电介质存在时的电容；

C_0——极板间为真空时电容器的电容。

由此可见，介电常数又表示电容器极板间为电介质时比真空时电容器的电容量增加的倍数。另外，电容本身是极板间提高单位电压所需电容数，因此，介电常数又是表明电介质储电能力大小的一个物理量。

2．介质损耗角正切

在电场作用下，电介质在单位时间内消耗的能量，称为电介质的损耗，用P表示。为了互相比较，常采用单位体积中消耗的功率值来表示，称为损耗率，用p表示。为了说明电介质在电场中消耗能量的能力，最常用的是由此电介质所组成的电容电路中，电流和电压相位差ϕ的余角δ和余角的正切tgδ，称为损耗角和损耗角正切。关于损耗角正切又可表示每个周期内介质损耗的能量与储存的能量之比。

（二）介质损耗的等效电路

为了说明交流电场下的介质损耗，实际上常用一个理想电容器和一个串联的等效电阻（串联电路）来代替；或用一个理想电容器和一个并联的等效电阻（并联电路）来代替。其等效电路和矢量图如图3-10-11所示。

图 3-10-11　损耗电介质的等效电路及矢量图
（a）并联电路及矢量图；（b）串联电路及矢量图

对于并联电路，消耗的有功功率P及损耗角正切为：

$$P=E^2\omega C_p\mathrm{tg}\delta \tag{3-10-12}$$

所以

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{1}{\omega C_pR_p} \tag{3-10-13}$$

对于串联电路，消耗的有功功率及损耗角正切为：

$$P=\frac{E^2\omega C_s\mathrm{tg}\delta}{1+\mathrm{tg}^2\delta} \tag{3-10-14}$$

$$\mathrm{tg}\delta=\omega C_sR_s \tag{3-10-15}$$

式中　ω——角频率；

E——外加电压；

R_s——串联等效电阻；

R_p——并联等效电阻；

C_s——串联等效电容；

C_p——并联等效电容。

二、介电常数和介质损耗角正切测定的意义

橡胶电介质的介电常数、介质损耗角正切在实用上具有非常重要的意义。在电力工程上使用的电介质，希望tgδ小。因为在交变电场情况下，tgδ大，则电介质会过分发热，热作用特别会使那些耐热等级低的有机电介质的绝缘性能发生不可逆的变化（老化），严重时可导致热击穿。作为振荡电路元件的电介质，若tgδ大，则使电路阻尼增大，振荡很快衰减。电介质的tgδ除直接影响电气设备的性能外，还可影响设备的尺寸、重量和成本。根据tgδ的变化，还可判断电介质是否受潮或老化，绝缘受潮后，tgδ可增加10～20倍（绝缘电阻可降低10～15倍），因此，反应是很灵敏的。根据介质损耗与其受潮时间的关系，即 $tg\delta=f(t)$ 的变化速度也可判断电介质受潮程度。干燥时，温度升高，ε 变化不大，电导却成指数上升，使有功电流分量增大，因而tgδ大大增加。受潮后，温度升高，则使ε有较明显的增大，使无功电流分量有某些增长，因而 tgδ 的增加变慢。根据气孔中游离气体随外界电压的不同而使介质损耗也不同的关系，即$tg\delta=f(u)$ 游离曲线，可以判断绝缘物中是否含有气孔等。另外还可以利用电介质高频发热而加热本体的方法，进行如层压塑料的生产等。

介电常数和介质损耗角正切不仅在实用上是重要的，而且还可用于研究高聚物的分子结构，并能详细分析高聚物分子热运动的情况。

三、介电常数和介质损耗角正切的一般理论

在交变电场作用下，电介质除了由电导引起的能量损耗外，还由于周期性的极化存在而引起能量损耗。电导和极化过程产生能量损耗的实质为：电荷移动时（电导和极化过程中电荷都在移动），将它在电场中所吸收的能量部分地传给周围分子，使电磁场能量转变为分子的热振荡，能量消耗表现在电介质的生热效应上。电力工程中所用之绝缘材料，除上述损耗外，还有附加的电介质损耗。其来源之一是由外来的与电介质本身无关的半导电性杂质（如水、氧化铁、碳等）所引起，即使含量极微，也能引起很大的附加损耗。这主要是由于杂质中所含的大量离子所致。另外，电介质中所包含的气体在高电压下产生游离也能引起损耗。

电介质的极化损耗中，其中建立极快的极化过程（如电子式极化和离子式极化），实际上不产生能量损耗，在这一过程中所出现的电流是纯电容电流。只有那些缓慢的极化过程（松弛式、高压式极化）才产生能量损耗。松弛式极化和热运动有关，在极化的过程中，为克服热运动的影响，电场必须作功，从而使电介质发热。

松弛式极化损耗，随外加电压的频率增大而增加。在直流电压下，这项消耗为零。当电压变化的周期差不多等于极化建立所需的时间时，则损耗随频率的增长最快，频率更高时，虽然单位时间内反复极化的次数增加，但由于每次极化都未能得到充分的发展，因而损耗随频率的增长逐渐缓慢，并趋于一稳定值。

在某一固定频率下，当电介质达到某一温度，使电介质极化建立时间和外加电压变化周期相近$\left(\text{温度 } t_m\text{时，} \tau_0\approx\frac{1}{2f}\right)$时，tgδ亦出现最大值，如图3-10-12所示。已知损耗率 p 与$\varepsilon\cdot tg\delta$有关，而$\varepsilon$的变化范围不大，因此$P$也应在$t_m$ 时出现最大值。温度低时，介质的热运动将没有那么强烈，损耗会减小；温度过高时，质点间的联系削弱，因而损耗也会降低。

若电介质中损耗主要是由于电导所引起，则损耗率及损耗角正切与频率及温度的关系完

全由泄漏电导γ_{CR}所决定。而γ_{CR}与频率无关，与温度增加成指数规律上升。

图 3-10-12 仅考虑极化过程时电介质的P、ε和tgδ与T的关系

实际上工程用电介质除了电导引起的损耗外，还有因其结构不均匀而引起的电介质损耗，而不均匀结构的产生，可能是由于偶然混入的杂质，也可能是由于故意加入的其它成分，如橡胶中的各种填充剂等。由于不均匀结构的多样性及其所含成分的多样性，因此，其损耗机理和规律也是多种多样的，没有一个通用公式可以概括。若电介质中所含各种成分均当作其本体，则电介质的不均匀性本身并不会引起附加损耗。因为在电介质分界面上空间电荷积聚无论如何强烈，但它引起的有功吸收电流总不可能大于导电的电介质中的电流。所以，不均匀性的存在及其程度和分布仅引起电介质损耗在性质上的某些改变。例如可能引起tgδ在某一频率或温度范围内出现松弛的最大值。

四、介电常数和介质损耗角正切的测试概况

介电常数和介质损耗角正切的测试一般分工频下的ε和tgδ、音频下的ε和tgδ及高频下的ε和tgδ，现分别叙述之。

（一）工频（50Hz）介电常数和介质损耗角正切的测定

工频ε和tgδ的测定，可参考GB 1693，采用的仪器是工频高压电桥。其试验步骤为：将试样接入电桥C_x的桥臂中，加上试验电压，根据电桥使用方法进行平衡，读取R_4和tgδ（或C_4）。其原理图见图3-10-13。

图 3-10-13 工频高压电桥试验原理图

T—试验变压器；C_s—标准电容器；C_x—试样和电极；R_3—可变电阻；C_4—可变电容；R_4—固定电阻；G—电桥平衡指示；ϕ—放电器

当电桥平衡后，式（3-10-16）是成立的。

$$Z_x \cdot Z_4 = Z_s \cdot Z_3 \tag{3-10-16}$$

由式（3-10-16）可直接得出：

$$\mathrm{tg}\delta = 2\pi f C_4 R_4 \cdot 10^{-12} \tag{3-10-17}$$

当$f=50\mathrm{Hz}$，$R_4=\dfrac{10000}{\pi}\Omega$时，则

$$\mathrm{tg}\delta = C_4 \cdot 10^{-6}$$

由式（3-10-17）可知，可用C_4直接表示出tgδ值。因此，由仪表上可直接读取tgδ值。由式（3-10-16）和式（3-10-17）可得出：

$$C_x = C_s \frac{R_4}{R_3}\left(\frac{1}{1+\mathrm{tg}^2\delta}\right) \tag{3-10-18}$$

式中 C_s——标准电容器电容，pF；

R_4——标准电阻，Ω；

R_3——标准可调电阻，Ω；

C_x——试样电容，pF。

由此可算出介电常数ε为：

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0} \tag{3-10-19}$$

式中 C_0——电极间距为试样厚度时，处于真空下的电容量，pF。

将式（3-10-18）代入式（3-10-19），则：

$$\varepsilon = \frac{C_s R_4}{C_0 R_3(1+\mathrm{tg}^2\delta)} \tag{3-10-20}$$

再将试验时所用电极（板状或管状）的真空电容C_0与电极尺寸之关系式代入式（3-10-20），便可得到下面的计算公式。

板状时：

$$\varepsilon = \frac{11.3 \cdot dC_s R_4}{SR_3(1+\mathrm{tg}^2\delta)} \tag{3-10-21}$$

当tg$\delta \leqslant 0.1$时，tg$^2\delta$值可忽略不计，则式（3-10-21）变为：

$$\varepsilon = \frac{11.3 dC_s R_4}{SR_3} \tag{3-10-22}$$

管状时：

$$\varepsilon = \frac{1.8 C_s R_4 \ln D_B/D_A}{R_3(L_1+g)(1+\mathrm{tg}^2\delta)} \tag{3-10-23}$$

同理，当tg$\delta \leqslant 0.1$时，可简化为：

$$\varepsilon = \frac{1.8 C_s R_4 \ln D_B/D_A}{R_3(L_1+g)} \tag{3-10-24}$$

式（3-10-19）～式（3-10-24）中

d——试样厚度，cm；

C_s——标准电容器电容，pF；

R_4——固定电阻，Ω；

R_3——标准可调电阻，Ω；

S——电极有效面积，cm^2，$S = \frac{\pi}{4}(D_1+g)^2 = \frac{\pi}{4}D^2$；

L_1——管状试样测量电极长度，cm；

D_1——测量电极的直径，cm；

D——测量电极的有效直径，cm；

D_B——管外径，cm；

D_h——管内径，cm；

g——测量电极与环电极间距，cm。

（二）音频介电常数和介质损耗角正切的测定

音频ε和tgδ的测定多数采用电桥法。如国产QS-16电容电桥原理图见图3-10-14。

图 3-10-14 QS-16电容电桥原理示意图

当电桥平衡后，由电桥平衡条件，直接可以测出试样的电容量C_x为：

$$C_x=C$$

所以，

$$\varepsilon=\frac{C_x}{C_0}=\frac{C}{C_0}$$

式中 C——标准电容器电容，pF；

C_0——无试样时电极间距等于试样厚度的电容，pF。

tgδ值也可直接测出：

$$\text{tg}\delta=D\frac{f}{f'} \qquad (3\text{-}10\text{-}25)$$

式中 D——电桥平衡时，损耗因数D的读数；

f——所求音频损耗时的频率，Hz；

f'——电桥平衡时的测试频率，一般为1000Hz。

当频率f为1000Hz时，则

$$\text{tg}\delta=D \qquad (3\text{-}10\text{-}26)$$

也可以直接用电导G测定tgδ，此时

$$\text{tg}\delta=\frac{G}{\omega C_x} \qquad (3\text{-}10\text{-}27)$$

式中 G——电桥平衡时电导G的实际值；

ω——角频率，$\omega=2\pi f$；

C_x——试样电容，pF。

其它的测量仪器常用的有：音频西林电桥和VKB型电容电桥等。其测试都是在电桥平衡后，读取相应的值，计算出ε和tgδ。其计算方法与工频时相同。

（三）高频介电常数和介质损耗角正切的测定

高频时，介电常数ε和介质损耗角正切tgδ的测定多采用谐振升高法（如Q表）和变电纳法（如各种高频介质损耗测试仪），参见GB1694。

1．谐振升高法

用谐振升高法测定高频ε和tgδ时，多采用Q表，其测试原理图见图3-10-15。其操作按所用仪器说明书进行。读取C_1、C_2、Q_1和Q_2，并计算tgδ和ε。

在这个线路中，耦合元件R_b设计成无感的。若保持回路中电流不变，则回路发生谐振时，其谐振电压V_2比输入电压V_1高Q倍，即

$$V_2=QV_1 \qquad (3\text{-}10\text{-}28)$$

因此，可直接把电压指示刻成Q值。

当回路谐振时，如果电感保持不变，则其谐振电容C是不应该变化的。在这种情况下，

图 3-10-15 Q表测试原理图

A—电流表；R_b—偶合电阻；L—辅助线圈；C—标准电容；C_x—试样；V—电压表（用Q值表示）

试样的等效电容C_x和试样的等效电导G_x分别为：

$$C_x = C_1 - C_2 + C_0 \tag{3-10-29}$$

$$G_x = \omega C'\left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1}\right) \tag{3-10-30}$$

试样的介电常数为：

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0} \tag{3-10-31}$$

在谐振回路中，回路的Q值决定于整个回路的损耗情况。很明显，无试样时，回路Q值最高，而加上试样后，回路Q值降低。根据这个道理，可以测出tgδ，经计算得出：

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{C'(Q_1 - Q_2)}{Q_1 Q_2 C_x} \tag{3-10-32}$$

式（3-10-29）～式（3-10-32）中

C_1、Q_1——电极间距为试样厚度而无试样时，谐振回路的标准电容值（pF）及Q值；

C_2、Q_2——电极间有试样回路谐振时，标准电容器的指示值（pF）及回路Q值；

C'——无电极时，回路谐振标准电容器的指示值，pF；

C_0——与电极面积相同，间距为试样厚度时的真空电容值，pF。

板状试样时，配用支架电极测量，试样等效电容量C_x为：

$$C_x = C_1 - C_2 + C_0 \tag{3-10-33}$$

其中：

$$C_0 = \frac{S}{11.3d} \tag{3-10-34}$$

当电极直径为38mm时，则

$$C_0 = \frac{1}{d} \tag{3-10-35}$$

试样的介电常数ε为：

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0} \tag{3-10-36}$$

试样的介质损耗角正切tgδ为：

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{C'(Q_1 - Q_2)}{Q_1 Q_2 C_x} \tag{3-10-37}$$

式（3-10-33）～式（3-10-37）中

d——试样厚度，cm；

S ——电极面积，cm^2；

其余符号与式（3-10-29）～式（3-10-32）中相同。

管状试样时，用导线把试样两电极与Q表测量接线柱相连，则试样电容量C_x为：

$$C_x = C_1 - C_2 \tag{3-10-38}$$

试样介电常数ε为：

$$\varepsilon = \frac{C_x}{C_0} \tag{3-10-39}$$

其中，

$$C_0 = \frac{L}{1.8\ln\frac{D_2}{D_1}} \tag{3-10-40}$$

试样损耗角正切$tg\delta$为：

$$tg\delta = \frac{C_1(Q_1 - Q_2)}{Q_1 Q_2 C_x} \tag{3-10-41}$$

式（3-10-38）至（3-10-41）中

L——电极长度，cm；

D_1——管状试样的内径，cm；

D_2——管状试样的外径，cm；

C_1、Q_1——无试样时谐振电容量（pF）及Q值；

C_2、Q_2——有试样时谐振电容量（pF）及Q值。

2．变电纳法

变电纳法测试多采用各种高频介质损耗测试仪。其测试原理图见图3-10-16。

其试验操作步骤按所用仪器说明书进行，并读取C_1、C_2、ΔC_1、ΔC_0，然后按式（3-10-44）和式（3-10-45）计算$tg\delta$和ε。

图 3-10-16 LCG-1型高频介质损耗仪原理图

C—可调电容；C_T—管形微调电容；C_0—主电容；
C_x—试样；L—谐振线圈

图 3-10-17 变电纳法谐振曲线

对于这种谐振回路来说，其谐振曲线是对称的，并且其形状随回路的电导不同而变化。其谐振曲线图见图3-10-17。

由图3-10-17可知：除谐振点对应一个谐振电容C_r外，其它任意调谐电压上均对应两个电容C_a和C_b。若线路中电导小，则曲线中C_a与C_b之差ΔC亦小，反之ΔC变大。因此，电导与ΔC有关，且可写成如下关系式：

$$G = \frac{\omega(C_a - C_b)}{2\sqrt{q-1}} = \frac{\omega\Delta C}{2\sqrt{q-1}} \tag{3-10-42}$$

式中 G——等效电导；

ω——角频率；

ΔC——失谐至同一电压V值时电容的差值；

$q=\frac{V_i^2}{V^2}$——表明选取失谐电压的情况。

由此得出试样的电导G_x为：

$$G_x=\frac{\omega(\Delta C_i-\Delta C_0)}{2\sqrt{q-1}} \tag{3-10-43}$$

式中 ΔC_i——有试样时，两次失谐至V值电容变化量，pF；

ΔC_0——无试样时，两次失谐至V值电容变化量，pF；

其它符号与式（3-10-42）相同。

因此，$\mathrm{tg}\delta_x$的值为：

$$\mathrm{tg}\delta_x=\frac{G_x}{\omega C_x}=\frac{\Delta C_i-\Delta C_0}{2C_x\sqrt{q-1}} \tag{3-10-44}$$

由式（3-10-44）可知，在$\mathrm{tg}\delta_x$的测量值为1×10^{-4}时，则ΔC_i和ΔC_0的变化是很小的。所以，在测微电极上，加上一个微调管形电容器，以便更准确地测定ΔC_i和ΔC_0。

介电常数的测定，是在测出试样电容量C_x后，按式（3-10-45）计算：

$$\varepsilon=\frac{C_x}{C_0} \tag{3-10-45}$$

式中 C_x——试样的等效电容，pF；

C_0——与电极面积相同，间距为试样厚度时的真空电容值，pF。

板状试样时，配用测微电极进行测量，试样等效电容量为：

$$C_x=C_1-C_2+C_0 \tag{3-10-46}$$

其中：

$$C_0=\frac{S}{11.3d} \tag{3-10-47}$$

介电常数：

$$\varepsilon=\frac{C_x}{C_0} \tag{3-10-48}$$

介质损耗角正切：

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{\Delta C_i-\Delta C_0}{2C_x} \tag{3-10-49}$$

式中 C_1——测微电极间距为d而无试样时，谐振电容量，pF；

C_i——测微电极间有试样时，谐振电容量，pF；

ΔC_i——有试样两次衰减至谐振峰0.707时，微调电容变化量，pF；

ΔC_0——无试样两次衰减至谐振峰0.707时，微调电容变化量，pF；

S——电极面积，cm^2；

d——试样厚度，cm。

管状试样时，用导线将管状试样电极与测微电极连接，试样等效电容量为：

$$C_x=C_1-C_2 \tag{3-10-50}$$

介电常数为： $\varepsilon=\frac{C_x}{C_0}$ (3-10-51)

其中： $C_0=\frac{L}{1.8\ln\frac{D_2}{D_1}}$ (3-10-52)

介质损耗角正切值为：

$$\mathrm{tg}\delta=\frac{\Delta C_1-\Delta C_0}{2C_x} \quad (3\text{-}10\text{-}53)$$

式中 C_1——测微主电极整定在固定位置而无试样时，回路谐振电容量，pF；

C_2——主电极位置不变，有试样时，回路谐振电容量，pF；

其它各量均同式（3-10-46）～式（3-10-49）的相应量。

五、影响因素及其分析

1. 试样

在介质损耗测试中，一般采用与测电阻率时相同的试样。根据测量要求，最好选用板状试样，管状试样也可以，但一般精度较差。在介电常数测试中，其测试精度与试样厚度有直接关系，对于1%的精度要求，1.5mm厚的试样即可满足，更薄的试样可满足更大的精度要求。而每个试样的厚度误差为平均值的±10%是很必要的。总之，试样尺寸对测试值有影响，在进行对比试验时，必须选相同尺寸的试样。

2. 测试电极

在工频和音频损耗测试中，采用三电极系统，其尺寸大小与测电阻率时所用电极相同。所采用的接触电极材料也类似，根据其使用情况，推荐使用铝箔和导电橡胶电极。

在高频损耗测试中，多采用二电极系统，这主要受测试线路的限制，若采用保护电极，可能使测量的介电损耗角正切低于真实值，这主要是由于测量电路中保护电极回路中的电阻引起的。一般保护电阻产生一个正比于保护电极电容C_h和C_e及保护电阻R_g的负介电损耗角正切。

在高频损耗测试中，应采用支架电极或测微电极，其结构如图3-10-18和图3-10-19所示。

图 3-10-18 支架电极示意图

1—使上电极上下移动的传动机构；2—绝缘板；3—绝缘支架；4—上电极；5—试样；6—下电极；7—绝缘底板

图 3-10-19 测微电极示意图

1—微调管形电容器；2—测试样品电容器；3—上支撑板；4—上电极；5—试样；6—下电极；7—底板

采用支架电极和测微电极进行损耗测试时，两次谐振时电极间距离相同。因此，两电极外侧的对地电容C_g、连接导线间电容C_b、导线对地电容C_{Lg}、导线和电极间电容C_{Le}等在两次测量中都不变。所以，在求试样真电容时，虽然边缘电容不能完全消除，但其它这些杂散电容大部分被消除，所以，能大大提高测试精度。图3-10-20表示二电极系统杂散电容的分布情况。

很明显，这个系统的总电容C为：

$$C=C_0+C_e+C_g+C_L+C_{Lg}+C_{Le}$$

当采用支架电极或测微电极时，试样的真实电容C_x变为：

$$C_x=C_1-C_2+C_0+C_{e1}+C_{e2}$$

式中 C_1、C_{e1}——无试样时的谐振电容及边缘电容；

C_2、C_{e2}——有试样时的谐振电容及边缘电容。

图 3-10-20 二电极系统杂散电容的分布情况

C_0—两极板间电容；C_e—边缘电容；C_g—两极板外表面对地电容；C_L—连接导线间电容；C_{Lg}—导线对地电容；C_{Le}—导线和电极间电容

关于接触电极材料的影响，在电阻系数测试讨论中知道，接触电极材料对电阻值有直接影响，因而必然引起损耗的变化。在高频损耗试验中，电极的附加损耗必须考虑。因此，应选择附加损耗小的电极材料。很多资料介绍导电橡胶附加损耗较大，只可以用作测定ε。因此推荐用铝箔电极。表3-10-6是几种电极材料对ε和tgδ的影响情况。

由表3-10-6可知，对软质橡胶而言，导电橡胶电极的tgδ都偏大，铜和铝箔电极结果相近，所以，可直接用黄铜电极；对硬质橡胶而言，其结果也基本近似，但是资料中多推荐用铝箔电极。

表 3-10-6 几种电极材料对ε和tgδ的影响

胶料＼电极材料	铜		导电橡胶		铝箔	
	tgδ	ε	tgδ	ε	tgδ	ε
硅橡胶 1	0.00123	5.75	0.00181	5.74	0.00118	5.60
硅橡胶 2	0.00295	2.93	0.00352	2.86	0.00285	2.82
氯丁橡胶	0.00221	3.34	0.0230	3.35	0.0228	3.23
硬质橡胶	0.00806	2.70	0.00836	2.74	0.0085	2.67

3. 测试温度

温度对ε和tgδ的测试都有影响，其影响情况随材料不同而不同。在干燥情况下，当温度升高时，介电常数ε变化不大，电导却呈指数上升，使有功电流分量增大，因而tgδ大大增加。而当电介质达到某一温度时，使电介质极化时间τ_0和外加电压变化周期相近（即温度为t_m时，$\tau_0\approx\frac{1}{2f}$）时，tg$\delta$出现最大值。当温度过高时，质点间的联系削弱，因此，损耗反而会降低。在受潮情况下，温度升高，ε有较明显地增大，使无功电流有某些增长，因而tgδ的增加被缓和。

4. 测试湿度

湿度对ε和tgδ的值有直接影响。其影响大小与材料的种类、性质有关，特别是与材料极性强弱关系更大。在相同的温度下，介质随着湿度的增加，首先是在介质表面形成一个水膜

层，使表面电导增加，损耗也增加。在湿度长时间作用下，会使内部易溶物被溶解，使电导增加，从而使ε和tgδ增加。另外，湿度的增加会引起高压式极化（又称介面极化）增加，也会促使ε和tgδ增加。图3-10-21是湿度对ε和tgδ的影响情况。

图 3-10-21 ε、tgδ 随湿度的变化

1—异丁橡胶ε；2—天然橡胶ε；3—异丁橡胶tgδ；4—天然橡胶tgδ

由此可见，湿度对ε和tgδ的影响显著。有资料介绍[6]，介质受潮后，其tgδ可增加10～20倍（其绝缘电阻可降低10～15倍）。所以，在进行损耗测试时，对试样必须进行试验前标准化处理及在标准湿度下进行测量。

第四节　击穿电压强度的测定[2～7,9,10]

国际标准中尚无击穿电压强度的测定方法，英国标准BS903/C4—83是硫化橡胶（工频）的测定方法，ASTM D149—81是适用于一般绝缘材料的方法，我国标准为GB1695—81。

一、基本概念

试样在电压作用下，其耐电压的性能可分工频电压下的击穿性能和直流电压下的击穿性能。通常用耐电压、击穿电压和击穿电压强度来表示。

1. 耐电压（$u_{耐}$）

所谓耐电压，就是迅速将电压升高到规定值，停留一定时间，试样未被击穿，称此电压值为试样的耐电压值，以kV表示。

2. 击穿电压（u）

所谓击穿电压，就是试样在某一电压作用下被击穿，此时的电压值称击穿电压，以kV表示。

3. 击穿电压强度（E）

所谓击穿电压强度，就是试样的击穿电压与其厚度之比，称击穿电压强度，以kV/mm表示。

二、橡胶击穿电压强度试验的意义

随着橡胶工业材料的发展，把橡胶作为绝缘材料的情况愈来愈多，如硅橡胶自粘胶带在高压电机和电器设备上的应用等等。为此，必须预先测定材料的击穿电压强度，为电力工程选用绝缘材料提供可靠的数据。在电压的作用下，电介质中也可能发生化学变化而使抗电强度降低，从而导致击穿，这种击穿形式称为电化学击穿。由于化学变化而使抗电强度降低的现象，在工程上称为电介质的老化。因此，橡胶的耐电压性能具有重要的实际意义。

近年来，根据理想条件进行的试验证明：电子的击穿破坏是物质的固有现象，因此，绝缘破坏强度具有作为一种物质常数的意义。所以，对固体量子论来说，变成了重要的因素。另外，最近对电气力学的破坏与机械破坏的关系的探讨，引起了一定的重视，现正进行这方面的研究。

三、击穿电压试验的一般理论介绍

关于固态电介质的绝缘破坏理论随破坏条件的不同而有很多种。根据破坏的原因，大致

可分为电击穿破坏（纯粹的电过程）、热击穿破坏（热过程）和电化学击穿破坏（电化学过程）。根据破坏时间的长短，可分为短时间破坏和长时间破坏两种。电击穿破坏和热击穿破坏都是在外加电压以后短时间发生的破坏，称为短时间破坏；电化学击穿破坏是加上电压后，经过长时间材料发生变质的结果，称为长时间破坏。

1. 电击穿破坏

所谓纯电因素的破坏，是由于在电场的作用下，处在满带和传导带的电子从电场得到能量而被加速。同时，加速运动的电子又因为与晶格的碰撞而失去能量。能量损失的大小，不仅决定于电子运动的速度，而且还与电子在晶格中运动的方向有关。当电子沿着能量损失最小的方向运动时，其电子有被邻近的正离子加速的倾向。另外，当电子运动速度大到一定值后，由于与晶格作用的时间缩短，其能量损耗反而减小。这样，运动的电子虽发生碰撞，但电子动能仍能逐渐积累，并达到游离所需的能量。结果和气体中相似，电子便会雪崩似地增长。当材料开始击穿后，由于部分电介质已被破坏，使得作用于完好电介质部分的电场强度大大增加，因而电子被大大加速，反过来，电子的加速又促使碰撞游离的发生，当发生电子崩并且使电子崩发展成流注过程时，才能最后形成电介质的完全击穿。

从试验和以上所述可知，电击穿具有下列特征：

（1）电击穿在常温附近，其击穿电压强度受温度的影响不大；

（2）电压作用时间短时，击穿电压与时间长短无关；

（3）击穿电压与电场分布形状有关，击穿发生在电场最强处；

（4）击穿电压与试样尺寸、形状和试样内部构造、组织均匀程度有关，击穿发生在试样薄弱处；

（5）击穿试样周围媒介又直接影响电极边缘处的电场强度分布，所以击穿电压又与周围媒介有关。

另外，有人提出了关于电气力学的破坏原理[13]，即在试样加上电压后，因为马克斯威尔应力的作用，试样厚度减少，厚度减少又使电场强度更进一步增加。当电场强度超过初始外加电压时，则破坏了弹性变形能与马克斯威尔应力能（电磁场的能）的平衡。这时，可能发生机械的破坏。按照这个理论所给出的理论值与试验值是接近的。

电击穿理论虽然能对击穿过程的一些现象进行解释，并能进行定量的计算，但尚不完善，仍需作进一步的研究。

2. 热击穿破坏

所谓热击穿破坏，实际上是在电场作用下，因为损耗发热使温度上升，与此同时，电介质也向周围媒介散热，若发热量始终大于散热量，则温度不断上升，致使介质烧熔、烧裂、烧焦，直至完全丧失绝缘性能，发生热击穿。若在电介质所能忍受的温度下建立了热平衡，则热击穿就不可能发生。

根据上述介绍及试验结果分析可知，热击穿共有下列特征：

（1）热击穿电压随周围媒介温度的增加而降低；

（2）在电压作用时间接近或少于电介质温升时间时，击穿电压随电压作用时间增长而降低，并趋于一极限值；

（3）材料厚度增加，由于散热条件变坏，因而击穿电压强度降低；

（4）电压频率增加，由于电介质损耗增大，击穿电压降低，其值大致与$1/\sqrt{f}$成比例；

（5）击穿一般发生在材料最难于向周围媒介散热的部分，如材料的中心，击穿处有烧坏或熔化的痕迹。

3．电化学击穿破坏

绝缘材料在电场、热、化学、机械力等因素作用下，其性能会逐渐变坏，这一过程称为老化过程。当过程是可逆的，即外界因素的作用消除后，其性能逐渐恢复到原状，此现象称电介质的疲劳。若过程是不可逆的，则称为电介质的老化。

电介质的电老化现象，在电力工程上必须特别注意。电介质发生化学变化的原因是：在直流电压下，具有离子电导的固态电介质发生电解，在电极附近析出新的物质，形成枝蔓状的松散层。在电场作用下，电极和电介质接触处的空气或电介质中的空气发生电离，形成臭氧和二氧化氮。由于电介质的化学变化，使材料的性质变坏，局部地方的电导或电介质损耗增大，使电介质的抗电压能力降低，时间长了，其抗电压能力可能完全丧失而发生击穿。

四、击穿电压强度的测试概况

击穿电压强度的测试分工频交流击穿电压强度的测试和直流电压下的击穿电压强度的测试等，现分别叙述如下。

（一）工频击穿电压强度的测试概况

工频击穿电压强度的测试，一般是采用连续均匀升压或逐级升压的方式（详见GB1695），对试样施加交流工频电压，直到击穿。测出击穿电压值u，计算试样的击穿电压强度。其计算公式为：

$$E = \frac{u}{d} \tag{3-10-54}$$

式中 E——击穿强度，MV/m；

u——击穿电压，kV；

d——试样厚度，mm。

其测试线路图见图3-10-22。

图 3-10-22 击穿试验电路原理图

K_1—电源开关；V—电压表；T_1—调压变压器；T_2—高压变压器；K_2—过电流继电器；A，B—电极（上，下）；R_x—试样

1．试验设备

高压试验变压器是击穿试验的主要设备，对其主要要求如下。

（1）其电流波形失真度低于5%，否则，将直接影响测试结果。

（2）应具有一定的容量，保证设备在击穿瞬间不被烧坏。

（3）为保证电压能均匀上升，并能控制升压速度，采用自动升压装置是很必要的。图3-10-23是自动升压装置线路原理的一例。

自动升压装置的操作步骤详见有关资料。

图 3-10-23 自动升压装置原理图

2. 试验操作步骤

（1）耐电压试验 迅速将电压升高到由产品标准规定的电压值，停留 1 分钟（或按产品标准所规定的时间），观察试样是否击穿。若不击穿，则定此电压为耐电压值。

（2）击穿电压强度试验

① 连续升压法 按照规定的升压速度连续均匀升压，直至试样被击穿，读取击穿电压值。按式（3-10-54）计算击穿电压强度。

② 逐级升压法 按连续升压法所测得的试样击穿电压值的50%作为起始电压，停留 1 分钟后，若试样未被击穿，则按规定电压值逐级升压（升压应迅速），并在每一级电压上停留 1 分钟，直至试样被击穿为止。若在升压过程中发生击穿时，应读取前一级的电压值；若击穿发生在保持不变的电压级上，则以该级电压作为击穿电压。详见GB1695。

（二）直流击穿电压强度的测试概况

直流击穿电压强度的测试是对试样施加直流电压，测出试样被击穿时的直流电压值 u 和试样击穿处的厚度 d，则其击穿电压强度可参照式（3-10-54）计算。

1. 试验设备

采用JC-5A型自动高压击穿装置为例，一般可进行交、直流两种测试，其主要技术参数如下。

（1）电源电压为220±10%V，50Hz交流电。

（2）最高测试电压为直流（或交流）15kV，可分3个工作范围：0～1.5kV；0～3kV；0～15kV。

（3）当被测试样漏电流达0.5，1，2，8，13，40mA时，任何电压档均能断开高压，误差不大于±10%。

（4）在15kV档测试时，仪器的升压速度约500V/s。

（5）仪器可自动控制试验时间，当时间达到规定的10秒、20秒、30秒、60秒、120秒任何一档时，仪器能自动断开高压，误差不大于±10%。亦可不计时，以便作更长时间的试验。

（6）测试方法可分连续试验和冲击试验两种。

（7）该设备是利用可逆电机实施自动调压的，改变电机所需电压的相位和大小，即可使该电机达到其正、反运行及变速的目的。从而达到自动升压、自动回零，而且具有升压速度慢、回零速度快的特点。

（8）使用仪器的安全要点　自动高压击穿装置，属高压测试范畴，为确保人身安全，应遵守以下安全要点。

① 仪器接地必须安全可靠，接地线直径应不小于1.5mm或用多股屏蔽金属线。

② 测试时，操作者应踏在绝缘板上，戴好有关防护装置或器具。

③ 试验时，严禁手握插头的高压电缆去探测试样，防止漏电击伤。

④ 严格执行操作规程，防止发生事故。

⑤ 排除故障时，应首先关闭电源。电压表指零位后方可进行操作。

2. 试验

试验包括连续式试验和冲击试验，连续式试验中可自动测量也可手动测量，具体试验步骤请参考仪器说明书。

五、影响因素及分析

1. 试样厚度

试样厚度对击穿电压强度有影响，一般是随厚度增加击穿电压强度减小（见表3-10-7）。

按照击穿电压理论，一般橡胶电介质的击穿电压中，既有电击穿过程，也有热击穿过程，只不过对不同胶种，在不同试验条件下，某一种击穿形式为主而已。

表 3-10-7　试样厚度对击穿电压强度的影响　　单位：MV/m

试样厚度，mm	1.0±0.2	1.5±0.2	2.0±0.2	2.5±0.2	3.0±0.3	3.5±0.3	4.0±0.3
硅橡胶1	22.5	16.6		14.1			
硅橡胶2	25.1	21.4	18.6	16.5			
硬质橡胶				19.2	18.4	17.4	16.3

从热击穿理论讲，试样厚度增加，散热条件变坏，促使单位厚度的击穿电压（即击穿电

压强度）降低；从电击穿理论讲，当试样厚度较薄时，因为电子加速时间相应地减少，所以，电子不易从电极上逸出，因此，其击穿电压强度也相应增大。

根据资料[12]介绍，击穿电压强度E与试样厚度d之间有如下关系。

$$E=Ad^{-(1-n)} \tag{3-10-35}$$

式中 E—— 击穿电压强度，MV/m；

d——试样厚度，mm；

A，n——是随电极结构、施加电压的方式不同而变化的常数。一般n在0.3～1.0之间。由此可知其击穿电压强度随试样厚度的增加而相应减小。

关于试样的大小，只要能保证不发生沿面放电而影响试样击穿即可。

2．升压速度

以电击穿为主的材料，其击穿电压强度受升压速度的影响不大。以热击穿为主的试样，其击穿电压强度一般随升压速度的提高而相应增大。所以，升压速度必须进行规定。升压速度的选择，一般按表3-10-8进行。升压速度对击穿电压强度的影响见表3-10-9。

表 3-10-8 升压速度选择

试样的击穿电压，kV	升压速度，kV/s
<20.0	1.0
≥20.0	2.0

表 3-10-9 升压速度对击穿电压强度E的影响 单位：MV/m

升压速度，kV/s \ 胶种	硅橡胶 1	硅橡胶 2	硬质橡胶
0.4	12.7	15.6	15.4
0.9	13.0	15.9	15.7
3.0	14.2	17.4	17.1

3．电极倒角r

目前国内、外击穿电压试验多采用圆柱状电极，其接触试样的平面边缘有半径为r的倒角。倒角的大小直接影响试验结果，见表3-10-10。

由表3-10-10可知，随电极倒角的增大，击穿电压强度也相应增大。这是由于电极倒角不同时，其边缘效应也不相同。所谓边缘效应，即在外加电压的作用下，靠近边缘处，场强度大。因此，在电极中部的场强还远低于击穿电压时，边缘处的场强却达到了使介质击穿的程度。而边缘处场强的大小与倒角r有关，r小时，场强相应变大，所以，试验中必须考虑边缘效应的影响，但也要考虑工业上的实用。因此，在进行标准试验时，必须规定一固定倒角r。标准中选用$r=2.5$mm。

表 3-10-10 电极倒角半径对击穿电压强度的影响 单位：MV/m

倒角半径 r，mm	1.75	2.0	2.5	6.0	12.5
硅橡胶 1	13.2	14.3	14.5	14.5	14.6
硅橡胶 2	20.1	22.2	22.9	23.2	23.3
硬质橡胶	17.9	18.2	18.3	18.8	19.1

4．媒质

作击穿电压试验时，往往把试样和电极放在一定的媒质中进行。其目的是防止沿面放电，缩小试样尺寸。但是，媒质会影响电极间的电场分布，致使击穿电压强度E发生变化。如果媒质中不含导电杂质或者导电杂质极少且含量固定，则媒质的电性能指标稳定。因而，使试样测量结果也趋稳定。如果媒质中导电杂质含量多而且成分不固定，即媒质电性能指标变化大，则在电场作用下，一些介电常数比媒质大的悬浮导电性杂质就在电极附近集中，并且在试样上形成一个薄层，这个薄层具有半导体膜的作用，促使电场变得均匀些，所以，导致

试样的击穿强度变高，这样就影响测试结果的重复性。

我国国家标准中规定用变压器油作为媒质（见GB 1695）。因此，规定变压器油（或按产品标准选用之媒质）的击穿电压应不小于25MV/2.5m。

5．试验温度

击穿电压试验时，按照热击穿理论，试样因损耗发热使温度上升，同时也必然向周围媒质散热，如果发热量大于散热量，介质温度不断上升，致使介质因高温而失去绝缘性能，形成热击穿现象。所以，当周围试验温度升高时，必然使散热条件变坏，因而造成热击穿电压的降低。若从电击穿理论来说，当周围媒质温度升高时，其传导电子的数目也相应增多；另外，由于结晶的变乱，不纯物的能级在禁止带里生成，由此激起的电子数也增多。因而，会促使电子崩的发生，使击穿电压强度降低。对纯电击穿而言，在低温或常温附近的温升对击穿电压影响很小，只有在高温情况下，才有较明显的降低。

图 3-10-24 湿度对击穿电压强度的影响
1—异丁橡胶；2—天然橡胶

6．试验湿度

击穿电压强度随湿度的增加而降低。这是由于介质在水分子的作用下，电导变大的缘故。所以，在标准试验方法中，必须对湿度进行规定。图3-10-24是湿度对击穿电压强度的影响情况。

第五节 导电和抗静电性能的测试[6、13、17、18]

一、基本概念

本节述及的测试方法适用于电阻率小于$10^6\Omega\cdot cm$的胶料，方法有两种：一种为有压法，另一种为无压法。有压法即为GB2439—81所采用的方法。国际上，ASTM D991—85、BS 2044—84、ISO 2878—78、ISO2951—74和SKIS 2301—69都是导电和抗静电橡胶或制品的电阻和电阻率的测定方法。

橡胶，通常被认为是高电阻绝缘材料，因此，被广泛地用作绝缘材料。然而，由于各种填充剂的加入，尤其是一定规格和数量炭黑的加入，可大大降低其绝缘电阻值，以至可以得到$10^{-3}\sim10^{10}\Omega\cdot cm$之间电阻系数的材料（主要是$10^6\Omega\cdot cm$以下），这种具有低电阻系数的橡胶材料，在很多技术领域和工业实际应用中，具有很重要的使用价值。例如，用于消除静电电荷的抗静电橡胶，用于既能传导电流又能起到密封作用的导电橡胶等等。

具有较强传导电流能力，且具有一定弹性变形的橡胶，称导电橡胶。

具有一定电阻值能传导静电电荷，避免因静电电荷的大量聚集而对设备操作人员发生电击的橡胶材料称抗静电橡胶。这种材料还可在电气设备附近的绝缘发生故障时，防止设备着火。一般抗静电橡胶产品的电阻对于250V的供电线路，其电阻下限值为$5\times10^4\Omega$，最大电流为5mA，对于低压电源，此下限可以按比例减少。

为了给研制这些材料和产品提供可靠的数据，所以，对导电和抗静电橡胶进行必要的性能测试，成了很重要的工作。

目前，主要是测试导电橡胶和抗静电橡胶材料的电阻值和电阻率。

以上这二类橡胶制品的电阻值都较低，在测试中受外界温度和材料应变影响比较大，这一关系是很复杂的。它受橡胶中炭黑粒子的动能和结构形态的影响，导电橡胶的导电性主要是由于加入橡胶中的导电炭黑或其它金属粉末的自由电子引起的，例如，在室温下和在100℃下，短时间保持无应变的材料与刚拉伸时的材料，其电阻之间的差值达100倍或更多。所以为了在试片上进行有效的对比，规定进行停放处理的条件，以便在复原到零应变条件下的试样上进行测试。

目前，国内外在测试中，有压法试验使用较多，但近来我国又研制了一种无压法测试仪器，已逐步应用于实际生产检验中，现分别叙述之。

二、有压法试验仪器及试验步骤

（一）电极系统

有些电极，当把它放到橡胶试样上时，可能有一比试样固有电阻大数十倍至数千倍的接触电阻。在轻微压力下的干接触或点接触是特别不好的，所以，确定合适的电极系统是很重要的。

（二）应用范围和场合

本试验是对专门制备的硫化胶试样，并在规定的试验条件下，进行试验室测量体积电阻系数，其胶料可以用加入炭黑的方法，也可以用加入可电离材料、导电金属粉末等，使之变成导电的或抗静电的材料，其测试电阻系数小于$10^{9}\Omega\cdot cm$。

（三）仪器

其试验线路示意图如图3-10-25所示。

图 3-10-25 试验线路的图解和接线图

1—试样；2—静电计；3—电流电极；4—电压电极；5—方框内所有元件必须对地绝缘电阻大于$10^{12}\Omega$

图 3-10-26 电位差电极（单位：mm）

1—聚苯乙烯支板；2—不锈钢电极；3—要求大于被测样品的宽度10mm以上

1. 电源

要求对地电阻最低为$10^{12}\Omega$，且在试片内不应产生大于1W的功率损耗的直流电源。

2. 测量电流方法的准确度为5%

3. 电流电极

应是清洁的、大约长5mm的金属电流电极，带有合适的压板或夹具，并联在试样整个

宽度上。

4. 电位差电极

其结构应使其在1m宽试样上，能施加接触压力约为65N/m，如图3-10-26所示。

5. 静电计

要求具有一个大于$10^{11}\Omega$的输入电阻。

6. 绝缘材料片

具有大于$10^{11}\Omega\cdot cm$的电阻系数。

7. 烘箱

能够使温度控制在70±3℃。

（四）试样

试样是宽为10～150mm，长为70～150mm，标准厚度为2±0.2mm，其厚度均匀性误差为±0.1mm的硫化胶长条。可用刀片或冲模裁切试样，但是必须使变形减少到最低程度，因为变形会影响电阻值。

试样表面应是清洁的，若需要，可用漂土（铝镁硅酸盐）和水研磨的方法清洗，然后用蒸馏水冲洗。试样表面不应打磨或被擦伤。

（五）试样数量

应制备和试验三个相同尺寸的试样。

（六）试验步骤

详见GB 2439。

（七）试验结果表示方法

按下列公式计算每个试样3次的电阻和电阻率测试值，取算术平均值。

（1）求电阻公式：

$$R = V / I \tag{3-10-56}$$

式中 R——电阻值，Ω；

V——电压电极两刃口间电压，V；

I——电流计的读数，A。

（2）求电阻率公式：

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} = \frac{R \cdot b \cdot d}{L} \tag{3-10-57}$$

式中 ρ——电阻率，Ω·m或Ω·cm；

S——试样断面积，m^2或cm^2；

b——试样宽度，m或cm；

d——试样厚度，m或cm；

L——电压电极两刃口的距离，m或cm。

三、无压法导电橡胶电阻率试验仪及试验步骤

由于有压法测试导电橡胶电阻率时，虽然所加的压力一定，但因所测橡胶硬度不尽一致，所以，在恒定负荷下，形变不一样，造成的误差就大。加上试样在测量前经过加温热处理，其电阻率已经发生变化，再加上电极与试样之间的接触电阻随试样不同而变化，所以，很难测出橡胶在常温下使用的真实性能。因此，我国的科研工作者经过多年的研究认为，由

于一般导电橡胶的电阻率范围正好落在半导体10^{-2}～$10^{10}\Omega\cdot cm$范围内（主要是10^{6}以下），从电性能方面可以看成是一种半导体材料。在主要引入半导体电极接触新概念的基础上，进而研究成功一种新仪器。

这种仪器，在电极接触上不需要施加压力，而能够做到接触稳定，也不必加温，而且用半导体集成运算器制作高输入阻抗的电势测量部分，由表指示或数字显示，直接读出电阻率真实值。这种仪器经过试用鉴定认为：测量准确，电极接触稳定，使用方便，结构紧凑，重复性好。

（一）测试基本原理

该仪器测量原理亦采用“两点法”，以保持结果的一致性。即采用电流电压法测定矩形试样中的电阻率值，然后根据试样的几何尺寸计算电阻率。

电阻率计算公式如下：

$$R=\rho\frac{L}{b\cdot d} \tag{3-10-58}$$

式中 R——试样电阻，Ω；

ρ——试样电阻率，Ω·cm；

L——试样长，cm；

b——试样宽，cm；

d——试样厚，cm。

若通过试样的电流为I，试样两端测得电位差为V时，式（3-10-58）可改写成：

$$\frac{V}{I}=\rho\frac{L}{b\cdot d} \tag{3-10-59}$$

式中 I——通过试样的电流，mA；

V——试样两端的电位差，mV。

移项得：

$$\rho=\frac{V}{I}\cdot\frac{b\cdot d}{L} \tag{3-10-60}$$

按照上述基本原理，可以根据实验测得式（3-10-60）的右边各个参数，电阻率ρ值便可计算出来。

“两点法”在实际测量时，首先应保证试样和电流电极的接触上避免产生整流效应。而用金属铜做电极与导电橡胶接触，可以看成金属与半导体接触，在接触面附近形成半导体多数载流子势垒，从而引起整流效应。根据橡胶微观结构，为解决金属与橡胶相互接触中整流接触问题，可以应用界面层与电极相互浸润和扩散机制获得良好的欧姆接触。经过研究发现，以镓为主体的液态合金电极可以满足上述要求。

（二）试验仪器

试验仪器采用YDS-1型无压法导电橡胶电阻率测试仪。仪器主要由恒流测量放大器指示装置以及测量夹具等组成。电源电压220V±10%，测量范围为10～$10^{5}\Omega\cdot cm$，仪器精度根据不同档次在1～5%之间，测量相对误差为5%以下。

（三）试验步骤及试验结果表示方法

1．试样

试样为导电橡胶半成品试样、成品解剖试样或成品。

（1）试样尺寸　按规定裁成宽为10mm，长大于100mm，厚度0.5～3 mm均可。

（2）试样处理　试样裁好后，用蘸有酒精的绸布将试样严格清洁后放于标准实验室温度、湿度下停放不少于16小时。

对于进行鉴定和对比的一组试验，应自始至终采用相同的温度和湿度。

2．将处理好的试样，使其边缘紧贴挡板平放在试样面上，使试样各电极接触良好（导电液态合金无毒，若凝固时，可先用灯光稍微加热熔化后应用）。具体试验步骤从略。

3．试验结果计算方法

根据式（3-10-60），当$L=b$时则该式可变为

$$\rho=d\cdot V/I=d\cdot R \tag{3-10-61}$$

应用式（3-10-61），将电阻指示表读数乘上试样厚度即是导电橡胶试样的电阻率，取3个试样电阻率的中值。

本仪器所使用的导电液态合金电极要注意保持干净，不应弄脏，以免影响测量结果。如遇导电液态合金电极表面存在白色微粒时，可用蘸酒精的绸布轻轻擦净，即可继续使用。

主要参考文献

〔1〕ISO 2591—1—88.

〔2〕《塑料检验方法汇编》，技术标准出版社，1973年。

〔3〕《绝缘材料标准汇编》，技术标准出版社，1971年。

〔4〕〔苏〕卡尔金等著，钱人元译，《高分子物理学进展》（论文集），北京科学出版社，1964年。

〔5〕上海交通大学高电压技术教研组编，《高压工程》，中国工业出版社，1961年。

〔6〕日本ゴム协会编，ゴム试验法（新版），日本ゴム协会，1980。

〔7〕日本物理学会编，高分子の物理，东京朝仓书店，1963。

〔8〕ASTM D257—78(1983).

〔9〕ASTM D149—87.

〔10〕ASTM D229—86.

〔11〕ISO 1853—75.

〔12〕ISO 2878—78.

〔13〕ASTM D991—89.

〔14〕ASTM D150—87.

〔15〕JIS K6911—79.

〔16〕IEC Publication 250(1969).

〔17〕ISO 1853—75.

〔18〕ISO 2878—78.

第十一章　粘接性能试验

在轮胎、胶带、胶管、胶板等制品中，除使用生胶和配合剂外，还需要使用纤维、织物、金属等其它材料作为骨架材料。在橡胶制品中使用骨架材料，主要是使制品增加强度，控制变形，具有适宜的刚度，从而提高制品的使用性能，延长制品的使用寿命。例如，在轮胎中用帘线作胎体的骨架，在汽车V带、V带中用线绳作骨架，在橡胶减震器中用金属作骨架或作连接件等。

这些橡胶与织物、橡胶与金属粘接的复合制品，其性能除了决定于橡胶及骨架材料本身的性能外，还取决于橡胶与织物、橡胶与金属等的粘接性能好坏。在实际使用中，有些制品就是因为粘接性能不好，而丧失了使用价值。

因此，在这些制品的设计、生产和检验中，测试橡胶与织物、橡胶与金属的粘接性能是评定它们性能好坏的重要方面。粘接性能试验有标准试验、模拟试验、使用试验三类方法。标准试验是最常用的方法，它能较快地对粘接材料作出选择和评价。

在标准试验中，影响粘附强度的因素，除了被粘材料的结构和性能、粘接材料的组成和性能外，还与被粘材料的表面状态、粘接表面的处理方法、胶接工艺、硫化条件等许多因素有关。因此，制备试样的工艺要严格控制，按照胶粘剂的使用要求和胶接工艺执行。特别是要对粘接表面净化和保护，切忌沾污。对粘接件的晾置时间、叠合时间也需注意，以保证获得较好的、稳定的粘附强度。

橡胶与其它材料的粘接，有两种常用的方式：一种是通过橡胶硫化直接粘接，另一种是通过胶粘剂进行粘接。硫化的方式和粘接的工艺，应根据制品的工艺要求及胶粘剂的使用要求而定。可以在加热、加压下粘接，也可在常温、常压下粘接。但大多数是在加热、加压下粘接，对温度的波动、压力的大小均应适当控制。

粘接力和强力不同。强力是材料分子的内聚力，是一种内在行为；粘接力是两种材料由于表面的化学物理作用而产生的一种结合力，是一种界面行为。如果两种材料粘接得好，也可能产生粘接力大于材料本身强力的现象，这是理想的粘接性能。

在粘接性能的测试中，粘接破坏的现象有如下四种。

（1）粘附破坏　粘附破坏是一种发生在胶粘剂和被粘材料界面之间的破坏。粘附破坏的特征是全部显露出被粘材料的粘接表面。粘附破坏时所测定的值，能反映粘接件的粘附强度。

（2）内聚破坏　内聚破坏是一种发生在胶粘剂内部的破坏。内聚破坏的特征是被粘材料的表面全部附有胶粘剂，内聚破坏时所测定的值是胶粘剂的内聚力。如拟进一步提高粘附强度，应首先提高胶粘剂的自身强度。

（3）被粘材料破坏　被粘材料破坏是一种发生在粘接面外的破坏。这种破坏反映出粘附强度已超过被粘材料的强度。因此，所测定的值不能反映粘接性能，真正的粘附强度比测定值高。被粘材料破坏的特征是破坏后的试样表面全部附有橡胶或织物等被粘物。这时如要进一步提高粘附强度，应首先提高被粘材料的强度。

（4）内聚、粘附破坏　内聚、粘附破坏是一种既有内聚破坏又有粘附破坏的混合破

坏。这种破坏的特征是破坏的粘接面上局部显露出被粘材料的粘接表面。对于这种破坏，如能注意粘接工艺，有进一步提高粘附强度的可能。

由上可知，在试验报告中说明粘接试样的破坏类型是很重要的。如果两种试样的测试数据相同，但一种试样是内聚破坏，而另一种试样是粘附破坏，则发生内聚破坏的试样，其粘接强度比另一种试样要高。因此，通过对粘接破坏类型的分析，可以确定进一步提高粘附强度的方向。

在粘接性能试验中，经常测定的是橡胶与帘线、橡胶与织物、橡胶与金属等的粘附强度。粘接面的受力状态有受正应力的，如扯离试验；有受剪应力的，如剪切试验和抽出试验；有胶缝受集中应力的，如剥离试验。分别介绍如下。

第一节　橡胶与金属的粘接性能试验[1~13]

测定橡胶与金属的粘附强度，常用的方法有以下三种。

1. 橡胶与金属粘接的扯离强度试验

标准试验方法有：HG 4-852—81、ISO 814[2]、ISO 5600[5]、ASTM D429[6]中的方法A和方法C等。

2. 橡胶与金属粘接的剪切强度试验

标准试验方法有：HG 4—853—81、ISO 1747[4]等。

3. 橡胶与金属粘接的剥离强度试验

标准试验方法有：HG 4—854—81、ISO 813[3]、ASTM D903[10]、ASTM D429[6]中的方法B等。

一、橡胶与金属粘接的扯离强度试验

橡胶与金属粘接的扯离强度试验是在规定的加载速度下，在标准试样的粘接面上施加垂直而均匀的拉力，测定橡胶与金属扯离破坏时的最大拉力。试样单位粘接面积上的最大拉力为橡胶与金属粘接的扯离强度。

在HG 4—852标准中，试样中橡胶厚度为2±0.3mm。同一试样中橡胶厚度的波动不超过0.1mm。橡胶厚度对扯离强度有显著影响。因此，不同厚度的试样，其试验结果不能相互比较。标准试样的形状和尺寸如图3-11-1所示。

图 3-11-1　扯离试样（单位：mm）
1—金属；2—橡胶

在试验中应注意以下几点。

1. 试样的组成材料和制备方法，应按制品的使用要求和工艺条件确定。

2. 橡胶与金属的粘接面错位不应大于0.2mm。

3. 夹制试样的夹具应有自动调心装置，以保证试样的受力中心线与拉力机的加载力线保持一致。

扯离试验的受力特征是拉力必须与粘接面垂直，否则就会在粘接面上产生附加的剪切力和剥离力，影响扯离强度。为了保证拉力与粘接面垂直，采用带有自动调心装置的夹具是必要的。加载时，下夹具的移动速度是50±2mm/

min。记录试样扯离破坏的最高拉力。橡胶与金属的扯离强度σ_{ch}按下式计算。

$$\sigma_{ch}=\frac{P}{S} \tag{3-11-1}$$

式中 σ_{ch}——橡胶与金属粘接的扯离强度，MPa(kgf/cm²)；

P——试样扯离破坏的最高负荷，MN(kgf)；

S——试样的粘接面积，m²或cm²。

代表同一试品的试样数不应少于5个，经取舍后不应少于原试样数的60%。以扯离强度的算术平均值作为试验结果，允许偏差为±10%。

试样的破坏类型可用下列符号表示。

R：表示橡胶破坏；

RC：表示橡胶与粘接剂之间的粘附破坏；

CP：表示粘接剂的内聚破坏；

M：表示粘接剂与金属之间的粘附破坏。

例如，可用R—50，RC—50表示大约50%的粘接面是橡胶破坏，另外50%是橡胶与粘接剂之间的粘附破坏。

在国际标准ISO 814中，规定了橡胶与金属粘接的扯离强度试验方法。试样为鼓形，如图3-11-2所示。试样中，橡胶的厚度为3±0.1mm，试样的直径为34.9～40.1mm。金属片的直径比橡胶的直径约小0.08mm，这样可防止试样受拉时，金属片的边缘对橡胶撕裂。金属片的厚度要求不小于9mm。为了使拉力均匀垂直地分布在粘接面上，须调节试样夹具。国际标准所推荐的试样夹具如图3-11-3。夹具的移动速度为50±5mm/min。

图 3-11-2 鼓形扯离试样（单位：mm）

图 3-11-3 扯离试验夹具

在美国ASTM D429标准中，橡胶与金属粘接的扯离试样，橡胶的厚度为3.18±0.13mm，直径为40.56±0.03mm；金属板的厚度至少是9.55mm。硫化试样的模具，要使硫

化后的橡胶溢出金属片边缘约0.039mm，以防止加载时金属片的锐边对橡胶撕裂。

试验的原理和方法，三个标准是相同的。试样中橡胶片的直径与厚度之比，三个标准也是接近的。HG4—852为12.5，ISO813为11.6～13.4，ASTM D429为12.8。

由于粘附强度的提高，在扯离试验中出现粘接面未被扯离，而橡胶却发生断裂，不能测出橡胶与金属粘接的扯离强度。因此，对一些粘附强度较高的粘接剂就难以进行评定和鉴别。对于这种情况，可以改变试样结构，采用锥形试样进行试验。

橡胶与金属粘接的锥形扯离试验方法标准有ISO5600、ASTM D429等。国际标准试样的尺寸是（括号内是ASTM标准试样的尺寸）：橡胶块和金属圆锥的直径为25±0.5mm(25±0.5mm)，两金属圆锥间的锥距为12.0±1mm(11.5±1.2mm)，金属圆锥的锥顶半角为45±1°(45±1°)，金属圆锥的锥顶弧面半径R不大于0.8mm(0.8mm)，金属圆锥的柱面长度不小于5mm（推荐金属圆锥件总高为23.5±0.5mm)。试样夹具的移动速度为50±5mm/min(50±5mm/min)。国际标准的锥形扯离试样见图3-11-4。

图 3-11-4 锥形扯离试样

1—锥端；2—橡胶

在锥形扯离试验中，由于试样采用了圆锥状的粘接面，当两端的金属锥体受拉时，应力集中于锥体的尖端，这集中应力使尖端区域产生裂纹，裂纹随着拉力的增大，沿着粘接锥面逐渐扩大，直至整个试样被扯离。在大多数情况下，都能使试样的破坏发生在粘接界面上。因此，采用这种试样的扯离试验，其试验结果的重复性和鉴别性都较好。但是，锥形试样已改变了拉力均匀垂直地分布在粘接面上的受力特征。锥形扯离试验的受力情况比较复杂，既有正应力，还有剪应力。所以，锥形扯离试验不是一种均匀的扯离试验。

二、橡胶与金属粘接的剪切强度试验

按照HG4-853标准，橡胶与金属粘接的拉伸剪切强度试验，是在50±5mm/min的速度下，在试样的粘接面上施加拉伸剪切负荷，测定橡胶与金属粘接的试样产生剪切破坏的最高强度。

试样是采用将橡胶粘接在两金属板之间的单搭接试样。橡胶厚度为2±0.3mm，同一试样中橡胶厚度的波动不超过0.1mm。橡胶与金属板的宽度均为20mm或25mm。粘接面的搭接长度为15±0.5mm。试样的形状和尺寸见图3-11-5。

试样的组成材料和制备方法，应根据使用要求和工艺条件确定。粘接面应正确叠合，其

错位不应大于0.2mm。试验时，应使用自动调整的夹具，使加载力线的方向与试样的受力中心线保持一致。夹具以50±5mm/min的移动速度对试样施加拉伸载荷。根据试样剪切破坏的最大负荷，按下式计算拉伸剪切强度。

$$\tau=\frac{P}{B\cdot L} \qquad (3\text{-}11\text{-}2)$$

式中 τ——橡胶与金属粘接的拉伸剪切强度，MPa(kgf/cm²)；

P——试样产生剪切破坏的最高负荷，MN(kgf)；

B——试样粘接面宽度，m或cm；

L——试样粘接面长度，m或cm。

图 3-11-5 单搭接的拉伸剪切试样（单位：mm）
1—金属；2—橡胶

代表同一试验品的试样数量不应少于5个，取拉伸剪切强度的算术平均值作为试验结果。取值允许偏差为±15%。取舍后的试样数不应少于原试样数的60%。

金属板的尺寸，常用的是长70mm、宽20mm、厚2mm，搭接长度为15mm。有资料介绍，试样的搭接长度L与金属板的屈服强度σ_s、金属板的厚度t、粘接剂的剪切强度τ有关，搭接长度L可按下式计算：

$$L<\frac{\sigma_s\cdot t}{1.5\tau} \qquad (3\text{-}11\text{-}3)$$

式中 σ_s——金属板强度，MPa(kgf/mm²)；

τ——粘接剂的剪切强度，MPa(kgf/mm²)；

t——金属板厚度，mm；

L——试样搭接长度，mm。

如金属板为硬铝，σ_s约为265MPa(27kgf/mm²)，粘接剂的剪切强度τ为9.81MPa(100kgf/cm²)，金属板厚度t为1mm时，搭接长度L应小于18mm；t为2mm时，L应小于36mm。由于粘接面上剪应力分布是不均匀的，集中于搭接面的两端，且随着搭接长度的增加，应力集中也加剧。因此搭接长度对剪切强度是有影响的。不同搭接长度的试样，其结果不能对比。

单搭接拉伸剪切试验，试样结构简单，制备方便。但是，由于试样的不对称结构，以及金属板和橡胶有一定的厚度，试样在受拉力时，还有弯矩作用于粘接面。所以在粘接面上除了剪切力外，还有弯矩引起的扯离力。这样的受力情况会对试验带来影响。

国际标准ISO1747可以克服上述缺点。但此标准所规定的标准试样粘接面多，结构较复杂，试样制备也较麻烦。标准试样见图3-11-6。

标准试样是由4块规定尺寸的橡胶与4块平行的刚性板粘接而成，是一种对称的双盖板搭接的夹心结构。4块橡胶的尺寸均为厚4±0.1mm、宽20±0.1mm、长25±0.1mm。刚性板的厚度为$5^{+0.1}_{-0.1}$mm。标准试样由专用模具硫化。

试样受拉时，夹具的移动速度为50±5mm/min。记录试样剪切破坏的最大负荷。粘接剪切强度以单位粘接面上所能承受的最大剪切力表示。

这种试样由于结构对称，受力时稳定性较好，容易保证有较好的剪切特性。

图 3-11-6 双盖板搭接拉伸剪切试样（单位：mm）

三、橡胶与金属粘接的剥离强度试验

剥离试验是测定粘接性能的又一种重要方法。剥离试验的特点是粘接缝处应力集中。剥离强度是指单位粘接宽度上使粘接试样产生分离所需的力。在相同的情况下，对粘接件施加剥离、扯离、剪切三种不同方式的力，则粘接件所能承受的三种力中，剥离力为最小。因此，剥离力是一种苛刻的受力状态，它能反映出粘接面阻止扩展破坏的能力。

剥离试验的试样可由两块挠性材料，或一块挠性材料与另一块刚性材料粘接而成。根据被粘材料的组成及受力时剥离角度的不同，常用的剥离试验有以下三种。

（1）U型剥离试验　由一块刚性被粘材料与另一块挠性被粘材料粘接成标准试样，在近似180°的剥离角下进行试验，所以也称180度剥离试验。有关的标准试验方法有HG 4—854—81、ASTM D903、JIS K6854[11]等。

（2）L型剥离试验　由一块刚性被粘材料与另一块挠性被粘材料粘接成标准试样，在近似90°的剥离角下进行试验，所以也称90度剥离试验。有关的标准试验方法有ASTM D 429、ISO813等。

（3）T型剥离试验　由两块相同的挠性被粘材料粘接成标准试样，在近似180°的剥离角下进行试验。因试样在剥离时呈T字状，所以也称T型剥离试验。有关的标准试验方法有ASTM D1876、JIS K6854等。

三种剥离试验的示意图见图3-11-7。

对于任何形式的剥离试验，都应使剥离力线尽可能接近拉力中心线。因此被粘材料的厚度应适当，不能过厚。在图3-11-8中，（a）是标准剥离状态，（b）是非标准剥离状态。

图 3-11-7 三种剥离试验

图 3-11-8 剥离状态

HG4—854是硫化橡胶与金属粘接的剥离强度测定方法。标准试样是将长230mm、宽25mm、厚2±0.3mm的橡胶粘接在长120mm、宽25mm、厚2～3mm的金属板上。试样的组成材料和制备方法，应根据使用要求和工艺条件确定。粘接时，橡胶与金属板应对齐，粘接面的错位不应大于0.2mm。为了防止试验时橡胶伸长变形过大，硫化橡胶时可在非粘接的橡胶外面贴一层细布。贴布与不贴布的试样，其试验结果不能比较。试验应在装有自动记录装置的拉力机上进行，最好不要采用有惯性的摆锤式拉力机。测试时，将试样未完全胶接的一端先剥开15mm左右。把金属板夹在上夹具中，将橡胶翻转180°夹在下夹具中。试样一定要夹住，剥离过程中试样不能打滑。试样夹具的移动速度是100±5mm/min。剥离角近似180°。剥离时试样如出现部分扯胶，可用小刀在粘接面处分割橡胶继续试验。如多次出现胶料断裂，则说明粘接强度大于橡胶强度，可停止试验。根据剥离曲线，计算出每个试样的平均剥离强度。取所有试样的平均值作为试验结果。代表同一试验品的试样数不应少于5个。各个试样间的取值允许偏差为±15%，经取舍后的试样数不应少于原试样数的60%。

计算平均剥离强度，应将剥离曲线上的第一个剥离峰去掉后，在至少70mm长的有效剥离长度内计算。有效剥离长度是指去掉剥离开始阶段和结束阶段后，所余的实际剥离长度，并不是剥离曲线上的记录长度，记录长度与记录比有关。

剥离曲线的处理方法常用的有四种。

（1）用求积仪　用精确到0.1cm²的求积仪测量出有效剥离长度所对应的曲边梯形面积S，将S除以剥离曲线的记录长度L，即得到曲边梯形的平均高度H。再将H乘以负荷系数C（C为单位高度所代表的负荷）就得到平均剥离力P。将P除以试样的剥离宽度B就得到平均剥离强度σ_b。σ_b的单位是kN/m(kgf/cm)。

（2）划等高线　在剥离曲线的计算范围内划出剥离曲线的等高线K，使等高线上方的剥离曲线所围面积与下方的剥离曲线所围的面积相等。等高线的高度即剥离曲线的平均高度H，余下的计算与用求积仪方法相同。

（3）读数法　在有效剥离长度所记录的剥离曲线上间隔均匀地读取10点的高度H_1、H_2、H_3…H_{10}，将H_1至H_{10}的10个高度数据相加，求出平均高度H，再按用求积仪的方法，计算出平均剥离强度。

（4）取峰值　取所记录的剥离曲线的中间部分作为计算范围。中间部分的长度为剥离曲线全长的50%。从剥离曲线上读出中间部分的全部峰值，并从小到大依次排列。在所列的峰值中，取出前一半较小的峰值，以这些较小峰值的平均值作为平均剥离力P，将P除以剥离宽度B即可计算出平均剥离强度σ_b。

峰值法是国际标准所采用的一种剥离曲线处理方法。在ISO R36标准中就采用这种方法。这种处理方法比较麻烦，对波动较大的剥离曲线人工处理很困难。它适宜用计算机处理。

求积仪法是较精确的一种剥离曲线处理方法。GB532[12]、HG4—854等标准中都被采用。

等高线法是较快速的一种剥离曲线处理方法。它适宜处理波动不大的剥离曲线。此方法如能熟练掌握，与求积仪法所得结果很接近。在有些标准中也被采用。

读数法是较简易的一种剥离曲线处理方法。常用于内部的质量控制试验。在有些标准中也被允许使用。

由于在剥离曲线中，反映剥离力的是峰值。但峰值法处理剥离曲线又比较麻烦。因此，最近有人提出了一种分割峰值法的剥离曲线处理方法。分割峰值法是这样规定的，在剥离曲线的有效范围内划11条直线，分为10个区间，在10个区间内读取最靠近直线的那个峰的值，将所读取的10个峰值从小到大依次排序，以它们的中位值作为平均剥离力。这种方法是综合了峰值法和读数法这两种方法的优点。由于此方法提出不久，尚未广泛采用。

剥离强度σ_b的计算公式如下。

$$\sigma_b = C\frac{S}{B \cdot L} \tag{3-11-3}$$

式中 σ_b——剥离强度，kN/m(kgf/cm)；

S——有效剥离长度内所记录的图形面积，m^2或cm^2；

B——试样宽度，m或cm；

L——有效剥离长度，m或cm；

C——剥离曲线上单位高度所代表的负荷，kN/m(kgf/cm)。

剥离曲线的四种处理方法见图3-11-9。

图 3-11-9 剥离曲线的四种处理方法

国际标准ISO813和ASTM D429标准中的方法B，都是橡胶与金属粘接的90度剥离试验方法。这两个标准的试验原理和主要参数都基本相同。标准试样是由厚为6.0±0.1mm、宽为25.0±0.1mm、长为125mm的橡胶条与厚为1.5±0.1mm、宽为25.0±0.1mm、长为60±1mm的金属板胶接而成。胶接面在金属板的中央，面积是625mm²。试样由专用模具制备。模具的尺寸是深7.50±0.05mm、宽25mm、长125mm。模腔间隔3mm。模腔数

一般为5～10个。

制备试样时，操作必须仔细，防止灰尘、水汽、杂质等对粘接面沾污。先将未硫化胶条与金属板贴合后放入模腔，金属板放在下面。为了使胶接面位于金属板的中央，在金属板两端的非胶接部分可用压敏胶粘带加以保护，压敏胶粘带之间的距离应为25mm。试样起模时应十分小心，避免粘接部分过分受力。

试验时，下夹具的移动速度为50±5mm/min。剥离长度即为粘接面的长度25mm。记录试样剥离过程中所需的最高剥离力。剥离强度单位以kN/m(kgf/cm) 表示。粘接面的破坏现象可用R、RC、CP、M表示。各代号的意义可见“橡胶与金属粘接的扯离强度试验”。

90度剥离试验的试样夹具如图3-11-10所示。

图 3-11-10 90度剥离试验夹具（单位：mm）

四、橡胶与金属粘接的其它试验

橡胶与金属的粘接强度试验，除了在室温条件下进行扯离、剪切、剥离三种试验外，根据需要还可在特定条件下进行一些其它方面的试验。

（一）高温或低温下的粘附强度试验

高温、低温下的粘附强度试验，其试样和试验原理与常温下的试验完全一致。仅需要有一个能自动控制和调节的高温或低温环境。高温试验常用的有高温箱和管式炉两种。高温箱的结构与一般的恒温箱相同，箱内也有鼓风装置使温度场均匀。但高温箱的顶部和底部中央均需开孔，以便试样夹具穿入箱内。高温箱的优点是温度场较均匀，热稳定性较好。缺点是体积较大，在有些拉力试验机上不便使用。另一种是管式高温炉，常用于高温剪切和高温扯离试验。其结构示意图见图3-11-11。管式炉的内腔细长一些，温度场的稳定性好一些。一般是外径250mm、高350mm左右、内腔直径约40mm。为了使温度场有较好的均匀性，加热丝可采用上、中、下三组，其加热功率可加以调节与控制。要求试验温度的波动不要超过所控制温度的±1%。

试验温度可用热电偶测量，测温点应选在试样粘接面处的表面。必须注意到，试样粘接面处的表面温度与周围的环境温度之间是有差别的。如测量周围的环境温度作为试验温度，则必须加以修正。测试时，试样需在恒温环境中放置必要的时间，目的是使试样的内部温度达到平衡。试样的放置时间一般是炉内温度回升到控制温度后，再在恒温下保持15～30分钟。准确的保温时间可用热电偶测定。用二个热电偶，一个热电偶在制备试样时埋于粘接面的中心；另一个热电偶点焊在粘接面的金属表面。将带有两个热电偶的试样放入已恒温的管式炉中，用毫伏计测定热点的温度，当两个热电偶所测的温度基本一致时，所需的时间即为保温时间。

低温试验常用的有低温箱和低温槽。试验最好能在低温箱中进行，但低温箱的降温、控温、恒温均较复杂，且更换试样时对低温度场的干扰很大。因此，一些对乙醇不敏感的粘接剂可在液体温度场的低温槽试验。液体温度场的稳定性较空气温度场好，降温也容易。用于

冰加在乙醇中，可得到－60℃的低温。并且调温、控温都比较方便，在试样的保温时间内，温度场波动能控制到±1℃。

低温槽是一只金属杜瓦瓶，其内胆和外壳均由紫铜皮制成，内外层之间用热阻大的合金材料封口，中间抽真空。低温槽的参考尺寸是外径170mm、内径130mm、高300mm左右的开口杜瓦瓶，具体尺寸应根据拉力试验机设计。其结构示意图见图3-11-12。与低温槽相配的支架长度应大于低温槽的高度与试样的浸入深度之和。否则不能装卸试样。支架长度是低温槽高度的1.8倍左右。

图 3-11-11 管式炉

图 3-11-12 低温槽

1—上夹具接头；2—低温恒温槽；3—试样；4—平衡锤；5—真空层；6—下夹具接头

（二）耐老化试验

是将橡胶与金属粘接的试样进行各种类型的老化（如热老化、湿热老化、自然老化、臭氧老化、人工加速老化等）测定老化前后粘接性能的变化。试样和测试条件与常温下的标准试验方法相同。通过耐老化试验可以对粘接性能的老化稳定性作出评价。

（三）耐介质试验

是将橡胶与金属粘接的试样放在一定温度的介质中（如酸、碱、油、水、蒸汽等），经过一定的时间后，测定耐介质前后粘接性能的变化。试样和测试条件与常温下的标准试验方法相同。通过耐介质试验可以对粘接性能的介质稳定性作出评价。

（四）耐疲劳试验

在橡胶与金属粘接的构件中，有的是作为密封件，有的是作为结构件或减震件。在实际使用中，不仅受到静态载荷，还要承受动态载荷，往往在比静态载荷小得多的动态载荷下粘接件就产生了破坏。因此，在静态条件下测定的粘接性能，不能全面反映粘接件的使用性能，还需要在动态条件下测定其粘接性能，这就需要进行疲劳试验。

疲劳试验可以分为两类。一类是只控制试样的变形，不控制试样的载荷。在这类试验中，由疲劳试验机对试样施加各种规定的变形，测定试样出现破坏的疲劳次数；或经一定次数的疲劳后，测定疲劳前后的粘接性能变化。这类试验要求不高，只要设计合理的试样和夹具，在一般的拉压疲劳试验机中也能进行。另一类疲劳试验是需要控制试样的载荷。在试验过程中，对试样施加规定的交变载荷，因此只有专用的疲劳试验机才能进行试验。这类试验一般是测定在规定的疲劳次数下，粘接件所能承受的最高粘附强度；也可测定试样出现疲劳破坏的次数；或经一定次数的疲劳后，测定疲劳前后的粘接性能变化。此类疲劳试验机可由普通的液压式拉力试验机改装，改装的液压原理图见图3-11-13。

五、粘附强度试验的影响因素

前面介绍了测定粘接剂剪切强度、扯离强度、剥离强度的三类试验方法。在这三类试验中，粘接面所受的应力是完全不同的，它们分别为剪应力、正应力和集中应力。在不同的应力状态下，粘附强度是不同的。一般是剥离强度最小，剪切强度最大。粘附强度除了与应力状态有关外，还与许多因素有关，主要有三个方面。

图 3-11-13 改装后的拉力试验机液压原理图

1—工作油缸；2—标准压力表；3—测力油缸；4—电触点压力表

第一方面是粘接剂和粘接工艺。包括粘接剂的主体材料及组成；粘接面的处理、涂胶方式、涂胶量、涂胶次数，晾置时间等；固化工艺和方式，固化温度、压力和时间等。

第二方面是试样结构。这方面有被粘材料的种类和几何尺寸，如橡胶的厚度，金属板的厚度；粘接面的几何尺寸，如剪切试验中的搭接长度等。

第三方面是试验条件。这方面有加载速度、加载方式、环境温度等。

下面将试样结构和试验条件中的一些影响因素说明如下。

1. 粘接面积

扯离强度和剪切强度均以单位面积上能承受的最大粘接力表示。在这些试验中，粘接面上的应力分布是不均匀的，不均匀程度可用集中应力与平均应力的比值 n 来衡量，n 称为应力集中系数，n 越大，粘附强度就越低[13]。如果改变试样的粘接面积，而引起 n 明显变化，则对粘附强度就有影响；反之影响就不大。在剪切试验中，应力集中于搭接面的两端，且随着搭接长度的增加，应力集中系数 n 有所增加。因此，粘接剂的剪切粘附强度，随着搭接长

度的增加而降低。如试样的搭接长度相同，搭接宽度不同，则剪切粘附强度无显著变化。不同搭接长度、搭接宽度的剪切粘附强度见表3-11-1。

表 3-11-1 不同搭接长度、搭接宽度的剪切粘附强度[10]

粘接剂牌号	被粘材料	搭接长度,mm	搭接宽度,mm	剪切粘附强度 MPa(kgf/cm²)	离散系数，%
JX-9	LY12铝合金	10	20	31.7 (323)	2.6
		15	20	24.4 (249)	6.3
		20	20	21.5 (219)	1.3
JX-9	LY12铝合金	15	20	28.9 (295)	1.3
		15	25	27.2 (277)	1.7
		15	30	28.2 (287)	2.2
JW-1	LY12铝合金	10	20	23.7 (242)	5.3
		15	20	17.8 (181)	2.6
		20	20	16.4 (167)	2.1
JW-1	LY12铝合金	15	20	18.3 (187)	8.0
		15	25	18.8 (192)	3.0
		15	30	18.3 (187)	3.5

在扯离试验中，应力集中在粘接面的边缘，即圆周长度。粘接面上的应力分布是比较均匀的。应力集中系数 n 与粘接面半径有关，随着粘接面半径的增大，n 将减小，扯离强度将有所提高，且随着粘接面半径的增大，n 趋向平稳，扯离强度也将趋于平稳。

上面仅是粘接面尺寸对应力集中系数 n 的影响。应力集中系数 n 还与被粘物的模量、粘接剂的模量、粘接层的厚度等有关。另外，粘接面过小，制备试样不易准确，粘接面尺寸测量的相对误差也较大；粘接面过大，粘接面中缺陷存在的几率也会增加很大。这些因素都会影响粘接试验的结果。因此，在标准试验中，规定适宜的粘接面尺寸是十分重要的。粘接面的直径一般取25～40mm。HG4—852标准为25.2mm、ASTM D429标准为39.9mm、ISO814标准为35～40mm。

2. 橡胶厚度

在橡胶与金属粘接的扯离试验中，橡胶厚度对扯离强度的影响是很显著的。试样在扯离过程中，当粘接力足够大时，橡胶受拉后会产生“缩颈”状的拉伸变形。橡胶厚度增加，刚度减小，橡胶的拉伸变形增大。由于橡胶的拉伸变形，造成粘接面边缘的应力集中，并产生了剥离力。因剥离强度比扯离强度要低得多，所以它将显著地降低扯离强度。这种现象在粘附强度高，橡胶硬度低的试样中更为明显。橡胶厚度对扯离强度的影响见表3-11-2。

表 3-11-2 不同橡胶厚度的扯离强度[9]

橡胶厚度，mm		2	3	4	6	8
第一次试验	MPa (kgf/cm²)	3.24 (33.0)	2.94 (30.0)	2.77 (28.2)	2.41 (24.6)	1.98 (20.2)
	%	100	91	85	75	61
第二次试验	MPa (kgf/cm²)	3.82 (39.0)	3.34 (34.1)	3.08 (31.4)	2.75 (28.0)	2.28 (23.2)
	%	100	87	78	72	60

从表3-11-2中的试验数据可看出，随着试样中橡胶厚度的增加，扯离强度呈近似线性下降，橡胶厚度每变化1mm，扯离强度约变化6.7%。

在剥离试验中，橡胶厚度对剥离强度也有影响，主要有四个方面。

1．橡胶的伸长变形不同　厚的橡胶试样伸长变形小，薄的橡胶试样伸长变形大。伸长变形大，将引起剥离界面边缘的应力集中，使剥离强度降低。

2．剥离角度不同　厚的橡胶试样弯曲半径大，实际剥离角度小；反之剥离角度大。剥离角度大，剥离强度下降。因此，在一定范围内，剥离强度随着橡胶厚度的增加而提高。

3．弯曲力矩不同　在180度剥离中，由于橡胶有一定的厚度，橡胶中心层到剥离界面有一定的距离，在拉力作用下，产生一个力矩作用于剥离界面。橡胶越厚，附加力矩越大。附加力矩将导致剥离强度下降。

4．橡胶弯曲变形所需的力不同　厚的橡胶试样，使其弯曲180度所需的力大，反之所需的力小。

因此，被粘材料的厚度对剥离试验的影响是比较复杂的。被粘物厚度的变化，会引起几个方面的影响，而影响结果有些是相反的，剥离强度的变化是这些影响的综合结果。所以对剥离试样规定厚度是十分必要的。不同橡胶厚度的剥离强度见表3-11-3。

表 3-11-3　不同橡胶厚度的剥离强度[92]

橡胶厚度，mm	1	2	3	4	6	8
剥离强度，kN/m (kgf/cm)	2.7 (2.8)	3.2 (3.3)	3.3 (3.4)	3.7 (3.8)	3.7 (3.8)	3.2 (3.3)

对于180度剥离试验，为了保证近似180°的剥离角，以及尽可能减小橡胶厚度所引起的附加力矩和橡胶弯曲180°所需的力，剥离试样中橡胶的厚度不能太厚。在HG4-854标准中，橡胶厚度规定为2mm。为了防止高剥高离强度的软橡胶试样，在剥离时橡胶产生明显的拉伸变形，使剥离界面边缘的应力集中加剧。因此，硫化橡胶时，需在橡胶的外面贴一层细布。在美国的 ASTM D903标准中，也有类似的规定。在这个标准中要求被粘材料的厚度不超过3mm，被粘材料如是橡胶则标准厚度为1.9mm。如被粘材料在剥离时有伸长，则应在被粘材料背面粘贴不伸长的材料作背衬，并在试验报告中对背衬材料和粘贴方法加以说明。

被粘材料是否粘贴背衬材料，对剥离强度是有影响的，粘贴背衬材料的剥离试样，其剥离强度要高一些。背衬材料与剥离强度关系见表3-11-4。

表 3-11-4　背衬材料与剥离强度关系[92]

被粘材料及厚度		丁腈橡胶，1.8mm	天然橡胶，1.8mm
有背衬材料	剥离强度，kN/m (kgf/cm)	3.1 (3.2)	2.2 (2.2)
无背衬材料	剥离强度，kN/m (kgf/cm)	2.7 (2.8)	1.6 (1.6)

3．加载速度

进行力学性能试验时，对试样的加载速度一般是根据试样的刚度、强度和其它力学特性

决定的。橡胶是在常温下具有高弹性的高分子材料，由于高聚物的粘弹性行为，在受力时表现出应变滞后应力的现象，且随着加载速度的增加，滞后也有所增加。因此，在橡胶与金属的粘接性能试验中，粘接强度都随着加载速度的增加而提高。加载速度对三种粘附强度的影响分别见图3-11-14、图3-11-15和图3-11-16。

图 3-11-14 加载速度对扯离强度影响

图 3-11-15 加载速度对剪切强度影响

图 3-11-16 加载速度对剥离强度影响

因此，在剪切、扯离、剥离等试验方法标准中，对试样夹具的移动速度都作了规定。

4. 环境温度

由于粘接剂的主要组分大都是高分子材料，具有粘弹性，其模量和内聚强度都随着温度的提高而降低。内聚强度降低，会导致粘接强度下降；模量降低，对粘接面的应力集中会有所改善，粘附强度可能有所提高。但在一般情况下，粘附强度大都是随着环境温度的提高而下降的。表3-11-5是粘接铝合金的剪切强度随环境温度变化的数据。表中数据反映了剪切强度随着测试环境温度的提高而下降。环境温度变化1℃，剪切强度约变化1%。因此，进行粘附强度测试时，应在试验方法标准所规定的环境温度下进行试验。

表 3-11-5 不同测试环境温度下的剪切强度[10]

环境温度 ℃	剪切强度 MPa	(kgf/cm²)	标准差 MPa	(kgf/cm²)	离散系数 %	环境温度 ℃	剪切强度 MPa	(kgf/cm²)	标准差 MPa	(kgf/cm²)	离散系数 %
5	38.3	(390)	1.13	(11.5)	3.0	25	32.3	(329)	1.07	(10.9)	3.3
10	36.6	(373)	1.10	(11.2)	3.0	30	29.0	(296)	0.47	(4.8)	1.6
15	35.5	(362)	1.23	(12.5)	3.4	35	27.8	(283)	1.45	(14.8)	5.2
20	33.2	(338)	1.22	(12.4)	3.7	40	26.3	(268)	0.62	(6.3)	2.4

第二节 橡胶与帘线、钢丝的粘接性能试验

随着轮胎工业的不断发展，轮胎中主要骨架材料——帘线的品种和规格也越来越多，除了一般的棉帘线外，生产中大量采用的还有人造丝帘线、尼龙帘线、钢丝帘线等，这些帘线与橡胶的粘接性能对轮胎的使用寿命有很大影响。因此，在轮胎的生产控制和质量检验中，帘线与橡胶的粘接性能，也是主要指标之一。一般常采用帘线从橡胶中抽出的试验来测定帘线与橡胶的粘接性能。

一、橡胶与织物帘线的粘接性能试验[9,11~14,23,25]

（一）H抽出试验

橡胶与轮胎用纺织帘线的粘接性能常用H抽出试验测定。帘线可以由天然纤维或人造纤维制成。在其它橡胶制品中采用的类似帘线，其与橡胶的粘接性能，也可用H抽出试验测定，但其线纤度不应超过800mg/m。

H抽出试验是将帘线两端按规定长度埋入橡胶中，测定把单根帘线从硫化橡胶块中抽出时所需的力。抽出力是沿帘线轴向施加的。因此，实质上所测的力是作用于帘线与橡胶界面上的剪切力。由于两端的橡胶块与嵌在中间、相互连接的帘线所组成的试样形如字母H，所以称为H抽出试验。H抽出试验方法标准有GB2942[13]、ISO 4647[14]ASTM D2630[15]、ГОСТ14863[16]。

在国家标准GB 2942中所规定的试样形状和尺寸如图3-11-17。

图 3-11-17 H抽出试样（单位：mm）

图 3-11-18 H抽出试验试样夹具（单位：mm）

制备试样时，帘线及混炼胶片均要保持清洁，不能沾有手汗、灰尘、油污等。因此，帘线与混炼胶片均应防污保护，粘接部位不能用手直接接触。硫化时每根帘线应施加0.5±0.01N（50±1gf）张力。硫化后试样不应有缺胶、气泡、帘线压扁等缺陷。试样修整时要小心，防止损伤帘线。试样硫化后至试验之间的时间间隔至少16小时，最长不要超过4周。

测试时，试样的夹具如图3-11-18所示。将H试样放进上、下夹具中，使夹具的中心线与帘线成一直线。以300mm/min的速度移动夹具，对试样施加拉力，记录帘线从橡胶中抽出的最大抽出力，精确到0.98N（0.1kgf）。以30个试样的算术平均值作为同一样品的试验结果。如帘线未抽出而断裂，且断裂值在抽出平均值以上者，此断裂值可与抽出值一并计算平均值，如小于抽出平均值则剔除后计算抽出平均值。但经剔除后的试样数不能少于原试样数的60%。

国际标准ISO4647所规定的标准试样是帘线在橡胶块中的埋入深度为6.4mm，橡胶块厚

为3.2mm，橡胶块间的帘线长为15mm。制备试样时帘线间的间距为25mm。当抽出力很高或很低时，帘线的埋入深度可减少到 5mm或增加到 10mm。但是不同埋入深度的试样其试验结果不能相互比较。

国际标准对试样制备也有具体规定。帘线线纤度在560g/m 以下的，模具的帘线槽宽度为0.8mm；线纤度在560g/m至800g/m之间的，帘线槽宽度为 1.2mm。但这种结构的模具，尤其是帘线较细的时候，会使余胶流到帘线槽中。因此，国际标准推荐了一种模具。制备试样时，橡胶块之间的帘线不是放在帘线槽中，而是夹在硬度（IRHD）约60的硅橡胶覆面的填块之间。这样余胶就不会流到橡胶块之间的帘线上。国际标准的H试样，其橡胶块顶面和底面均用胶布加强。布的规格为340g/m²的平纹棉布。因此在制备试样时，在模腔的底面和顶面均应放胶布条。

测试时，夹具的移动速度为100±10mm/min，以8个试样的算术平均值作为试验结果。在试验报告中应说明抽出的帘线上是否有附胶。国际标准除了规定室温抽出外，还对高温抽出试验规定了要求，试样在恒温下的加热时间不应少于15分钟，也不应多于60分钟。如试样是在拉力试验机外的恒温箱里加热，则试样以恒温箱中取出后在15秒钟内进行试验。

在ГОСТ14863标准中，除了以抽出力作为帘线与橡胶的粘接强度外，也可用剪切强度来评定帘线与橡胶的粘接强度。计算公式如下：

$$\delta_C=\frac{f}{\pi\cdot d\cdot L} \tag{3-11-4}$$

式中 δ_C——帘线与橡胶粘接的剪切强度，MPa(kgf/cm²)；

f——帘线从橡胶中抽出的力，N(kgf)；

d——帘线直径，cm；

L——帘线在橡胶中的埋入长度，cm。

（二）H抽出试验的影响因素

1．试样夹持器的缝隙宽度

试样夹持器的缝隙宽度对抽出强度是有影响的，见表3-11-6。表中的数据反映出夹具缝隙大，抽出强度低。夹具缝隙大，则在帘线抽出处的橡胶刚度减小，变形增加。由于橡胶变形，帘线受拉时粘接面上除了受到剪切力外，还存在着剥离力，该剥离力将导致抽出力下降。因此，在试验方法标准中，规定统一的夹具缝隙宽度是必要的。

表 3-11-6 不同缝隙宽度的H抽出力

缝隙宽度 mm	抽出力 N (kgf)	标准差 N (kgf)	离散系数 %
1.0	125 (12.7)	13 (1.3)	10
1.5	114 (11.6)	9 (0.9)	7.6
2.0	108 (11.0)	8 (0.8)	6.9

2．橡胶硬度

H抽出强度随着橡胶硬度的提高有所增加，见表3-11-7。这是由于硬度高的试样，受力

表 3-11-7 橡胶硬度对H抽出力的影响

试样编号	300%定伸应力 MPa(kgf/cm²)	拉伸强度 MPa(kgf/cm²)	硬度 (邵尔A)	抽出力 N (kgf)	炭黑用量 份
1—2	3.3 (34)	29.1 (297)	49	93 9.5	20
1—3	4.7 (48)	27.8 (283)	53	122 12.4	30
1—4	6.6 (67)	26.7 (272)	56	124 12.6	40
1—5	8.2 (84)	25.0 (255)	60	132 13.5	50
1—6	9.8 (100)	23.3 (238)	63	132 13.5	60

注：五个编号的试样，其胶料除炭黑用量不同外，其它配合剂用量都相同。

时橡胶变形小，受剥离力的影响也小的缘故。这与夹持器缝隙宽度对抽出强度的影响是同一个原因。

3. 拉伸速度

H抽出试验与其它试验一样，抽出强度随拉伸速度的增高而提高。国家标准试验方法规定拉伸速度为300mm/min。不同拉伸速度的抽出强度见表3-11-8。

表 3-11-8 不同拉伸速度的H抽出力

拉伸速度 mm/min	抽出力 N (kgf)	标准差 N (kgf)	离散系数 %
100	100 (10.2)	9.8 (1.0)	9.4
200	98.1 (10.0)	8 (0.8)	7.7
300	124 (12.6)	11 (1.1)	8.6
400	151 (15.4)	11 (1.1)	7.3
500	154 (15.7)	18 (1.8)	11.4

4. 预加张力

在制备H抽出试样时，对帘线施加一定的预加张力，是为了保证帘线有较稳定的粘接状态和粘接长度。不同预加张力的H抽出强度见表3-11-9。表中数据说明，预加张力在0.981～9.81N(100～1000gf)的范围内，对H抽出强度影响不大，仅不均匀率❶稍有变化。没有预加张力的，由于帘线的张紧状态不稳定，试验数据易波动，不均匀率较大。预加张力如太大，帘线会产生拉伸变形，直径变细，粘接面积减小，使抽出强度降低。在国家标准和国际标准中预加张力均为0.49±0.01N(50±1gf)。

表 3-11-9 不同预加张力的H抽出力

预加张力 N (gf)	抽出力 N (kgf)	百分变化 %	不均匀率 %	预加张力 N (gf)	抽出力 N (kgf)	百分变化 %	不均匀率 %
0	150 (15.3)	85	5.2	4.90 (500)	167 (17.0)	94	3.8
0.981 (100)	178 (18.1)	100	5.0	6.86 (700)	178 (18.1)	100	4.1
2.94 (300)	179 (18.2)	101	5.2	9.807 (1000)	173 (17.6)	97	4.2

❶ 不均匀率K(%)按下式计算

$$K=\frac{2(a-x)n}{a\cdot N}\times 100 \qquad (3\text{-}11\text{-}5)$$

式中 a——全部测试值的算术平均值，N(kgf)；
x——小于a的测试值的算术平均值，N(kgf)；
N——总试样数；
n——小于a的试样数。

（三）其它试验方法

美国ASTM D2630[7]标准是测定橡胶与帘线或布类的粘附剥离强度的标准试验方法。试样是一个6层的夹心结构：第一层是覆盖胶，第二层是帘线或织物，第三、第四层都是橡胶，一端用无胶的织物部分分隔，第五层是涂胶的帘线或织物，第六层也是覆盖胶。试样是在成型鼓上制成胶坯，再在平板硫化机中硫化，然后沿着帘线或织物的径向切割成25mm的条状剥离试样，进行剥离试验。也可经弯曲疲劳后再进行剥离试验。

制备试样的主要步骤如下。

（1）把厚为0.4±0.05mm的薄胶片放到周长和宽度均至少是230mm的成型鼓上，用汽油或过氯乙烯等溶剂刷新胶片表面。

（2）以约1.2N(0.12kgf）的张力，把帘线缠绕到胶片上。帘线间的间距可按表3-11-10。

表 3-11-10 粘附剥离强度试样的帘线间距[7]

帘线结构	帘线根数/m（根数/in）		帘线结构	帘线根数/m（根数/in）	
840/2	1100	(28)	1650/3	710	(18)
1100/2	1020	(26)	2200/3	630	(16)
1260/2	980	(25)	1100/2	1100	(28)
840/3	980	(25)	1000/3	900	(23)
840/2/2	710	(18)	1260/3	790	(20)
1680/2	710	(18)	1300/3	710	(18)
1650/2	980	(25)	75—5/0	1100	(28)

（3）将已用溶剂刷新表面的第二层厚0.4±0.05mm的胶片放在缠绕的帘线上面。

（4）与缠绕方向相反的方向，用滚轮滚压胶片。

（5）从成型鼓上切割下这个中间夹有帘线的胶片。

（6）按（1）至（5）的方法，制备第二片中间夹有帘线的胶片。

（7）切割下的胶片表面用汽油溶剂刷新，在胶片的一端放一条50×230mm的布条作为隔离层，方向是与织物的径向垂直。

（8）再放上已刷新表面的、中间夹有帘线的第二层胶片。两层胶片中的帘线方向要求完全平行。这个夹心结构的一端被隔离布条分开约50mm深。

（9）在这个成型件的两面各覆盖厚为1.3mm的胶片。

(10) 把上述组合成型的胶坯修整成长225mm、宽200mm，放入经预热的模具中硫化。如需进行弯曲疲劳试验，为防止试样从疲劳试验机夹具中滑出，可在模具底板的两端开二条槽，槽中放入胎圈包布，作为止口。

(11) 与径线平行的方向，将试样的两边各切掉12mm宽的废边。

(12) 与径线平行的方向，切割成25mm宽的试样7根，在有隔离层的一端，切掉边胶，取出隔离层，分开试样以便进行剥离试验。

试样在室温下至少停放16小时，再进行剥离试验。夹具的移动速度为150mm/min。如需进行弯曲疲劳试验，则将5个试样连续地弯曲疲劳8小时或16小时。弯曲疲劳后的试样，在室温下停放24小时后再进行剥离试验。弯曲疲劳试验机的要求见ASTM D430。主要参数是：频率为4.2±0.03Hz，轮鼓直径为19±0.3mm，载荷为667±4N(68±0.4kgf）全幅行程为133±0.3mm。弯曲疲劳损失以百分数表示，计算式为：$[(A-B)/A]\times 100$，A为未弯

曲疲劳的粘附剥离强度，B为经弯曲疲劳后的粘附剥离强度。

上述方法也适用于布类，只要将试样中的帘线层换成布层。

对于其它结构的帘线，帘线密度可按下式计算。帘线根数/m＝密绕600mm长时帘线圈数（帘线根数/in＝密绕0.6in长时帘线圈数），如需进行弯曲疲劳试验，则帘线密绕，帘线间没有间距。在帘线密度相差0.8根/cm以下时，对试验结果没有显著影响。

二、橡胶与单根钢丝的粘接性能试验

轮胎是依靠胎圈固定于轮辋上，胎圈中的钢丝圈与橡胶的粘接性不好，会造成胎圈松散而使轮胎爆破。因此，需要测定钢丝与橡胶的粘接性能。常用的方法是测定单根钢丝从橡胶中抽出的力。标准试验方法有GB3513[17]、ASTM D1871[18]、ISO, DIS5603[19]等。国家标准GB3513所规定的标准试样形状和尺寸如图3-11-19。

图 3-11-19 单根钢丝抽出试样（单位：mm）

试样尺寸为200×50×12.5mm。钢丝在橡胶中的埋入长度为50^{+0}_{-1}mm。埋入长度也可为30^{+0}_{-1}mm或$12.5^{+0.0}_{-0.5}$mm。但不同粘接长度的试样其试验结果不能相互比较。制备试样时，钢丝和胶片要保持清洁，不应有油污或灰尘，钢丝不应有弯曲或锈蚀。硫化后把试样一侧的钢丝沿橡胶边剪掉。试验时夹钢丝的夹具移动速度为150±5mm/min，记录单根钢丝从橡胶块中抽出的最高负荷。每批试样测试30根钢丝，以全部抽出值的算术平均值作为试验结果，精确到0.1N(0.1kgf)，单位为N/50mm (kgf/50mm)。抽出试验的试样夹具如图3-11-20。

图 3-11-20 单根钢丝抽出试样夹具（单位：mm）

夹持器移动速度对抽出强度是有影响的，对比试验结果见表3-11-11。

在ASTM D1871标准中，除规定了单根金属丝从橡胶中抽出的方法A外，还规定了测定单根金属丝与橡胶的剥离强度——方法C。方法C是将单根金属丝密绕在成型鼓上，每个试样的密绕宽度为38mm。缠绕好金属丝后，把一片2.8±3mm的胶片覆盖在金属丝上，胶

表 3-11-11 不同抽出速度下的钢丝抽出力

抽出速度 mm/min	抽出力 N (kgf)	标准差 N (kgf)	变散系数 %	试验根数 根
50	901 (91.8)	103 (10.5)	11	30
150	932 (95.0)	124 (12.6)	13	30
200	1060 (108)	128 (13.0)	12	30

片的压延方向与金属丝平行。在端部处的胶片与金属丝之间放一条衬布，使剥离试样的端部能分开，便于剥离试验。随后将成型鼓放入圆筒状膜式硫化模中硫化，加压膜外的空气压力为175kPa(25psi)。成型鼓内通入加热蒸汽。硫化时，温度控制到±1℃。硫化后将试件切割成25mm宽的剥离试样，再用砂轮把金属丝磨断就能从成型鼓上取下剥离试样。剥离试验时把金属丝夹在上夹具中，橡胶夹在下夹具中，下夹具的移动速度为 50±5mm/min。剥离长度至少50mm。试验结果以平均剥离力表示，并说明金属丝的附胶百分率。

三、橡胶与钢丝帘线的粘接性能试验

（一）静态粘附强度的测定方法

钢丝帘线作为一种骨架材料已广泛应用于轮胎、输送带、V带等橡胶制品中，随着钢丝子午线轮胎的迅速发展，对橡胶与钢丝帘线的粘接性能的要求也越来越高，橡胶对钢丝帘线的粘接强度已是一项必要的指标。标准试验方法有HG4—1469—82、ASTM D2229[9]、ISO/DIS 5603等。橡胶与钢丝帘线粘接的抽出试验原理和橡胶与单根钢丝粘接的抽出试验相同，都是将埋入橡胶中的金属丝以轴向拉力将金属丝抽出。金属丝之间的间隔也相同，均为12.5mm。此两项试验仅试样形状尺寸和试样夹具有些不同。

HG4-1469 的标准试样尺寸为 200×12.5×12.5mm，如图3-11-21。试样夹具如图3-11-22。

图 3-11-21 钢丝帘线抽出试样

注：钢丝帘线之间的间隔为12.5mm

图 3-11-22 钢丝帘线抽出试样夹具（单位：mm）

试验时，将试样放入下夹持器中，钢丝帘线应位于夹持器圆孔的中心，钢丝帘线夹于上

夹具中。下夹具的移动速度在50～150mm/min范围内，速度的波动范围为±10mm/min。不同速度的试验结果不能比较。（ASTM D2229 规定的夹具移动速度为 50mm/min，但又规定在 150mm/min 以内也可采用）。记录钢丝帘线从橡胶中抽出的最大的力，以15根钢丝帘线抽出的算术平均值表示试验结果。抽出的钢丝帘线上如全部覆盖橡胶，说明橡胶与钢丝帘线的粘结力大于橡胶的内聚力。

在ASTM D2229的试验方法中，试样夹具的帘线抽出孔直径为12.5mm，与HG4—1469所规定的技术内容基本相同。在 ISO/DIS5603 的试验方法中，对试样的制备规定了二种方法。一种方法是试样中的橡胶块用0.5mm 的薄金属片或挂胶钢丝帘布作增强的骨架材料，覆在橡胶块两侧。另一种方法是将钢丝帘线直接埋入橡胶块中，橡胶块的两侧没有增强的骨架材料。钢丝帘线的埋入长度、帘线间距、橡胶块厚度均为12.5mm，帘线夹具的抽出孔直径也为12.5mm。以最大抽出力除以帘线埋入长度的值作为橡胶与帘线的粘附强度。试验结果以粘附强度的平均值和标准差表示。帘线抽出后的附胶情况用R表示橡胶内聚破坏，用M表示橡胶与帘线明显脱胶的界面破坏。并以25%作为一个级差。如25R/75M 即表示为25%属内聚破坏，75%属界面破坏。

R. A. Ridha[23]等人用有限元分析方法，指出目前采用的钢丝帘线抽出试验方法有二个缺点。一是帘线受拉时，在槽型夹具边缘出现的剪切应力大于帘线与橡胶粘接面处的剪切应力。以致试样的初始破坏出现在槽的边缘，而不是出现在帘线与橡胶的粘接面处。并且剪切应力的大小与夹具槽的宽度有关，宽度小的剪切应力大。二是帘线的抽出力与橡胶的弹性模量关系密切。上述二个缺点使检验帘线与橡胶粘接性能的抽出试验加入了胶料强度性能的因素，而不能正确地测出帘线与橡胶的粘接力。为此，提出了TCAT 试 验（Tire Cord Adhesion Test）和MICA试验（Modulus Independent Cord Adhesion）这二种测定钢丝帘线与橡胶粘接性能的试验方法。

图 3-11-23 TCAT试样
1—埋入帘线；2—橡胶

图 3-11-24 TCAT试样中横向剪切应力变化[24]（计算值）
1—帘线/橡胶粘接面；2—试样边缘

（1）TCAT试验 TCAT试验的试样如图3-11-23所示。试样是75×12×12mm的橡胶块，在其二端各埋入长19mm的帘线。TCAT试验的试样用有限元分析方法，计算得到的剪

切应力分布如图3-11-24和图3-11-25。应力分布曲线表明：在试样的横截面上，剪切应力集中在帘线与橡胶的粘接面处。在试样的纵截面上，剪切应力集中在帘线埋入端的端部。这样的剪切应力分布，使抽出试验的早期破坏出现在帘线埋入端部的粘接面处。这保证了 TCAT 试验有良好的重复性。

图 3-11-25 TCAT试样中帘线长度上的剪切应力变化[22]（计算值）
1—帘线露出端；2—帘线埋入端；3—试样中间截面

TCAT试验也有一个不足之处，即帘线抽出力与橡胶弹性模量还有一定的依赖关系。在TCAT试验中，不同弹性模量的橡胶用有限元分析方法计算得到的最大剪切应力见表3-11-12。

表 3-11-12 TCAT试样的橡胶弹性模量对最大剪切应力的影响[21]

橡胶弹性模量 E_r，MPa	计算的最大剪切应力 τ_{max}，kPa	橡胶弹性模量 E_r，MPa	计算的最大剪切应力 τ_{max}，kPa	橡胶弹性模量 E_r，MPa	计算的最大剪切应力 τ_{max}，kPa
2.76	530	5.52	372	8.27	317
4.14	427	6.89	338	11.0	290

R. A. Ridha[23]等人提出帘线抽出力与橡胶弹性模量的关系式如下：

$$F = K \cdot E_r^n \tag{3-11-6}$$

式中 F——帘线抽出力；

K——比例常数；

E_r——橡胶弹性模量；

n——计算值，为0.327。

K、n值也能用实验方法求得。用不同弹性模量的一组试样，测定帘线的抽出力F。取$\lg F$作纵座标，$\lg E_r$作横座标，作出其关系曲线，曲线的斜率为n值，截距为$\lg K$值。

橡胶的弹性模量可从拉伸应力-应变曲线的初始段求得。或根据橡胶硬度值（邵尔A）用下式计算求得。

$$E_r = \frac{8.1 + 1.11S}{r(100 - S)} \tag{3-11-7}$$

式中 E_r——橡胶弹性模量，MPa；

S——橡胶硬度（邵尔A）；

r——测量端半径，mm。

实验测得的K、n值见表3-11-13。

表 3-11-13 橡胶弹性模量对帘线抽出力的影响[28]

编号	硫化条件	TCAT抽出力 N	橡胶弹性模量 MPa	K	n	R
C-1	153℃×35min	162	3.10	99	0.50	0.94
2		206	3.86			
3		211	4.88			
4		258	6.25			
5		301	7.20			
6		330	11.2			
7		343	13.6			
C-1	177℃×9min	202	2.68	17	0.36	0.94
2		229	3.72			
3		254	4.43			
4		287	5.57			
5		301	6.68			
6		349	9.11			
7		354	14.1			

表3-11-13中的橡胶弹性模量由拉伸试验测得。R为相关系数。

TCAT试验作为选择帘线以及胶料控制是一种好的试验方法。对于配合研究及其它应用研究方面，TCAT试验是有一定的局限性。因为，帘线抽出力与橡胶弹性模量有关，会导致对帘线与橡胶的粘接性能作出错误的评价。值得注意的是在帘线抽出力F与橡胶弹性模量E_r的关系式中，指数n值与硫化条件等也有关系。

（2）MICA试验 MICA试验的试样如图3-11-26所示。试样是13×16mm的橡胶块，直径为1.4mm的钢丝帘线埋入橡胶块中，橡胶块的两侧粘有0.6mm厚的金属板。

MICA试验的试样用有限元分析方法，计算得到的剪切应力分布如图3-11-27和图3-11-28。应力分布曲线表明：在试样的横截面上，剪切应力集中在帘线与橡胶的粘接面处。在稍离开粘接面处剪切应力就减弱了，且在试样宽度上几乎都接近于零。在试样的纵截面上，剪切应力集中在埋入帘线的两端，而在中间部位的剪切应力是趋于一致的。这样的应力分布使抽出试验的初始破坏出现在帘线与橡胶的粘接面处是有益的。

图 3-11-26 13×16mm MICA试样（单位：mm）
1—金属衬板；2—帘线；3—橡胶

对不同弹性模量的MICA试样，用有限元分析方法计算得到的最大剪切应力见表3-11-14。

从表3-11-14中数据可看出，最大剪切应力与橡胶弹性模量无关。因此，可以推测帘线

图 3-11-27 13×16mm MICA试样中横向剪切应力变化（计算值）

图 3-11-28 13×16mm MICA试样中帘线长度上的剪切应力变化（计算值）

的抽出力与橡胶的弹性模量也无关。此推测的结论经验证试验已得到证实。验证试验结果见表3-11-15。

表 3-11-14 MICA试样的橡胶弹性模量对最大剪切应力的影响[23]

橡胶弹性模量 MPa	最大剪切应力，kPa	
	埋入帘线始端	埋入帘线末端
2.76	11.7	11.0
5.52	11.5	11.2
11.0	11.7	11.4

从表3-11-15中的数据可看出，当橡胶的弹性模量在4.44至14.8MPa范围内变化时，MICA试验的帘线抽出力的变化是极小的。

对于乘用轮胎帘线，因帘线与橡胶粘接的抽出力常超过帘线的断裂强度。因此，需以小型的试样来进行MICA试验。小型试样的结构不变，橡胶块的尺寸由13×16mm改为9.5×9.5mm，埋入的帘线直径由1.4mm改为0.66mm。这种小型的MICA试样，其剪切应力分布曲线与大的MICA试样极其相似。它的抽出力同样与橡胶的弹性模量无关。帘线在9.5×9.5mm的MICA试样中的抽出力约是13×16mm的MICA试样中抽出力的一半，不会使帘线产生断裂。所以，采用这样的试样测定乘用轮胎帘线与橡胶的粘接力是很适宜的。需要指出的是MICA试验的重复性较TCAT试验的重复性差一些。

表 3-11-15 橡胶弹性模量对帘线抽出力的影响[23]

炭黑类型 编号	炭黑用量 份	橡胶弹性模量 MPa	MICA抽出力 N	变异系数 %	炭黑类型 编号	炭黑用量 份	橡胶弹性模量 MPa	MICA抽出力 N	变异系数 %
A	45	4.44	725	7.4	C	60	6.83	778	4.1
A	60	7.29	685	5.8	D	60	14.8	770	4.8
A	74	8.01	746	4.2	E	60	14.3	818	3.9
B	60	6.14	723	3.8					

（二）动态粘附强度的测定方法

有些橡胶制品在实际使用中要受到动态负荷，轮胎在行驶时要受到拉伸、压缩、剪切等动态负荷。例如9.00—20轮胎以50km/h的速度行驶时，轮胎的转动速度约为260r/min，也就是说轮胎每一部位每分钟受到260次的动态负荷。轮胎行驶里程以10万km计算，则9.00—20轮胎每一部位要受到3.1×10^7次的动态负荷。动态负荷是随时间作周期性变化的交变负荷，它与静态负荷不一样。在动态负荷作用下，由于橡胶的内摩擦，会产生大量的热，引起

橡胶温升，使橡胶的物理性能发生变化。9.00—20轮胎以50km/h的速度行驶时，胎冠帘布层温度达110℃左右，胎面温度也达80℃左右。因此，在比静态负荷小的动态负荷作用下，橡胶制品就会产生破坏。静态试验产生的破坏是瞬时的，动态试验产生的破坏是积累性和综合性的。动态试验条件是根据橡胶产品的实际使用情况确定的，与实际情况比较接近，能较有效地反映使用性能。但是，要建立一些鉴别性较高、相关性较好、重复性较好、试验时间较短的动态试验方法是不容易的。

常用的帘线与橡胶粘接的动态试验方法有二类。一类是在规定的动态条件下，测定帘线从橡胶中被抽出的次数或时间。另一类是在规定的动态条件下进行疲劳试验，疲劳一定次数或时间后，再在静态条件下测定帘线从橡胶中抽出的力。根据疲劳试验前后，静态抽出力的变化来反映帘线与橡胶粘接的耐疲劳性能。

第一类试验方法有ГОСТ17443[25]的橡胶与帘线粘接的拉伸、压缩疲劳性能方法。此方法是使试样在一定的动态变形条件下，埋入橡胶中的帘线承受交变负荷，测定帘线从橡胶中被抽出的疲劳次数。试样的形状和尺寸如图3-11-29。

疲劳试验机的二个试样夹具，一个夹具在试验过程中是固定不动的，另一个夹具以每分钟250±20次的频率作往复运动。固定夹具能在0～150mm范围内调节，活动夹具能在0～30mm范围内调节。固定夹具与活动夹具间的距离应根据试样的拉伸及压缩变形量确定，偏差不超过±1mm。活动夹具的位移量可按式（3-11-8）和式（3-11-9）计算。

对称的拉伸、压缩变形时：

$$\Delta l=\frac{2\varepsilon_0\cdot l_0}{100} \qquad (3\text{-}11\text{-}8)$$

不对称的拉伸、压缩变形时：

$$\Delta l=\frac{(\varepsilon_p+\varepsilon_c)\cdot l_0}{100} \qquad (3\text{-}11\text{-}9)$$

式中 ε_0——拉伸或压缩变形的幅值，%；

ε_p——拉伸变形幅值，%；

ε_c——压缩变形幅值，%；

l_0——试样工作部分长度，27mm。

图 3-11-29 疲劳试验试样（单位：mm）

拉伸、压缩的变形幅值建议采用20±2、25±2、30±2%。试验机对每根帘线的拉力范围是4.9～98N(0.5～10kgf)。建议选用的拉力是9.8、20、29、39、49N（1.0、2.0、3.0、4.0、5.0kgf)。拉力变化频率为0.5±0.05min^{-1}。选择变形幅值和拉力大小的条件是应使试样在3×10^4～5×10^5次间疲劳破坏。如果试样在对称拉伸、压缩疲劳时试样产生破坏，可以采用不对称拉伸、压缩疲劳试验。拉伸变形幅值可减为10%或20%，压缩变形幅值为30%。试验结果以帘线从橡胶中被抽出时的疲劳次数的平均值表示。不同疲劳试验条件下（变形幅度、拉力大小、试验温度）的试验结果不能相互比较。

我国研制了旋转型和往复型两种钢丝与橡胶粘接的动态试验机。旋转型动态试验机的试样尺寸为20×20×15mm，中间埋有一根钢丝帘线。试验时，钢丝帘线通过滑轮与张力负荷

重锤相连。试验机的加压杠杆通过上夹具对试样施加压缩负荷，下夹具能相对上夹具产生转动。这样试样就压在上、下夹持器中，使钢丝帘线与橡胶的粘接面处产生周期性剪切应力。试样经反复疲劳后，钢丝帘线将从橡胶中被拉出。试验结果以疲劳次数表示。

往复型动态试验机的试样尺寸也为20×20×15mm，中间埋有一根钢丝帘线。试样放在可控温度的夹具内，对橡胶加以周期性的压缩负荷，使钢丝帘线与橡胶的粘接面上产生周期性的剪切应力。钢丝帘线夹在二个固定的夹具上，在一个夹具上装有测力传感器。因此钢丝帘线粘接面上的动态剪切应力变化可以被检出，通过示波器能显示和记录。推荐的试验条件是：

冲程一般选用3mm，也可在5mm范围内按需要选用；

转速一般用1000r/min，也可按需要选择700r/min或1800r/min；

恒温温度可选80℃，也可在120℃范围内按需要选择；

预张力选用49N(5kgf)。

另一类是试样经压缩疲劳后，测定钢丝帘线从橡胶中抽出力的变化。试样为长18mm、宽12mm、厚12mm的橡胶中埋入一根长150mm的钢丝帘线。试样的宽面为受压面。疲劳试验在压缩率可调节，频率为300min^{-1}的压缩疲劳试验机上进行。压缩率可选用50%。疲劳试验时间可选30分钟，如30分钟疲劳不明显，则可延长疲劳试验时间。橡胶与钢丝帘线的粘附强度是在拉力试验机上测定，方法与钢线帘线的抽出试验相同。

经试验，在压缩率和压缩次数相同的情况下，压缩频率在270～500min^{-1}范围内，对钢丝帘线与橡胶对粘附强度没有什么影响。因此，压缩频率选用300min^{-1}。对比试验数据见表3-11-16。

表 3-11-16 压缩频率与粘附强度的关系

压缩频率 min^{-1}	压缩时间 min	粘附强度 N(kgf)
272	23	383 (39)
450	14	383 (39)
520	12	383 (39)

注：压缩率为50%，压缩次数为6300次。

在压缩时间相同，压缩频率不同的情况下，粘附强度随着压缩次数的增加而下降。试验数据见表3-11-17。

压缩频率相同，疲劳时间不同的情况下，钢丝帘线与橡胶的粘附强度随试验时间的增加而下降。在20分钟到60分钟的时间内下降比较缓慢。因此，试验时间一般可选用20分钟。如20分钟疲劳效果不明显，则可延长试验时间。

表 3-11-17 疲劳次数与粘附强度关系

压缩频率 min^{-1}	疲劳时间 min	疲劳次数 次	压缩率 %	粘附强度 N (kgf)	压缩频率 min^{-1}	疲劳时间 min	疲劳次数 次	压缩率 %	粘附强度 N (kgf)
272	20	5440	50	383 (39)	450	20	9000	50	343 (35)
315	20	6300	50	373 (38)	520	20	10400	50	314 (32)

表 3-11-18 疲劳时间与粘附强度的关系

疲劳时间，min	0	10	20	30	60	90	120
疲劳次数，次	0	3150	6300	9450	18000	27450	36000
粘附强度，N (kgf)	432 (44)	329 (40)	373 (38)	373 (38)	363 (37)	343 (35)	265 (27)

总之，粘附强度与压缩频率的关系不明显，而主要取决于压缩疲劳的次数，随着疲劳次数的增加而下降。疲劳时间与粘附强度的关系见表3-11-18。

在其它试验条件相同的情况下，钢丝帘线与橡胶的粘附强度随着压缩率的增加而下降，压缩率与粘附强度的试验数据见表3-11-19。

因此，只有在相同条件下进行的疲劳试验其试验结果才具有可比性。

表 3-11-19 压缩率与粘附强度的关系

压缩率 %	粘附强度 N (kgf)	压缩频率 min^{-1}	疲劳次数 次
0	441 (45)	300	6000
30	441 (45)	300	6000
40	422 (43)	300	6000
50	383 (39)	300	6000
60	363 (37)	300	6000

第三节 橡胶与布类的粘接性能试验

在胶鞋、胶布、胶带、胶板等制品中，都要使用大量纺织材料。随着橡胶制品质量的提高和品种的增加，纺织材料的使用品种也愈加广泛。橡胶与织物的粘接性能测定，除进行成品性能试验外，还可作半成品试验。试验项目包括如下几项。

一、剥离粘附强度试验

橡胶与布类的粘附强度试验，是用一定宽度的试样，测量粘接层被剥离时所需的负荷，经计算求得粘附强度。试验方法按照国家标准GB532进行。试样应按经线方向切取，其宽度一般有10mm、25mm、50mm三种；长度100mm以上（有效剥离长度不小于70mm），不同宽度的试样其试验结果不能相互比较。为防止试验时橡胶变形过大，可在未硫化的胶层外面加贴一层细布，然后再进行硫化。

橡胶与织物粘接的方式，一般有如下几种。

① 未硫化胶布之间用溶剂洗刷后，经热压硫化粘接。

② 未硫化胶布之间用胶浆经热压硫化或室温硫化粘接。

③ 未硫化胶布与未硫化橡胶经热压硫化后粘接。

④ 硫化胶布之间用胶浆经热压硫化或室温硫化粘接。

⑤ 经非橡胶液处理的原布与未硫化橡胶热压硫化粘接。

橡胶与布类的粘接方式可能不止上述几种，其主要区别是：布的情况不同，有原布、未硫化胶布、硫化胶布；橡胶不同，有未硫化橡胶和硫化橡胶；粘接方式不同，有直接粘接和用胶浆粘接；硫化方式不同，有热压硫化和室温自然硫化；粘接对象不同，有胶布与胶布、橡胶与胶布、橡胶与原布。另外，布的种类和规格也很多，涂胶工艺又有刮胶、擦胶、贴胶等几种。因此，胶布或胶布与橡胶的复合制品中，胶层的厚度根据产品名不相同。

由于上述原因，橡胶与布类粘附强度试验的剥离试样，除了试样宽度取10、25、50mm三种外，试样的组成、粘接方式、橡胶厚度等均不统一，一般都参照实际产品的结构型式制备试样。但是，在剥离试验中，需要注意的是剥离角度、橡胶厚度、橡胶的伸长变形等，都将对粘附强度产生影响。而这些因素又与试样的组成情况有关。因此组成不同的试样，其试验结果是很难相互比较的。

试验前，试样一端应先剥开约30mm。试验应在有绘图记录装置的拉力试验机上进行，最好采用无惯性的拉力试验机。试验时，将试样预先剥开的一端夹在试验机的上、下夹具中，使剥离面向着操作者。试验时刻度盘指针对准零点后，开动试验机，下夹具以100±

10mm/min的速度移动，记录装置自动绘出剥离负荷曲线。剥离时，胶应倒向同一侧，如有显著的撕胶或跳线时，可用刀割开。剥离曲线用峰值法或求积仪法处理。试验结果以二个试样的算术平均值表示。剥离破坏的类型可用下列符号表示：

R——表示在橡胶层破坏；

RA——表示在橡胶层与粘接剂之间破坏；

AT——表示在粘接剂与织物之间破坏；

RB——表示在粘接的两层织物之间的橡胶层内破坏；

T——表示在织物中破坏。

二、剪切粘附强度试验

橡胶与布类粘接的剪切粘附强度试验，主要是测定胶布、胶带等制品接头处的粘附强度。

试样的宽度一般为25mm，也可取50mm，搭接长度为10～50mm，一般是20mm。搭接长度与剪切粘附强度及织物的扯断强度有关。搭接长度过长，试样易破坏在非搭接处，测不出橡胶与织物的剪切粘附强度。

试样的粘接方式和组成结构与橡胶与布的粘附强度试验一样，一般都参照实际产品的结构形式。

试样夹具可采用夹制面为细布纹的自紧夹具，以防止试样在夹具处断裂。

橡胶与布类粘接的剪切粘附强度以单位面积承受的最大负荷表示，单位为MPa(kgf/cm²)。

第四节　压敏胶粘带的粘附性能试验[26～29]

胶粘带是又一类橡胶制品。特别是压敏型胶粘带，由于它使用方便，在日常生活和工业生产中的应用已日益广泛。它的品种也越来越多，有纸基、布基、塑料薄膜、金属膜等各种基材的压敏胶粘带，常用于包装、粘贴表牌、电气绝缘、表面保护、金属防蚀等材料。根据压敏胶粘带的使用特点，它应有适宜的粘附性能以及必要的机械性能和良好的耐热、耐介质、电绝缘、耐老化等性能。在这些性能中，压敏胶粘带与被粘物的粘附性能是最重要的，且要求压敏型胶粘剂对被粘物的粘附强度小于胶粘剂的内聚力，胶粘剂的内聚力小于胶粘剂对基材的粘附强度。否则，压敏胶粘带在使用时会产生胶粘剂沾污被粘物或在解卷时胶粘剂与基材脱离的现象。因此，涂胶时在基材的涂胶面要进行增粘处理，而在基材的背面要进行隔离处理。双面压敏胶粘带在盘卷时还应有隔离纸。

常用的压敏胶粘带的粘附性能测试方法有：压敏胶粘带180度粘附强度测定方法，GB 2792[26]；压敏胶粘带低速解卷强度测试方法，GB4850[27]；压敏胶粘带持粘性测试方法，GB4851[28]；压敏胶粘带初粘性测试方法（斜面滚球法），GB4852[29]。

一、压敏胶粘带180度粘附强度测试方法

压敏胶粘带180度粘附强度测定方法(GB2792)是在规定的条件下，测定压敏胶粘带与被粘板材以180°角剥开时所需的力。如被粘物不是硬质平板，而是薄片、薄膜材料时，应采用金属校直平板进行测定。胶粘带试样宽度为20±1mm或25±1mm，长度约200mm。被粘的试验平板尺寸为长120±1mm、宽40±1mm、厚1.5±0.5mm。校直平板尺寸为长120±

1mm、宽65±1mm、厚1.5±0.1mm。试验平板和校直平板均应表面平整。

制备试样时，应将卷状胶粘带外面的3～5层弃去。解剥胶粘带时要均匀，以免产生折痕。取一条解开的胶粘带，在被试长度内手或其它物体不能接触胶粘带。胶粘带的一端与试验平板的一端先粘接。试验平板的另一端下面预先放置一条宽约40mm的涤纶膜或其它适宜的材料。压敏胶粘带与试验平板粘贴时的夹角应大于30°，以免粘贴后产生气泡。粘贴用的滚压装置质量为2000±50g。压辊的直径为84±1mm，长度为45mm。包在压辊外面的橡胶硬度为60±5(邵尔A)，厚度为6mm。滚压速度约120mm/s，滚压次数为来回3次。

压敏胶粘带与薄片或薄膜粘贴时，应先用压敏胶粘带把薄片或膜片的两长侧与金属校直平板粘贴在一起，再将试验用的压敏胶粘带按上述方法粘贴在薄片或薄膜上。除厚度外，薄片或薄膜的尺寸与试验平板相同。

被粘材料的材质、粘贴面的处理方法、试样制备后的停放时间等，应按试验要求或产品检验规程进行。常用的表面清洗剂有乙酸乙酯、丙酮、汽油等。

试验时，将压敏胶粘带与涤纶膜粘贴的一端反转180°，并剥开10mm左右。将压敏胶粘带夹在上夹具中，试验平板或金属校直平板夹在下夹具中。下夹具的移动速度为300±10mm/min，剥离长度约100mm。剥离曲线的处理方法与一般剥离试验相同。试验结果以单位宽度剥离力的平均值、最大值、最小值表示，〔N/cm(gf/cm)〕。代表同一性能的试样个数不应少于5个。

二、压敏胶粘带低速解卷强度测试方法

压敏胶粘带低速解卷强度测试方法（GB4850）是在低速条件下，测定卷状无隔离层的压敏胶粘带的解卷强度。使卷状的外层胶粘带的粘性面与内层胶粘带基材背面沿着径向发生剥离的过程为解卷。在一定的测试条件下，卷状胶粘带解卷时单位宽度所需的力为解卷强度。

测定压敏胶粘带的解卷强度需要解卷夹具，解卷夹具中有一个能自由转动的转轴，转轴旋转的摩擦阻力应小于0.20N(20gf)。转轴上有二只锥形夹头。试验用的卷状压敏胶粘带套在转轴上，夹在二只锥形夹头之间。解卷夹具固定在拉力试验机的下夹具上，压敏胶粘带夹在下夹具中。这样，当下夹具以300±30mm/min的速度向下移动时，卷状压敏胶粘带就逐渐被解开，拉力试验机的自动记录装置便绘制出解卷负荷曲线。

试样为卷状压敏胶粘带，其宽度不大于80mm，应无明显的变形和损伤。试验前，试样应在温度为23±2℃，相对湿度为65±5%的条件下，放置2小时以上。试验时，先除去试样最外层的3～5圈胶粘带，再进行解卷试验。每次试验的解卷长度约300mm。每个试样测试5次。解卷负荷曲线去掉开始部分后，将余下部分均分10等分，从曲线上读取10个负荷值，取其平均值计算解卷强度。试验结果以5次试验的解卷强度的平均值、最大值、最小值表示。

三、压敏胶粘带持粘性测试方法

压敏胶粘带的持粘性是指压敏胶粘带粘贴在被粘物上，在持续的剪切应力作用下，压敏胶粘带保持粘接性的能力。按照GB4851，压敏胶粘带持粘性测试方法规定，将宽度为25mm的压敏胶粘带粘贴在不锈钢板上，粘贴长度为25mm。再采用加载板及砝码对压敏胶粘带施加剪切应力。以一定时间内压敏胶粘带移动的距离或移动一定的距离所需的时间来衡量压敏胶粘带的持粘性。

试验装置由试验架、试验板、加载板、滚压装置、砝码、圆柱销等组成。试验架有可调水平的底座和悬挂试验板的支架。要求悬挂在支架上的试验板工作面与水平面保持90±1度。试验板为1Cr18Ni9Ti不锈钢板，粘贴面的光洁度为▽10，且不应有划损等缺陷。试验板的尺寸如图3-11-30。

图 3-11-30 试验板（单位：mm）

图 3-11-31 胶粘带粘贴示意图（单位：mm）
1—试验板；2—加载板

加载板的材质和尺寸与试验板相同，粘贴面的光洁度不低于▽6。滚压装置应符合GB 2792中3.1条的要求。圆柱销是用来连接砝码和加载板的，它的尺寸是长约45mm，直径5mm。

粘贴前，试验板和加载板要用清洗剂和纱布擦洗3次以上，直至经目测达到清洁为止。清洗后不得用手或其它物体接触板的试验部位。

取样时，卷状压敏胶粘带需除去最外层的3～5圈，解卷速度约为300mm/min。在带宽的中部裁取宽25mm，长约100mm的胶粘带。共需裁取5段胶粘带。胶粘带裁取时手或其它物体不能接触胶粘带的粘贴部位。并应立即与试验板及加载板粘贴。用滚压装置在胶粘带上来回滚压3次。滚压速度约300mm/min。解卷时，如胶粘带的拉伸变形较大，则允许停放3分钟。粘贴尺寸如图3-11-31所示。

粘贴好的试样应在试验的温度、湿度条件下放置20分钟，然后把试验板垂直悬挂在试验架上。在加载板上悬挂适宜的砝码。加载板、砝码和圆柱销的总质量应为1000±10g。到达规定时间后，测量胶粘带在试验板上的位移量。或者测定胶粘带脱离试验板的时间。试验结果以5个测试值的平均值及最大值、最小值表示。位移数据应精确到0.1mm。时间数据大于1小时的精确到分钟，1小时以内精确到秒。

四、压敏胶粘带初粘性测试方法（斜面滚球法）

压敏胶粘带的初粘性是物体与压敏胶粘带粘性面之间以微小压力发生短暂接触时胶粘带对物体的粘附作用。斜面滚球法测胶粘带的初粘性是在规定条件下，将一钢球滚过平放在倾斜板上的胶粘带粘性面，根据规定长度的粘性面所能够粘住的最大钢球尺寸，评价其初粘性大小。

试验装置主要由倾斜板、放球器、支架、底架、接球盒等组成。倾斜板的底板是厚约7mm的钢板，面板是厚约2mm的玻璃板。玻璃板与钢板之间衬入毫米座标纸。放球器的作用是释放钢球和调节钢球在倾斜板上的起始位置。释放钢球时，对钢球不应产生附加力。支架的作用是支持倾斜板，并使倾斜板的倾角在0～60°范围内可调。底座应有调节水平旋钮和水平泡。接球盒是用于承接因粘不住而滚落的钢球。盒内衬有软质材料，以防钢球弹失。

试验用的钢球是用GCr15轴承钢制造。精度应不低于GB308--77标准所规定的零级，直径为0.79～25.40mm(1/32～1in)，共有33种规格。钢球按英制直径的32倍值编排球号。测试时应使用球号连续的一组钢球。钢球不应有锈迹、伤痕等缺陷，使用后应注意防锈保护。

试验用聚酯薄膜应符合JB1256—77标准的规定，厚度为0.025mm。试验时剪取长约110mm，比胶粘带试样约宽20mm的聚酯薄膜条。

试样制备前，应除去包装材料在试验环境条件下放置2小时以上。试验环境温度为23±2℃，相对湿度为65±5%。

胶粘带试样宽为10~80mm，长约为250mm。应取胶粘带试样4条。1条供预选最大钢球试验，3条供正式试验。取样时胶粘带解卷速度约300mm/min，如胶粘带拉伸变形较大，允许有不大于3分钟的停放时间。手或其它物体不能接触胶粘带的测试部位。

试验前，将试验装置的底座调至水平。如无特殊要求，将倾斜板的倾角调至30°。聚酯薄膜的两面和玻璃片表面应擦洗干净。试验用的钢球应去除防锈油后，放入清洗剂内浸洗，用纱布擦干净。清洗后的钢球应用干净的镊子夹取。

试验时，按图3-11-32的要求，将胶粘带试样放在倾斜板上，粘性面向上。在规定部位的粘性面上覆盖聚酯薄膜作为助滚段。助滚段应平整，无气泡、皱折等缺陷。助滚段以下100mm长粘性面为测试段。用胶粘带将助滚段两侧的聚酯薄膜及试样下端固定在倾斜板上。必要时也可用胶粘带将测试段两侧边缘加以固定，使试样平整地贴合在倾斜板上。

将清洗后的钢球放入放球器内。调节放球器位置，使钢球中心位于助滚段的起始线上。轻轻打开放球器，测定钢球能否在测试段被粘住。将预选的钢球，从大号至小号依次试验，直至找出能在测试段被粘住的最大钢球。预选试验时，可在同一试样上进行试验，但应调节放球器位置，使每次试验的钢球滚迹不重复。

取3个试样，用预选出的最大钢球按上述方法进行正式试验。每个试样试验一次。正式试验时如有试样不能粘住预选出的最大钢球，则应换用球号略小的钢球进行试验，若仍不能粘住，则应重新进行预选钢球的试验。

图 3-11-32 胶粘带在倾斜板上位置(单位，mm)

1—助滚段起始线；2—覆在试样上的聚酯薄膜；3—测试段起始线；4—胶粘带试样；5—测试段终止线

试验结果以钢球号表示。如果3个试样中，被粘住的都是预选的最大球号钢球，或2个是预选的最大球号钢球，而另一个是仅小于预选的最大球号的钢球，则试验结果以最大球号表示；如一个为预选的最大球号钢球，而另二个是仅小于预选的最大球号钢球，则试验结果以仅小于最大球号的钢球表示。

主要参考文献

〔1〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubber", Applied Science Publishers LTD, London, 1984.
〔2〕 ISO 314—74.
〔3〕 ISO 813—86.
〔4〕 ISO 1747—76.
〔5〕 ISO 5600—86.
〔6〕 ASTM D429—81.

〔7〕 ASTM D2630—83.
〔8〕 ASTM D1002—72.
〔9〕 ASTM D2229—80.
〔10〕 ASTM D903—(49)—83.
〔11〕 JIS K6854—1977.
〔12〕 GB 532—82.
〔13〕 GB 2942—82.
〔14〕 ISO 4647—82.
〔15〕 ASTM D2630—83.
〔16〕 ГОСТ 14863—69.
〔17〕 GB 3513—83.
〔18〕 ASTM D1871—84.
〔19〕 ISO 5603—86.
〔20〕 上海橡胶制品研究所，橡胶与金属粘接的扯离强度，剪切强度、剥离强度试验报告，1975年3月(内部资料)。
〔21〕 上海橡胶制品研究所，金属与金属胶接的拉伸剪切试验报告，1980年12月（内部资料）。
〔22〕 上海橡胶制品研究所，液压拉力机改装低频疲劳试验机，1984年10月（内部资料）。
〔23〕 Ridha, R. A., Roach, J. F., Rickson, D. E., and Reed, T. F., Rubber Chemistry Technology, 54 4, 835(1981).
〔24〕 杨玉崑等，《合成胶粘剂》，119页，科学出版社，1980年。
〔25〕 ГОСТ 17443—80.
〔26〕 GB 2792—81.
〔27〕 GB 4850—84.
〔28〕 GB 4851—84.
〔29〕 GB 4852—84.

第十二章　扩散和渗透性能试验[1~6]

气体、蒸汽和液体对橡胶材料的扩散和渗透，在实际应用中是值得注意的。各种密封制品、隔膜、包覆层以及各种纯胶或胶布制成的容器和充气制品（如气柜、油罐、橡皮船、救生器材、软管和汽车内胎）的研制都要涉及这方面的问题。包装用的薄膜和容器，要防止氧气和水蒸汽的渗透；盛装各种液体燃料的油罐要能耐液体的渗透和溶胀；用作电绝缘材料的薄膜和包覆制品，要具有低的吸湿性和透气性，否则将严重损害其电气性能；在高真空系统中，橡胶垫和其它作为器壁的橡胶材料的透气性和真空放气率是决定高真空获得和保持的重要因素；由于硅橡胶对二氧化碳和氧气有较高的渗透性，而且对二氧化碳选择渗透，可用作人体内的血液氧合器。此外，渗透物在橡胶中的传递过程的研究，不仅具有实用价值，而且在理论研究上具有十分重要的意义，例如，对扩散过程和溶解度的研究，可以判断弹性体的结构和大分子热运动的特征；一些低分子物在橡胶中的渗透，与橡胶制品在生产和使用中的许多问题，如橡胶中的硫化和氧化，气体和液体对橡胶的侵蚀，都有密切的关系。

第一节　扩散和渗透

低分子物通过聚合物的渗透，可以按两种完全不同的过程进行。在多孔橡胶或夹布制品一类较为疏松的材料中，毛细管流动和对流是主要的，而气体、蒸汽和液体通过均匀无定形的聚合物，被认为是一种活化的扩散过程，也就是说，气体、蒸汽或液体分子从聚合物表面渗入，并溶解于聚合物中，然后在一定的浓度梯度下，向聚合物内部扩散，并在低浓度表面蒸发。一维等温扩散服从费克（Fick）第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \qquad (3\text{-}12\text{-}1)$$

式中　D——扩散系数；

　　C——扩散分子的浓度。

按照试样的几何形状、边界条件和初始条件，就可求得不同条件下式(3-12-1)的解，然后按照符合这些条件的试验结果求出扩散系数D和其它表征扩散分子对聚合物渗透特性的参量来。

一、气体的透过

分子量小于40的气体分子（包括永久性气体和某些分子量较小的液体和蒸汽）在聚合物中扩散时，与聚合物分子的相互作用力很小，这时扩散系数D不随气体分子浓度的变化而变化。图3-12-1所示为气体透过一平行平板材料的情况，若这时的初始条件为：

$$C=C_2 \qquad (0<X<d,\ t=0)$$

边界条件为：

图 3-12-1　气体透过薄膜示意图

$$C=C_1 \qquad (X=0,\ t>0)$$
$$C=C_2 \qquad (X=d,\ t>0)$$

按上述条件来解方程式（3-12-1），可得出在时间 t 通过 $X=0$ 处面积为 A 的平行平板的总的气体量为：

$$Q(t)=\int_0^t D\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)\cdot A\cdot \mathrm{d}t \tag{3-12-2}$$

其中扩散速度 $q(t)$ 为：

$$q(t)=-D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}X} \tag{3-12-3}$$

即单位时间、单位面积内透过的气体量与浓度梯度成正比，称为费克第一定律。把由式（3-12-1）解得的浓度 C 的表达式代入式（3-12-2），可得出：

$$Q(t)=d(C_1-C_2)A\left[\frac{Dt}{d^2}-\frac{1}{6}-\frac{1}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\exp(-Dn^2\pi^2t/d^2)\right] \tag{3-12-4}$$

在一定的时间后，可忽略指数项，这样就得到稳定状态下透过气体的量为：

$$Q_s(t)=\frac{D(C_1-C_2)A}{d}\left(t-\frac{d^2}{6D}\right) \tag{3-12-5}$$

也就是在稳态渗透条件下，透过平行平板的速度为：

$$\frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t}=\frac{D(C_1-C_2)A}{d} \tag{3-12-6}$$

气体的透过速度通常不用浓度来表示，而是采用气体的压力来代替。按照亨利(Henry)定律，溶解于聚合物中的气体的浓度与相应的平衡气体的压力 P 和气体在聚合物中的溶解度常数 S 有关，即：

$$C=SP \tag{3-12-7}$$

若橡胶中各处的溶解度常数都相等，则有：

$$C_1=SP_1 \qquad C_2=SP_2$$

P_1、P_2 分别是 $X=0$，$X=d$ 处气体的压力，将 C_1 和 C_2 代入式(3-12-6)，得：

$$\frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t}=\frac{DS(P_1-P_2)}{d}\cdot A \tag{3-12-8}$$

令 $p=DS$，则有：

$$\frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t}=p\cdot\frac{P_1-P_2}{d}\cdot A \tag{3-12-9}$$

由此式可得出在压差为 P_1-P_2 时，在任何时间间隔 Δt 内透过厚度为 d、面积为 A 的平行平板的气体量 ΔQ 为：

$$\Delta Q=p\cdot\frac{P_1-P_2}{d}\cdot A\cdot\Delta t \tag{3-12-10}$$

同样，还可以求出在稳定状态下，气体透过中空管和空心球时，气体量的表达式。长度为 l，内外径分别为 r_1、r_2 的中空管的气体透过量 ΔQ 为：

$$\Delta Q=\frac{2\pi p(P_1-P_2)}{\ln(r_2/r_1)}\cdot A\cdot t \tag{3-12-11}$$

内外径分别为 r_1、r_2 的中空球：

$$\Delta Q=\frac{4\pi p(P_1-P_2)r_1r_2}{r_2-r_1}\cdot A\cdot t \qquad (3\text{-}12\text{-}12)$$

在式(3-12-10)、式(3-12-11)和式(3-12-12)三个式子中的常数p，是表征气体对材料的渗透特性的重要参数，它表示在单位时间间隔内、单位压差下，透过单位厚度和单位面积试样的气体量（标准状态下），称渗透系数。在服从亨利定律并且扩散系数与浓度无关的体系中，它是一个常数，单位是$m^4/(s\cdot N)$。显然在气体稳定渗透的状态下，只要测得透气速度、试样两侧的压差、试样的厚度和面积，就可以求出渗透系数。

气体透过平行平板试样时，气体透过量随时间变化的曲线如图3-12-2，在开始阶段，是非稳态渗透过程，在一定时间后，渗透速度达到稳定，渗透量随时间呈直线变化。这时不仅可以从直线的斜率得出渗透系数，而且可以由直线与时间轴的交点求出所谓滞后时间θ：

$$\theta=\frac{d^2}{6D} \qquad (3\text{-}12\text{-}13)$$

从而求出扩散系数D。这时还可以延长直线和纵座标相交，由Q轴上的截距求出溶解度常数S，从而求出渗透系数p，但是由这种方法得出的结果比在稳态下由直线斜率求出的误差要大一些。

图 3-12-2 气体透过量随时间的变化

混合气体的渗透，在各分子之间的相互作用可以忽略时，可以按每种气体的分压进行，总的渗透量为各组分气体渗透量的加和。气体通过夹层（多层膜）的渗透系数可按每层的加权渗透系数的平均数给出：

$$\frac{1}{p}=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{x_i}{d}\right)\frac{1}{p_i} \qquad (3\text{-}12\text{-}14)$$

式中 $d=\sum_{i=1}^{n}x_i$——多层膜总厚度；

x_i——第i层膜的厚度；

p_i——第i层膜的渗透系数。

影响聚合物透气性的主要因素有温度、透过气体的性质（分子的大小和极性）以及聚合物的性质（分子的极性和链的柔性以及结晶的情况）。渗透系数、扩散系数和溶解度常数都按指数规律随温度变化，即服从阿累尼乌斯(Arrhenius)公式：

$$p=p_0e^{-\frac{E_P}{RT}} \qquad (3\text{-}12\text{-}15)$$

$$D=D_0e^{-\frac{E_D}{RT}} \qquad (3\text{-}12\text{-}16)$$

$$S=S_0e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad (3\text{-}12\text{-}17)$$

式中 E_P——渗透活化能；

E_D——扩散活化能；

ΔH——溶解热。

并且有：

$$E_p = E_D + \Delta H \tag{3-12-18}$$

一般说来，透入气体分子直径越大，聚合物分子链间空间越小、分子链间引力越大、分子链活动能力越弱，则扩散系数和渗透系数就越小。例如，大分子链中引入极性基或原子，会使材料透气性能变化，结晶使分子链活动性减弱，增塑使分子链活动性增强，这都会直接影响聚合物材料的透气性。

二、液体的透过

以上所讨论的内容，仅对气体-聚合物体系是很好地相符的，相反，当扩散分子来自液相时，由于扩散分子的分子量较大，扩散分子之间以及扩散分子与聚合物链之间的作用力变大，相当数量的液体，特别是有机溶剂的分子，溶解于聚合物之中会使聚合物形态发生变化，使得扩散系数D随扩散分子的浓度变化而变化。显然，这时对透过量进行数学解析是相当困难的，可以采用所谓积分扩散系数$\overline{D}$和积分渗透系数$\overline{p}$来表示材料的渗透性能：

$$\overline{D} = \int_{C_1}^{C_2} D(C)\,\mathrm{d}C/(C_1 - C_2) \tag{3-12-19}$$

$$\overline{p} = \int_{P_1}^{P_2} p(P)\,\mathrm{d}P/(P_1 - P_2) \tag{3-12-20}$$

对平行平板试样，在稳定渗透情况下，同样可以得出

$$\overline{p} = \frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{d}{(P_1 - P_2)A} \tag{3-12-21}$$

这是一般情况下的表达式，在p与压力P无关时，例如聚合物-气体系统，$\overline{p} = p$。

理论上讲，液体的渗透是在蒸汽相产生的，也就是说，如果两相平衡，液体对聚合物的渗透和所对应的饱和蒸汽的渗透是相同的，这时$\overline{p}$的测定结果由试验条件下液体的饱和蒸汽压（与液体的分子量和粘度有关）所决定。采用不同的横过试样的蒸汽压力梯度（与试样厚度有关）测出的渗透系数p就不同。为了方便起见，在渗透系数与试样厚度有关时，可直接采用透过速度k来表示材料的渗透性能：

$$k = \frac{\overline{p}}{d} = \frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{1}{(P_1 - P_2)A} \tag{3-12-22}$$

式中，透过速度k即为给定厚度的试样在单位时间、单位压差下，通过单位面积的透过量，单位是$m^3/(s \cdot N)$，常用单位有$g/(d \cdot m)$。

液体对聚合物的渗透，不仅不严格服从费克定律，蒸汽压力和扩散分子在聚合物中的浓度不能用亨利公式表示，而且渗透系数随温度的变化也不再严格服从阿累尼乌斯公式。

三、吸收和解吸

把聚合物试样放在气体、蒸汽或液体中时，由于试样内外的气体、蒸汽或液体分子存在一定的浓度梯度，试样开始吸附周围物质的分子，然后向内部扩散，溶解度逐步增加，最后达到平衡；在相反的情况下，把试样放入真空中或进行干燥时，溶解于聚合物内部的分子会向试样表面扩散、解吸附，最后达到内外浓度平衡。这是在试验工作中非常有用的一种非稳态扩散过程，同样服从费克定律。当边界条件为试样表面浓度恒定时，可解得[7]：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)2\pi^2} \exp[-D(2n+1)^2\pi^2 t/4d^2] \tag{3-12-23}$$

式中 M_t——时间 t 时试样的质量；

M_∞——平衡状态下试样的质量；

d——试样厚度。

用试样质量的相对增减$\frac{M_t}{M_\infty}$与$t^{1/2}/d$或$t^{1/2}$作图，可得试样的吸收曲线，如图3-12-3，在曲线的初始阶段$\left(\frac{M}{M_\infty}<0.55\right)$曲线呈线性：

$$\frac{M_t}{M_\infty}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{Dt}{d^2}} \tag{3-12-24}$$

这时直线部分的斜率$K=\frac{M_t}{M_\infty}\Big/(t^{1/2}d)$=常数，由此可以得出：

$$D=\frac{\pi}{16}K^2 \tag{3-12-25}$$

扩散系数D也可用其它的近似办法从图中求出，如由半吸收（或解吸）时间$t_{1/2}$，即$\frac{M_t}{M_\infty}=\frac{1}{2}$时的时间求出：

$$D=\frac{0.04919}{t_{1/2}/d^2} \tag{3-12-26}$$

对于可按半无穷厚处理的试样，可得出试样表面的吸收（或解吸）速度为[8]：

$$q=-D\left(\frac{\partial C}{\partial X}\right)_{x=0}=-\frac{C_0}{2}\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \tag{3-12-27}$$

只要测量出试样表面的扩散速度q随时间的变化，就可以得出扩散系数D。在上述几种方法中，从吸收（或解吸）平衡值还可以求出溶解度常数S，从而得出渗透系数p。

图 3-12-3 试样吸收曲线

第二节 气体透过性的测定

扩散和渗透的测量通常按照透过法和吸收-解吸法两个普遍的原则进行。透过法是在试验材料两侧造成一定的待渗透物的浓度梯度，然后测量低浓度一侧的压力、体积、密度的变化。另外，折射计、干涉仪、热导仪、化学成分分析、比色法、质量分析法、质谱技术和气相色谱法等任何一种可以用来测量透过物数量的方法，都可以用来测量渗透性[9]。为此，在试样的内部和试样的两侧加上一压力差，也就是在试样的一侧加上一定压力的试验气体源，或者在试样的另一侧抽真空，然后根据低压侧的气体压力、体积或浓度变化来测量透过气体的数量。下面是几种典型的透气性测量方法。

一、恒 容 法

恒容法的测量原理是在低压侧使透过的气体始终保持一定的体积，同时测量气体压力的

变化，由此来确定透过试片气体的数量。属于这一类方法的有ISO1399—1982(E)和BS903，A17—1973，其装置图见图3-12-4。这两个方法所采用的装置主要由试验腔、压力测量装置和恒温浴几部分组成。试验腔分为两半，中间被试片隔开。高压腔装有压力在200～1000 kPa范围内的试验气体，其体积至少为25cm³，以减少在试验过程中的压力损失。低压侧腔的体积要尽可能地小，用多孔金属板来支撑试片，使其在气体压力下不发生变形。低压腔和一个毛细管U-形压力计相连，内装葵二酸二辛酯一类不溶解气体的非挥发性液体。压力计带有一个可调高度的贮液器。由于很多气体的渗透对温度是很敏感的，所以试验时要把试验腔放在恒温浴中或别的能保持温度在±0.5℃内的恒温装置中。试片厚度为0.25～3.00mm，渗透性越低的材料，试样薄一些好。重要的是夹持试样的边缘要有良好的密封，使气体不得泄露，一种在试样边缘带有一O-型圈，并且和试样一起硫化成型的橡胶薄膜试样，密封效果是很理想的。试验时先在试验腔内装好试样，再在高压侧充一定压力的气体，然后测定低压侧压力随时间的变化，在达到稳定状态时，压力-时间曲线是线性的，从直线的斜率可求出渗透系数：

图 3-12-4 恒容法渗透试验装置

(a) 正视图：1—压力表；2—进气阀；3—旁通阀；4—夹紧螺丝；5—标记；6—出气阀；7—软管；8—刻度毛细管；9—螺杆；10—贮液器；11—把手

(b) 剖视图：1—高压气室；2—试片；3—恒温浴壁；4—可卸接头；5—旁通阀；6—标记；7—丁基橡胶密封圈；8—金属网或多孔硬质胶

$$p = \frac{dh}{dt} \times \frac{V_0 \times d \times \rho \times 10^3 \times 9.81 \times 273}{A \times P \times T \times 10^5} \qquad (3\text{-}12\text{-}28)$$

式中 p——渗透系数，或叫透气系数，$m^4/(s \cdot N)$；

$\frac{dh}{dt}$——压力计上升的速度，m/s；

V_0——试验腔低压侧有效容积，m^3；

d——试片厚度，m；

ρ——压力计液体的密度，Mg/m^3；

A——试样有效面积，m^2；

P——试样两侧的压差，Pa；

T——试验温度，K；

10^5——约等于1个大气压，Pa。

同时从直线和时间轴的交点可求出滞后时间θ，从而得到扩散系数D和溶解度常数S。

影响试验结果精度的主要因素是环境温度的波动和试样边缘的泄露。试验腔的密封泄漏情况决定透气仪灵敏度的大小，压力-时间曲线对直线的任何偏离现象都可能是由于泄露引起的，试验过程中出现这种情况必须停止试验。试验表明，压力和试样厚度的影响不大。国内已试制出同类装置，并对该装置的校正方法、测量范围以及影响因素进行了较全面的分析[10]。为了使测量更加方便和准确，可以用测高仪来读取压力值，或采用其它的工作在恒容条件下自动测压装置来代替气压计。此外，在低压侧抽真空可使测量精度和灵敏度得到进一步改进。

二、恒 压 法

恒压法的原理是在低压侧保持压力不变的情况下测量透过气体的体积。试验腔和恒容法类似。体积的变化采用一个刻度毛细管来测量，毛细管可以垂直放置，也可以水平放置。垂直放置时为一带贮液器的U-型毛细管，装置基本上和恒容法的相同；水平放置时，仅需一段直的并经过标定的毛细管，管内装一液滴，毛细管和低压腔相连，另一端通大气。在低压腔内透过气体的体积增加时，液滴沿管移动。毛细管截面尺寸在$0.7\times10^{-6}\sim2\times10^{-6}m^2$之间，同一管的截面尺寸变化不得超过1%。

仪器的操作也和恒容法非常相似，采用水平毛细管时要随时监测液滴移动的距离，而采用垂直毛细管时，要随时调节贮液器的高度，使得U-形管两侧的液面高度相同，保证低压腔试验气体上的压力为大气压。观测毛细刻度管的液面高度，就可以测得透过气体的体积。渗透系数由下式计算：

$$p=\frac{dl}{dt}\times\frac{b\times273\times P_1\times a}{A(P_2-P_1)T\times101325} \qquad (3\text{-}12\text{-}29)$$

式中 p——渗透系数，$m^4/(s\cdot N)$；

$\frac{dl}{dt}$——毛细管中液体移动的速度，m/s；

P_1——低压侧的压力，Pa；

P_2——高压侧的压力，Pa；

b——试样厚度，m；

a——毛细管截面积，m^2；

A——试样有效面积，m^2；

T——试验温度，K；

101325——标准大气压，Pa。

ASTM1434—82中所规定的方法和上述方法基本相同，但测量低压侧压力的毛细管是垂直放置的，毛细管中有一长度为2cm的液滴，用高差计来读取液滴在毛细管中的移动量，显

然这时低压侧气体的压力是大气压加上液滴的压力。高压侧的压力约为10.1MPa(100atm)。图3-12-5是试验装置略图。

图 3-12-5 恒压法透气仪

1—试验腔；2—恒温浴；3—贮气瓶；4—压力计；5—热交换器；6—排气口；7—透过气体排出管；8—收集器；9—毛细管；10—支架；11—阀门；12—进气口

HG4—856—76 胶布透气试验也是按照恒压法的原理进行的，试验结果用透过速度(ml/min) 表示。在这种恒压法测量中，由于低压侧一端通大气，所以，大气压力的变化对试验结果是有影响的。

现行的国际标准方法中，由于恒压法和恒容法的装置和原理都比较接近，在1983年于印度召开的国际标准会议上，已将恒压法降为建议草案 ISO/DP2782—83，还有人建议把它和恒容法ISO1399—1982(E)合并成一个方法。

三、真 空 法

对于渗透性很低的材料，比如塑料薄膜，在测量渗透系数时，需要在低压侧抽真空，高压侧为 1atm 的试验气体，通过测量低压侧的压力、浓度的变化或流量的大小来测量速度。GB1038—70塑料薄膜透气性试验就是属于这一类方法，其试验装置如图3-12-6。

图 3-12-6 带真空系统的透气仪

1—真空泵；2—麦氏真空计；3—透气室；4—透气室压力计；5—主管；6—高压侧真空活塞；7—低压侧真空活塞；8—贮气瓶；9—封闭式U-型压力计

仪器由真空泵、麦氏真空计、贮气瓶，封闭式U-型压力计、透气室和透气室压力计组成。透气室用不锈钢制成，上下板用真空封脂或环氧胶与玻璃系统连接。透气室压力计呈W型，中间为直径1.2～1.5mm 的毛细管，旁边带一水银贮存器。将试样密封于透气室中，然后用橡皮管和系统连接，打开透气室低压侧活塞，抽真空，再打开高压侧活塞，继续抽真空至规定的真空度。关闭透气室高压侧活塞，停止抽真空，将贮存器中的水银倾入透气室压力计中，接着将干燥的气体输入贮气瓶中，并达到所要求的压力。打开透气室高压侧的活塞，立刻记录透气室压力计中水银柱的高度和高压侧的压力。以后每隔一定时间记录一次透气室压力计中水银柱的高度，达到稳定透过后，连续记录三次。整个试验要求在恒温条件下进行。

试验结果用渗透系数 p 和一天内的透气量 Q 表示：

$$p=\frac{\Delta P_2}{\Delta t}\times\frac{V}{A}\times\frac{d}{P_0}\times\frac{T_0}{T}\times\frac{1}{P_1-P_2} \qquad (3\text{-}12\text{-}30)$$

式中 p——渗透系数，$cm^2/(s\cdot cmHg)$❶；

$\frac{\Delta P_2}{\Delta t}$——稳定渗透时，低压侧气体压力变化的速度，cmHg/s；

V——透气室低压侧体积，cm^3；

A——试样试验面积，m^2；

P_1-P_2——试样两侧的压力差，cmHg；

T——试验温度，K；

T_0——标准状态下的温度，K；

P_0——标准状态下的压力，cmHg。

$$Q=\frac{\Delta P_2}{\Delta t}\times\frac{V}{A}\times\frac{T_0}{P_0T}\times\frac{24}{P_1-P_2} \qquad (3\text{-}12\text{-}31)$$

式中 Q——气体透过速度，$cm^3/(m^2\cdot d\cdot atm)$；

$\frac{\Delta P_2}{\Delta t}$——稳定渗透时，低压侧气体压力的变化，cmHg/h；

V——低压侧体积，cm^3；

A——试样面积，m^2；

P_1-P_2——试样两侧的压差，atm；

P_0, T_0——标准状态下的压力和温度，cmHg, K；

$[1cm^3/(m^2\cdot d\cdot atm)=1.14227\times10^{-16}m/(Pa\cdot s)]$

ISO2556—1974(E) 中规定了与上述方法类似的程序，但是水银贮器的安装还有一种不产生溢流作用的方式。这时由于在整个试验过程中，U-型管内的水银面稍有升高，所以在计算压力时必须加以修正。试验结果只采用透过速度表示，所以不同厚度的结果是不可比的。

显然，这里所介绍的真空法和恒容法的原理是相同的，不同的地方是低压侧要抽成真空，真空度越高，透气速度测量的灵敏度就越高。采用这一类方法要熟练地掌握真空操作技术，各部分不能有任何泄露，还需正确地测量出低压侧的体积。在ASTM D1434中压力计的读数采用了读数显微镜，进行自动测量时，在毛细管中插入铂电阻，按电阻的变化来测量水银柱高度的变化。在采用高真空系统的测量装置中，可以用麦氏真空计、电离真空计和质谱计等方法来测量压力的变化。另外，由于真空度测量精密，所以不仅在稳态下，而且在非稳态下都可以求出扩散系数。采用真空法测量透气性的缺点是真空系统给操作带来的麻烦。

四、载 气 法[1,9]

载气法是按试验气体的另一侧中混合气体化学成分的变化来估计透过试片的气体数量的。试验气体在一侧流动，然后分析透过试样的试验气体的数量，这种分析可采用导热系数检测仪、气相色谱仪、质谱计和别的检测方法。采用载气法，不必在试片两侧造成一压力差，所以不存在泄露问题和不需要支撑试片来防止变形，而且和一些使用情况如包装很接近。载气法可以得到较高的灵敏度，能适宜于使用于高渗透系数材料的试验，这种方法的

❶ $[1cm^2/(s\cdot cmHg)=7.5006\times10^{-6}m^4/(s\cdot N)]$

缺点是仪器比较昂贵。

载气法最早用于塑料薄膜透气性的测定，对于橡胶的试验，BS903 1950年曾提出了一种测量氢气透过的标准方法，其中载气是空气，测量混合气体导热系数的变化来确定透过氢气的浓度。ISO TC 45橡胶制品和试验方法技术委员会正在草拟一种采用气相色谱仪来检查透过量的方法，但至今还未标准化。

第三节　液体透过性的测定

液体及其蒸汽对聚合物材料的透过性，一般是采用测定透过物浓度变化的方法，可以称量由于液体透过所带来的一个封闭容器的质量变化。为了提高灵敏度，也可以采用一些其它的技术，如各种湿敏传感器、气相色谱和质谱技术来测量浓度的变化。另外，可以用蒸汽接触试样，也可以倒转容器使液体直接接触试样来测量透过性。由于不同的横过试样的蒸汽压力梯度下测得的透过速度是不同的，所以要尽量选择和使用条件接近的试验条件和程序。试验结果一般表示为透过速度，而不采用渗透系数。

一、“盘”法测透湿性

ISO 2528—1974所规定的一般薄片材料水蒸汽透过性测定方法中，采用了一种典型的透湿盘，盘内装有干燥剂，将一薄塑料圆片用蜡封于盘的唇口，在精确测定试样的有效面积后，把试验盘放入一可控温度的箱内，经过一定时间间隔后，取出称量，由试验盘质量的增加，就可以求得透过薄膜的水蒸汽的数量，试验结果表示为透过速度，其大小与试片厚度有关。为了避免泄露，必须仔细封蜡，并严格控制试验盘所暴露的温度和湿度，试验一定要进行到质量的增加基本上与时间呈线性，即达到渗透平衡为止（图3-12-7）。由于已有这一方法存在，ISO TC45已决定不再制定基本相同的橡胶水蒸汽透过的试验方法。测量塑料薄膜透湿性还有一种“袋”法，试样为一塑料袋，这样有较大的暴露面积，消除了蜡封的泄露，并且和使用条件更接近。

图 3-12-7　水蒸汽渗透盘

(a)—蜡机；(b)—盖；(c)—常用材料用的浅盘；(d)—高渗透材料用的深盘

二、“杯”法测透湿性

把水装在一容器中，由于内外蒸汽压差，水蒸汽透过试样到外面干燥的大气中，称量由于水蒸汽透过造成的质量损失，就可以得出试

图 3-12-8　透湿杯

1—盖；2—金属垫圈；3—橡皮垫圈；4—试样；5—橡皮垫圈；6—杯

样的透湿性这种方法也适用于别的挥发性液体的试验。下面介绍GB1037—70塑料透湿性试验方法，其试验装置图如图3-12-8。

试验杯用优质铝制成，不透水，而且轻，不会影响称量的精度。杯中装一定量的水，然后把试样装在杯口，用橡皮圈密封。把试验杯进行称量后放在干燥器的隔板上，每隔一定时间取出试验杯，置于相同湿度的环境下冷却至室温再称量，一直到达到稳定渗透后，再继续称量三次，试验结果用透湿系数p_v和1天内的透湿量Q_v表示：

$$p_v=\frac{q\cdot d}{t\cdot S\cdot \Delta P} \tag{3-12-32}$$

式中 p_v——透湿系数，g/(cm·s·cmHg)；

q/t——稳定状态下透湿杯质量变化的速度，g/s；

d——试样厚度，cm；

S——试样有效面积，cm^2；

ΔP——试样两侧的蒸汽压差，cmHg。

〔1g/(cm·s·cmHg)=7.50064×10^{-5}kg/(m·s·Pa)〕

$$Q_v=\frac{q\cdot d}{t\cdot S} \tag{3-12-33}$$

式中 Q_v——透湿量，g/(m^2·24h)；

q/t——稳定状态下透湿杯质量变化的速度，g/h；

S——试样有效面积，m^2。

〔1g/(m^2·24h)=1.15741×10^{-8}kg/(m^2·s)〕

影响透湿性测量的主要因素有湿度、温度和试样厚度。一般透湿量和透湿系数随温度增高而增大，对于非亲水材料，透湿系数几乎不受环境湿度的影响，而对亲水性高聚物和含增塑剂的材料，随着相对湿度的增加，透湿量和透湿系数会明显增大，而这时不同厚度得到的透湿系数也不同。

三、"杯"法测透水性

把上述透湿杯倒置，使水或液体直接和试样接触，可以测量液体的透过性。测量方法除了需要把试验杯倒置于干燥箱中外，试验杯的结构、试验程序和试验结果的表示方法与透湿性测量方法基本相同。

这种测量透水性的方法也可用于许多有机溶剂和油类对橡胶材料透过性的测定，在ISO 6179—1981(E)中规定了两种测定挥发性液体对硫化橡胶透过性的方法。试验装置由一轻质铝制成的试验杯和一压紧试片的螺帽组成，螺帽的旋转部分通过球轴承给压紧垫圈加压，这样拧紧螺帽时，试片不会变形，杯底有两个注入阀，可以用来在试验过程中变换液体而不需要移动试样，特别适合用来比较一种液体透过不同的材料或几种液体透过一种材料的速度。见图3-12-9。

试验前，先把倒置的容器在试验温度下存放24小时，检查其质量变化，看是否存在由于密封不好造成的泄露。然后继续进行72小时的预渗透。其中方法A规定，在预渗透后，一个试片要反复重新灌装三次试验液体，并在每隔24±2小时称量容器的质量变化，主要用于不同透过速度的液体的混合物试验。方法B只需在预渗透后再继续渗透72±2小时，然后进行称量就行。可用于单一成分液体的试验。试验结果表示为：

$$Q=\frac{\Delta m}{A\cdot t}\times 10^6 \qquad (3\text{-}12\text{-}34)$$

式中 Q——液体透过速度，$g/(m^2\cdot h)$；

Δm——试验前后试验液体、试片和容器总质量的变化，g；

A——试片暴露的面积，mm^2；

t——试验周期，h。

ASTM D814—81也规定了类似的方法。

图 3-12-9 挥发性液体渗透杯

1—无旋转卡圈；2—螺帽；3—容器；4—试片；5—轴承；6—注入阀

四、静水压法测透水性

采用和称量法不同的原理，如压差法也可用来测定液体和蒸汽的透过性。在透水性测定中，常常在试片的一侧加上一定的静水压来定性地评价硫化橡胶的透水程度，如HG 4—857—76胶布透水性试验和HGB 2124—61塑料透水性试验，都采用了升高贮水器高度的方法在试样的一侧加上一定的水压。ISO 1420—78橡胶和塑料涂覆织物抗渗水性测定中规定了四种采用静水压法的试验程序。在低压范围，在试样一侧升高水柱达到1m或10m的高度，记录在试样另一侧出现第一个水滴的时间；或以10mm/s的速度上升水柱，测定在试样另一侧出现第一个水滴时水柱的高度。在高压范围，采用一种能至少供给690kPa的水压机，以均匀的速度增加水压，记下最初透过试样出现水滴时的压力；或者对试样施以规定的压力，5分钟后观察是否有水珠透过，以此作为样品是否合格的标准。静水压法不能象“杯”法那样进行定量的评价。

第四节 吸收和解吸特性的测定

吸收-解吸法是在试样内外存在浓度差时，测量试样吸收或解吸渗透物的数量，通常采用的办法是将试样突然放进一新的环境下（如液体、蒸汽或真空中），然后用电子天平、灵敏石英弹簧及应变计来测量试样的质量变化，也可以测量体积变化、试样周围气体或蒸汽压力的变化以及介电性能和浓度的变化等。吸收-解吸的测量是在非稳定渗透状态下进行的，由吸收-解吸曲线可以求得扩散系数，这是比在稳态下进行的透过试验优越的地方，但一般试验时间较长，而且曲线的数学解析也只是近似的。在实际使用中，有时不一定要求出与渗透有关的物理参数，而只需测量质量变化率（如溶胀试验）、吸收-解吸速度（如真空放气率试验）。这些物理量的测定更具有实际的意义。

一、气体吸收试验[4]

一种用来测量聚合物中气体扩散系数和溶解度的试验装置，示意见图3-12-10。

图 3-12-10 测量气体扩散系数和溶解度的试验装置示意图
1—液体容器；2—气体和蒸汽容器；3—石英弹簧；4—聚合物试样；5—吸收管；6—真空阀；7—测高计；8—望远镜；9—刻度标尺；10—空气隔离阀

将聚合物薄膜试样挂在吸收管中，开始将吸收管抽成真空，然后迅速将已知压力的气体导入管内，试样吸收气体后质量逐渐增加，使得石英弹簧伸长，用一个可移动的望远镜与一垂直刻度尺连接，来观察和测量石英弹簧的伸长，直到吸收达到平衡为止。若进行解吸试验，可将吸收管迅速抽成真空，然后测量试样质量的减少。由吸收前后的质量变化，可求出气体的溶解度常数，从吸收气体达到平衡时质量增加的速度或气体解吸时试样质量减少的速度就可以求出扩散系数（见式（3-12-25）和式（3-12-26））。

二、液体溶胀试验[11]

测量液体向橡胶内部扩散速度的常用方法是溶胀法，也就是测量橡胶试样中液体吸收量随时间的变化。由扩散理论可以得出，在溶胀初期，试样质量的相对增加与$t^{1/2}/d$成正比（见式（3-12-24）），所以只要测得溶胀曲线的初始部分的斜率就可以求得液体在橡胶中的扩散系数（见式（3-12-25））。

试验可参照硫化橡胶耐液体试验方法的有关程序进行，把试样浸泡在一定温度的液体中，每隔一定时间取出试样，除去表面残存的液体后进行称量，必须在从液体中取出后30秒钟内进行称量，也可以按质量和取出时间的平方根划成直线，外推到时间为零时得出准确的称量结果。试样尺寸的选择要能在试验方便的时间内使溶胀达到平衡。试验过程要尽量减少试样和油的降解以及试样内部抽出物对试验结果的影响。

三、真空放气试验[8]

在真空环境中，溶解在橡胶内部的气体和橡胶本身含有的可挥发成分会不断地向真空放出，这是一个气体解吸收过程，真空系统中器壁材料的放气速度是影响高真空获得的重要因素。图3-12-11是一种测量有机材料真空放气速率的装置，和图3-12-10中所示的方法不同的地方在于，所测量的不是试样的质量变化，而是试样周围气体压力的变化。抽气系统能获得1.3Pa(10^{-5}mmHg）的高真空，采用一流导为μ的试管和一电离真空计来测量试管两端的气体压力和流量，得出单位试样面积的放气速率为：

$$q=\mu(P_2-P_1)/A \qquad (3\text{-}12\text{-}35)$$

式中 q——单位试样面积上的放气率，mmHg·L/(s·cm²)；

P_2-P_1——试管两端气体压力差，mmHg；

图 3-12-11 真空放气率测量装置

1—机械泵；2—贮气瓶；3—增压泵；4—扩散泵；5—三通阀；6—大双通阀；7—双通阀；8—放气阀；9—干燥瓶；10—真空计；11—测量管；12—试样及试样小舟；13—磨口塞

表 3-12-1 几种橡胶的空气渗透系数 单位：$m^4/(s \cdot N)$

温度，℃ / 胶种	23.9	79.4	121.1	176.7
	渗透系数			
丁基橡胶	0.2×10^{-17}	3.2×10^{-17}	13×10^{-17}	—
低腈含量丁腈橡胶	1.3×10^{-7}	8.0×10^{-17}	22×10^{-17}	—
高腈含量丁腈橡胶	可忽略不计	4.1×10^{-17}	15×10^{-17}	—
丁苯橡胶	2.5×10^{-17}	2.9×10^{-17}	47×10^{-17}	—
天然橡胶	4.9×10^{-17}	44×10^{-17}	71×10^{-17}	—
氯丁橡胶	1.0×10^{-17}	9.8×10^{-17}	26×10^{-17}	—
聚丙烯酸酯橡胶	1.9×10^{-17}	18×10^{-17}	48×10^{-17}	94×10^{-17}
聚氨酯橡胶	0.5×10^{-17}	9.7×10^{-17}	31×10^{-17}	—
氟硅橡胶	—	128×10^{-17}	—	—
硅橡胶	115×10^{-17}	350×10^{-17}	—	690×10^{-17}
维通A氟橡胶	—	8.8×10^{-17}	36×10^{-17}	146×10^{-17}

表 3-12-2 某些油和溶剂在几种橡胶中扩散系数（30℃） 单位：cm^2/s

胶种 / 油或溶剂	天然橡胶	丁苯橡胶	丁腈橡胶	丁基橡胶	氯丁橡胶
	渗透系数				
苯	6.8×10^{-7}	7.2×10^{-7}	4.1×10^{-7}	2.7×10^{-7}	5.3×10^{-7}
甲苯	7.5×10^{-7}	7.5×10^{-7}	4.0×10^{-7}	2.6×10^{-7}	6.0×10^{-7}
氯苯	5.6×10^{-7}	5.4×10^{-7}	2.1×10^{-7}	1.06×10^{-6}	3.9×10^{-7}
硝基苯	2.0×10^{-7}	1.3×10^{-7}	5.9×10^{-8}	2.6×10^{-7}	1.9×10^{-7}
甲酚	1.1×10^{-7}	3.3×10^{-8}	8.0×10^{-9}	—	3.4×10^{-8}
丙酮	3.4×10^{-7}	8.1×10^{-7}	5.3×10^{-7}	5.8×10^{-7}	5.4×10^{-7}
四氯化碳	—	—	—	1.5×10^{-7}	2.7×10^{-7}
ASTM № 1油	2.64×10^{-9}	2.91×10^{-9}	—	—	1.69×10^{-9}
ASTM № 2油	1.62×10^{-9}	1.16×10^{-9}	—	—	8.34×10^{-10}
ASTM № 3油	8.31×10^{-9}	6.38×10^{-9}	—	3.45×10^{-10}	2.21×10^{-8}
变压器油	2.53×10^{-8}	1.49×10^{-8}	8.7×10^{-9}	2.64×10^{-9}	4.56×10^{-9}
机器油	6.53×10^{-8}	3.97×10^{-8}	—	—	1.38×10^{-8}

g——试管流导，L/s；

A——试样总的表面积，cm^2。

$$[1mmHg \cdot L/(s \cdot cm^2) = 1.33322 \times 10^4 Pa \cdot m/s]$$

由于试样不是薄膜状，试验结果可按半无穷厚试样处理，即可按 $q = -\frac{C_0}{2}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$ 测量放气率随时间的变化，由 $q \sim t^{-1/2}$ 曲线就可以求出试样中所含气体的初始浓度 C_0 和扩散系数 D。

几种常见橡胶的空气渗透系数和液体扩散系数见表3-12-1和表3-12-2。

主要参考文献

〔1〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubber", pp. 249～300, Applied Science Publishers LTD, London, 1979.

〔2〕 日本ゴム协会编，"ゴム试验法"（新版），443～451，日本ゴム协会，1980.

〔3〕 Schmitz, J. V. et al., "Testing of Polymers", pp. 393～418, Interscience Publishers, New York, 1966.

〔4〕 A. V. 托博尔斯基等著，《聚合物科学与材料》翻译组译，《聚合物科学与材料》，269页，科学出版社，1977年。

〔5〕 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》，410页，化学工业出版社，1988年。

〔6〕 天津大学高分子教研室编，《高分子物理》，180页，化学工业出版社，1979年。

〔7〕 日本ゴム协会编，"ゴム试验法"新版，432，日本ゴム协会，1980。

〔8〕 高本辉等著，《1964年全国测试基地年会报告集（真空测试）》，337页，真空技术编辑部，1965年。

〔9〕 Lomax, M., Polymer Testing, 1, 2, 105～147 (1980).

〔10〕 董松林、王贵一，特种橡胶制品，1, 28 (1986)。

〔11〕 Blow, C. M., Journal of The IRI, 2, 6, 282～286 (1968).

第十三章　硬质橡胶试验

硬质橡胶是硫化橡胶的一种特殊形态。因其硫黄含量高（一般为25～40份，以橡胶为100计），硫化后质地坚硬，弹性较差，呈褐色或黑色，经机械加工后，则变成富有光泽的角质橡胶制品。

硬质橡胶是具有多种优良性能的材料。它被广泛地应用于现代尖端工业，而且应用于化工防腐衬里、泵和槽以及蓄电池外壳。硬质橡胶相对密度小，可以通过机械加工来制造小型零件。微孔硬质橡胶可用于冷冻绝热，并可制造浮子、救生圈和蓄电池的隔板等。综合起来，硬质橡胶有下述一些特性。

（1）有极好的电绝缘性能，为重要的绝缘材料之一。

（2）具有良好的化学稳定性，在酸碱中不易被腐蚀，一般的化学药品亦很少使它发生变化。硬质橡胶在浓度为40%的氢氧化钠和60%硫酸中浸泡10天后其物理机械性能变化不大，故广泛地被化学工业采用。

（3）有很好的耐空气老化性能，在正常保管和使用条件下，放置多年，物理机械性能基本上不发生变化。在70℃温度下，热空气老化14天，其性能亦不变。

（4）具有很高的拉伸强度和横向折断强度，高质量硬质橡胶的拉伸强度为80MPa左右，横向折断强度在120MPa以上，抗冲击强度在14kJ/m³以上。

硬质橡胶有它优越的特性，但也有它不足之处。例如脆性大、弹性差、软化温度较低、色泽不美观，在使用上亦受一定的限制。硬质橡胶的一般性能见表3-13-1。

表 3-13-1　硬质橡胶一般性能

试验项目	结果	试验项目	结果
拉伸强度，MPa (kgf/cm²)	54.9～68.6 (560～700)	线膨胀系数(30℃)，%	0.0035～0.08
扯断伸长率，%	3.6～6.5	比热容，J/(kg·K)	1.386
横向折断强度，MPa (kgf/cm²)	78.4～102.9 (800～1050)	相对密度	1.16～1.2
抗冲击强度，kJ/m³ (kgf·cm/cm³)	147以上 (1.5以上)	吸水性，%	0.018
硬度（邵坡尔），MPa (kgf/cm²)	16.0～20.0 (163～204)	阳光作用	变色
马丁耐热，℃	60～85	硫酸	无作用
表面电阻率，Ω	10^{13}以上	碱	无作用
击穿强度，MV/m	19	硝酸	无作用
体积电阻率，Ω·cm	10^{14}以上	氧化氢	无作用
介电常数，pF/mm	2～3以上	二硫化碳	起作用
导热系数，W/(m·K)	0.00712～0.013	四氯甲烷	起作用

通过对硬质橡胶测试可以掌握硬质橡胶的各种物理性能，对评价和应用新材料、控制产品质量有着极其重要的作用，所以国际标准化组织和各工业发达国家都制订了相应的标准。国际标准和各国标准中所采用的测试项目不尽相同，但同一种项目中的主要技术参数、试验方法、试验原理、试验步骤、计算公式等都基本相同。

目前，我国的硬质橡胶试验项目较多，除横向折断强度、抗冲击强度、抗剪切强度、压碎强度、拉伸强度和扯断伸长率、硬度、耐热等国家标准试验方法外，还有静、动折断试验、吸水率试验、耐酸、碱试验和表面电阻、体积电阻、击穿强度、介电损失角、介电常数等试验方法。

在本章中分五部分来叙述这些方法。

第一节　拉伸强度和扯断伸长率试验

硬质橡胶拉伸强度和扯断伸长率试验是力学性能试验中最常用的试验方法。它是在规定的试验温度与拉伸速度下，将试样夹在拉力试验机上进行拉伸，直至拉断，测量并计算硬质橡胶的拉伸强度和扯断伸长率。

重新修订的国家标准GB1701[1]是在原国家标准GB1701—79的基础上，并参照国际标准ISO2472[2]进行修订的。该标准的主要技术参数和国际标准基本一致。除了国际标准ISO外，还有美国材料试验协会标准ASTM D2707[4]、英国标准BS903 D5[3]、日本JIS K6371[5]等。上述标准主要技术参数详见表3-13-2所示。

表 3-13-2　拉伸强度试验各国标准主要参数对照表

各国标准号	中国标准 GB 1701[1]	国际标准 ISO 2472[2]	英国标准 BS 903 D5[3]	美国标准 ASTM D2707[4]	日本标准 JIS K6371[5]
试样形状	哑铃形	哑铃形	哑铃形	哑铃形	哑铃形
试样总长，mm	150	150	150	150	160
试样端头宽度，mm	20	20	20	20	20
试样狭小平行部分宽度，mm	12.5±0.3	12.5±0.3	$12.7\pm^{0.1}_{0.3}$	12.6±0.3	10
试样狭小平行部分长，mm	75±5	75±5	75	75±0.3	60
试样半径R，mm	50	50	51	50±1	50
试样厚度，mm	3.0±0.1	3.0±0.1	3.0	3.0±0.1	10以上 3～10以下
试验温度，℃	23±2	$^{20\pm1}_{23\pm1}$27±2	23±2	23±2	20±5
试验速度	50±15s 达到最大值	30±15s 达到最大值	30±15s 达到最大值	30±15s 达到最大值	25
试样数量	3	3	4	通常:3　仲裁:5	
试验结果表示	取中值	取中值	取中值	取中值	
试验结果表示单位	MPa	MPa	lbf/in²或者kgf/cm²	MPa	kgf/mm²或者MPa

下面主要介绍硬质橡胶拉伸强度和扯断伸长率的试验方法和试验影响因素。

一、试 验 方 法

试验方法详见国家标准GB1701[1]。

1. 试验仪器

试验机通过夹具对试样施加力，并符合下列要求。

（1）所施加的作用力在实际值的±15%范围以内。

（2）移动速度必须均匀，并使拉力在30±15秒内达到最大值。

2. 试验结果

按下式计算硬质橡胶拉伸强度σ和扯断伸长率H。

$$\sigma=\frac{F}{h\cdot b} \tag{3-13-1}$$

式中 σ——拉伸强度，MPa(kgf/cm²)；

F——试样扯断时最大负荷，MN(kgf)；

h——试样的厚度，cm；

b——试样的宽度，cm。

$$H=\frac{L_2-L_1}{L_1}\times 100 \qquad (3\text{-}13\text{-}2)$$

式中 H——扯断伸长率，%；

L_1——扯断前两夹具间距离，cm；

L_2——扯断后两夹具间距离，cm。

取3个试验结果的中位数代表每种试验品的拉伸强度和扯断伸长率。

二、影响因素

硬质橡胶的拉伸强度和扯断伸长率试验与硫化橡胶拉伸性能一样，也明显地受到试验温度与拉伸速度的影响。除此以外，试样的形状、机械加工质量、硫化条件、试样自身的微观缺陷、试验机的特性等对试验结果都有影响。因此，试验方法中详细规定了这些条件。下面简述以下几方面的影响因素。

1. 试验温度

试验温度变化对硬质橡胶拉伸强度和扯断伸长率具有显著影响。从图3-13-1可知，在一定的温度范围内，拉伸强度随温度的增高而逐渐下降。这是因为当温度升高时，使分子链段热运动加剧，分子松弛进行得较快，因此在拉伸试验中出现较大的变形和较低的强度。

图 3-13-1 试验温度对拉伸强度的影响

2. 拉伸速度

从表3-13-3中可以看出，硬质橡胶拉伸强度随拉伸速度的增加而明显地增大。这是由于试样在拉伸过程中产生应力松弛的缘故。拉伸速度快，外力作用时间短，材料来不及变形，分子松弛进行得较慢，表现为变形小，拉伸强度高；反之，拉伸速度慢，外力作用时间长，材料变形大，分子松弛进行得较快，拉伸强度较低。因此，为了减少相互间的试验误差，又

表 3-13-3 拉伸速度对拉伸强度的影响

胶号	不同速度下的拉伸强度，MPa(kgf/cm²)			
	1mm/min	2mm/min	5mm/min	10mm/min
3001	32.92(335.7)	40.31(411.0)	42.23(430.6)	45.43(463.3)
28001A	41.43(422.5)	51.34(523.5)	—	51.34(523.5)
1001	58.54(596.9)	63.65(649.0)	67.24(685.7)	65.45(667.4)
230018	39.42(402.0)	43.03(438.8)	—	—
33001	58.64(598.0)	58.84(600.0)	62.74(639.8)	65.45(667.4)

要符合工业生产上迅速、及时检测的要求，在试验方法中规定了试验机下夹具的“移动速度必须均匀，使拉力在30±15秒钟内达到最大值”。

第二节　横向折断强度试验

硬质橡胶横向折断强度试验是指采用简支梁法，将试样放在两支点上施加集中载荷使试样弯曲，从而测定硬质橡胶的横向折断强度。

该试验对工程用材料特别重要，在实际工程零件和构件中许多部件是在受有横向载荷情况下工作的，因此研究硬质橡胶材料的横向折断性质有一定的实际意义。

早在60年代初我国就已制订了硬质橡胶横向折断强度试验方法的部颁标准HGB 4031—60。80年代初重新制订了新的国家标准GB1696[6]。该方法的试验原理、主要技术参数基本上与国际标准ISO2473[7]相同。硬质橡胶横向折断强度试验标准，各国标准主要技术参数见表3-13-4。

表 3-13-4　横向折断强度试验各国标准技术参数对照表

项目 \ 各国标准号	中国标准 GB 1696[6]	国际标准 ISO 2473[7]	英国标准 BS 903 D4[4]	苏联标准 ГОСТ 255[9]
试样，mm	长度 120 宽度 15±0.2 厚度 6.3±0.3	长度 120 宽度 15±0.2 厚度 6.3±0.3	长度 120 宽度 15±0.2 厚度 9±0.1	长度 1型 120 2型 120 宽度 1型 15±0.2 2型 15±0.2 厚度 1型 10±0.2 2型 6.3±0.3
试验温度，℃	23±2 27±2	20±2 23±2 27±2	20±2 23±2 27±2	23±2
支撑器规格，mm	R 3.15±0.2	R 3.15±0.2	R 3.15±0.2	R 3.15±0.2
压头规格，mm	R 3.15±0.2	R 3.15±0.2		R10
下夹具移动速度	30±15s	30±15s	30±15s	22～70mm/min
试样数量	3	3	3	3
试验结果取值方法	中值	中值	中值	平均值
试验结果表示单位	MPa(kgf/cm²)	MPa	kgf/cm²	kgf/cm²

下面主要介绍硬质橡胶横向折断强度试验原理、试验方法、试验影响因素。

一、试验原理

硬质橡胶横向折断强度试验原理，是将试样放在水平的两支点上，用一点载荷集中作用于试样中心点，使试样弯曲直至横向折断为止，由试样最大的弯曲力矩M与试样横向中心轴的截面惯量W之比值来表示试样横向折断强度。简化示意图如图3-13-2所示。

固定撑器间的间距为L，两支架到垂直力作用点的距离为 $\frac{L}{2}$ ，作用力为F。

试样中心最大力矩为：

$$M=\frac{F}{2}\cdot\frac{L}{2}=\frac{FL}{4}。\qquad(3\text{-}13\text{-}3)$$

试样的截面为矩形，由材料力学得知[15]，矩形截面模量为：

图 3-13-2 横向折断强度原理示意图
(单位：mm)
1—压头；2—试样；3—试样支点
r_1—3.15±0.2，r_2—3.15±0.2

$$W=\frac{ba^2}{6} \qquad (3\text{-}13\text{-}4)$$

试样横向折断强度为：

$$S=\frac{M}{W}=\frac{FL}{4}\cdot\frac{6}{ba^2}=\frac{1.5FL}{ba^2} \qquad (3\text{-}13\text{-}5)$$

式中 S——横向折断强度，MPa(kgf/cm²)；
F——横向折断时最大负荷，MN(kgf)；
L——固定支撑器间的间距，cm；
b——试样的宽度，cm；
a——试样的厚度，cm。

二、试 验 方 法

试验方法详见国家标准GB1696[6]。

三、影 响 因 素

1. 硫化时间

硬质橡胶的横向拉伸强度，随硫化时间的改变而变化，当硫化时间达到某一定值时，横向拉伸强度出现最高值，见图3-13-3。

这说明拉伸强度与硫化程度有关。欠硫严重时，试样韧性大，不易折断，易变形。当载荷增至一定时，其变形继续增加，而载荷却不再变化，甚至无法测出横向拉伸强度。随硫化程度的增加，横向拉伸强度增大，正硫化时间达最大值。过硫时，性脆容易折断，横向拉伸强度随之减少。

图 3-13-3 不同硫化时间对拉伸强度的影响
(1kgf/cm²=0.0980665MPa)

2. 试样规格

试样规格对横向拉伸强度的影响较大，如表3-13-5所示。

在宽度不变的情况下，试样越厚，其横向拉伸强度越低。在宽度和厚度按1:1.5的比例

表 3-13-5 试样规格对横向拉伸强度的影响

项目 \ 试样变化情况	宽度不变厚度变化			宽度与厚度按1:1.5的比例变化		
平均试样宽度，mm	14.6	14.8	14.6	14.03	13.04	11.57
平均试样厚度，mm	9.07	8.27	7.53	9.57	8.62	7.54
横向拉伸强度，MPa (kgf/cm²)	60.09 (612.7)	62.79 (640.3)	63.51 (647.6)	55.15 (562.4)	60.36 (615.5)	64.10 (653.6)

来改变试样规格的试验结果中，同样出现了宽度和厚度增大测试验结果偏低，宽度和厚度减小，则试验结果偏高的现象，而且不变宽度只变厚度的试验结果影响更明显。这两种不同试样厚度对横向折断试验的影响都近似于直线关系，这说明了试样的宽度和厚度对折断试验均有影响。

3．试验温度

从图3-13-4中可知，试验温度对横向拉伸强度有影响。试验温度高，折断强度低，试验温度低，拉伸强度高。这是由于试验温度低，硬质橡胶的刚性大，试验温度较高则刚性小的缘故。

除此以外，试样的加工条件、试验机的速度、固定支撑器间的间距、上压头半径大小对试验结果都能产生影响。因此在国家标准GB 1696中详细地规定了这些条件。

图 3-13-4 温度与拉伸强度的关系
(1kgf/cm²=0.0980665MPa)

第三节 硬质橡胶抗冲击强度试验

抗冲击试验是用具有一定能量的摆锤冲击试样，试样冲断时单位体积上所消耗的能量即为抗冲击强度。

抗冲击试验用于研究材料的韧性，即材料在塑性变形过程中吸收能量的能力。因此，对研究硬质橡胶在经受冲击载荷时的力学行为有一定的实际意义。

在我国硬质橡胶生产部门使用的冲击试验机是简支梁式摆锤冲击试验机。它所测得的抗冲击强度数据是指试样冲断时单位体积上所消耗的能量。简支梁式摆锤冲击试验机具有结构简单、操作简便、迅速等优点，所以在生产部门控制产品质量有着极其重要作用。

下面简单地介绍简支梁式摆锤冲击试验。

一、简支梁式摆锤冲击试验机的基本原理[10]

摆锤冲击试验机由机架、摆锤和指示系统三部分构成。

其基本原理是把摆锤从铅垂直位置挂于机架的扬臂上，此时扬角为α，见图3-13-5，使摆锤获得了一定的位能，试验时，摆锤自由落下，其具有的位能转换为动能，而将试样冲断。冲断试样后，因摆锤剩余部分能量使其升至某一定高度，升角为β。

在整个冲击试验过程中，按能量守恒定律可写出下式：

$$gwl(1-\cos\alpha)=gwl(1-\cos\beta)+A+A\alpha+A\beta+\frac{1}{2}mv^2 \qquad (3\text{-}13\text{-}6)$$

式中 g——重力加速度，m/s²；

w——摆锤之质量，kg；

l——摆锤之摆臂长，m；

α——摆锤冲击前之扬角，°；

β——摆锤冲击试样之后的升角，°；

A——冲击试样所消耗的能量，J；

图 3-13-5 摆锤式冲击试验机工作原理示意图

（a）试样；（b）摆锤式冲击试验机；

1—摆锤；2—扬臂；3—机架；4—试样；5—支座间有效间距；6—支座；7—试样宽；8—试样长；9—冲击方向；10—试样厚度；

α—摆锤冲击前的扬角；β—摆锤冲击试样后的升角

$A\alpha$——摆锤在α角段内克服空气阻力所消耗的能量，J；

$A\beta$——摆锤在β角段内克服空气阻力所消耗的能量，J；

$\frac{1}{2}mv^2$——试样断裂飞出时所具有的动能，J。

通常对式（3-13-6）中后面三项都忽略不计，即可简单地用下式计算冲断试样时所消耗的能量：

$$A=gwl(\cos\beta-\cos\alpha) \tag{3-13-7}$$

在（3-13-7）式中除β角外均为已知数，故根据摆锤冲断试样后的升角β的大小，即可按N·m(kgf·cm)分度绘制出读数盘刻度数。从而由读数盘可以直接读出冲断试样时消耗的能量的数值。

二、试验方法

试验方法详见国家标准GB1697[1]。

1. 试验机

试验机应满足下列要求。

（1）保证试样可以在摆锤最小势能下被冲断，摆锤重心应在冲击试样宽面的中心上。

（2）试验机须有49、98和490N·m(499.7、999.3和499.7×10kgf·cm)的摆锤，用以试验各种不同断面积的试样。

（3）试验机的刻度盘是按N·m(kgf·cm)分度。

2. 试验结果表示

试样的冲击强度按下式计算：

$$\tau=\frac{A}{bdL} \tag{3-13-8}$$

式中 τ——冲击强度，J/m³(kgf·cm/cm³)；

A——冲断试样后指针所指的刻度，N·m(kgf·cm)；

b——试样宽度，m；

d——试样厚度，m；

L——支点距离，m。

表示每种试验品性能的试样不得少于5个，取舍后不得少于原数量的60%，取算术平均值，允许偏差为±25%。

三、影响因素

1、试验温度

硬质橡胶抗冲击强度和其它力学性能一样，也明显地受温度的影响。硬质橡胶的冲击强度一般随着试验温度的增加而增大，从图3-13-6来看，35℃的数值比12℃的数值增加了30%，尤以30～35℃之间增加的最显著。所以在试验方法中对试验温度和试样尺寸等都作了详细的规定。

2、试样尺寸

不同试样的规格对试验结果的影响较为明显。从表3-13-6中可以看出，试样越厚或越宽，试验结果都偏大，而且很有规律。表中试-1是把试样的宽度固定在一个尺寸范围内，使厚度变化，试-2是把试样的厚度和宽度都按照大约1:1.5的比例值来变化。两种试验都得出了同一个结论。即宽度和厚度大的试样，试验结果都偏高；宽度和厚度小的试样，试验结果偏低。因而在GB1697中对试样规格做了严格的规定。

图 3-13-6 试验温度与抗冲击强度的关系

(1kgf·cm/cm³=9.30665×10⁴J/m³)

3、压延方向

从表3-13-7中可知，横方向试样一般都比纵方向的结果偏低。原因是胶料返炼时，混炼胶重新受到剪切作用，使橡胶分子顺辊筒旋转方向（纵向）取向，所以纵方向试样的试验结果比横方向试样的试验结果大。因此试验方法中规定了压延方向为纵向，应按压延方向取样。

表 3-13-6 试样尺寸抗冲击试验的影响

试样编号	试-1			试-2		
试样平均宽度，mm	14.49	14.41	14.40	14.24	12.48	11.21
试样平均厚度，mm	9.15	8.30	7.59	9.39	8.38	7.51
抗冲击强度，J/m³×10³	270	236	211	108	100	98.0
(kgf·cm/cm³)	(2.75)	(2.40)	(2.15)	(1.11)	(1.02)	(1.00)

4、试样存放时间

从图3-13-7中可以看出，硬试-2试样的存放时间-抗冲击性能曲线是一条直线，而且斜率

表 3-13-7 压延方向对试验结果的影响

配方编号	硫化条件	抗冲击强度，kJ/m²(kgf·cm/cm²)	
硬试-2	155℃×30min	151.3(1.544)	80.7(0.823)
	155℃×60min	101.5(1.035)	86.9(0.886)
	155℃×90min	102.0(1.040)	74.0(0.755)
硬试-3	150℃×60min	206.4(2.105)	178.5(1.820)
	150℃×90min	179.7(1.832)	162.8(1.660)
	150℃×120min	189.3(1.930)	144.2(1.470)

图 3-13-7 试样停放时间对抗冲击强度的影响

很小，换言之，存放时间对抗冲击试验结果影响很小，随着存放时间增加抗冲击性能稍微增加。硬试-3的存放时间-抗冲击性能的曲线就不是一条直线而且后一段性能增加较大。但其增加范围约13.7%，这与抗冲击强度的允许偏差±25%比较就小得多了。由此可知，存放时间对抗冲击强度的影响是不大的。因此试验方法中规定：硫化完成后至开始试验的最小间隔时间不少于16小时，但不得超过4星期。

除此以外，目前所使用的摆锤式冲击试验机自身的影响，如摆锤的冲击速度，断面角度、支持座断面角度、摆锤能量的大小、摆锤轴承处的磨擦损耗的大小，对试验结果都能产生影响。

第四节 硬质橡胶硬度试验

硬质橡胶材料抵抗外力压入的能力，称为硬质橡胶硬度。

硬质橡胶硬度值可用来衡量硬质橡胶的软硬程度，也可以通过对硬度的测量来间接了解其它力学性能。到目前为止，国内外测量硬质橡胶硬度的仪器和方法有邵尔D硬度、邵坡尔硬度、洛氏硬度等。因此，硬度的数据与硬度计类型、试样的形状及测试条件有关。为了得到可以比较的硬度值，必须使用同一类型的硬度计和相同测试条件，否则就无比较意义。硬质橡胶的硬度试验，有操作简便、迅速等优点，硬度这个指标在产品检验和生产工艺的指导上均得到了应用。下面就着重介绍国际标准ISO2783[12]规定的邵尔D型硬度计和我国标准GB1698[13]规定的邵坡尔硬度试验。

一、邵尔D型硬度试验

邵尔D型硬度的试验原理是在规定负荷的压痕器作用下，经规定的时间，测定压痕器的压针压入硬质橡胶试样的深度，并以该深度表示硬度。

1. 仪器

硬度计由下列部分组成。

（1）压足 压足具有一个直径在2.5mm和3.5mm之间的圆孔，其中心至压足任一边

缘的距离至少为6mm。

（2）压头　压头由淬火钢棒制成，其尺寸应符合图3-13-8的规定

（3）校正弹簧　校正弹簧将硬度计垂直支承在一个天平盘内，并将压头顶端放在天平盘中央的小垫片上，以防止压足与天平盘接触，垫片有一个高约为2.5mm、直径约为1.25mm的小圆柱形柄，在其顶部挖成浅杯形，以适应压头顶端的安放。垫片的重量用天平另一个盘上砝码称量。加砝码到天平另一个盘上，以平衡在不同刻度读数时压头上的作用，测定的作用力等于计算的作用力，误差不超过±0.5N。

校正过的弹簧力　$1N=0.4448H_D$　(3-13-9)

此式中H_D是硬度计指示读数。

图 3-13-8　邵尔D型硬度计压针尺寸(单位：mm)

2．试样

试样厚度不小于3mm，试样的横向尺寸应保证测量点至各边缘间的距离至少12mm，并且硬度计压足与试样接触部位至少有以压头顶端为中心半径为6mm的面积。

3．试验步骤

将试样放在一个坚硬的水平面上，缓慢而匀地施加负荷之后立即读数。在试样上至少相距6mm的不同位置上测量5次硬度，取中值作为试验结果。

二、邵坡尔硬度试验

（一）邵坡尔硬度试验原理

在一定负荷作用下，将一定直径的钢球压入试样，经一定时间测量钢球压入的深度，并用试样单位面积上承受的力表示试样的硬度。

钢球压入试样时的状态如图3-13-9所示。

图 3-13-9　硬度试验试样变形状态
1—试样；2—硬度计钢球

由图可知　$R^2=r^2+Q^2$　$Q=\sqrt{R^2-r^2}$

$$h=R-Q$$

$$h=R-\sqrt{R^2-r^2} \qquad (3\text{-}13\text{-}10)$$

钢球直径　$D=2R$

试样变形穴孔直径　$d=2r$

钢球压入试样内的表面积

$$S=\frac{\pi D}{2}(D-\sqrt{D^2-d^2}) \qquad (3\text{-}13\text{-}11)$$

式（3-13-10）乘2

$$2h=2R-\sqrt{(2R)^2-(2r)^2}$$

$$=D-\sqrt{D^2-d^2} \qquad (3\text{-}13\text{-}12)$$

将式（3-13-12）代入式（3-13-11）得

$$S=\frac{\pi D}{2}\cdot 2h=\pi Dh$$

硬质橡胶硬度按下式计算：

$$H=\frac{P}{\pi Dh}$$

式中 H——硬质橡胶的硬度，MPa(kgf/cm²)；

P——负荷，490N(50kgf)；

D——钢球直径，cm；

h——钢球压入深度，cm。

取3个试验结果的中位数代表每种试验品的硬度。

（二）试验方法

试验方法详见国家标准GB1698[13]。

1．试验仪器

硬度计应符合下列要求：

（1）负荷为490N(50kgf)，平稳地施加负荷，并保证在测量时间内负荷不变；

（2）钢球直径为5±0.01mm，钢球用滚珠轴承钢制成，其光洁度为▽7；

（3）测量试样压痕深度的仪表的精密度为0.01mm。

2．试样

（1）试样的厚度为6.5±0.5mm，试样的测量点之间和测量点与边缘的距离均不得少于5mm。

（2）试样的两平面必须进行机械加工，表面平滑光洁，不应有裂纹或其它缺陷。

（3）试样加工后，必须在试验温度下至少停放3小时。

（三）影响因素

1．钢球直径

不同直径的钢球对硬度试验的影响较大。硬度值随着钢球直径增大而减小。使用3个不同直径的钢球试验时，硬度与钢球直径间的变化几乎成直线关系，见图3-13-10。

图 3-13-10 钢球直径对硬度的影响

(1kgf/cm²=0.098066MPa)

如果钢球直径D_1是小钢球直径D_2的x倍，即$D_1=xD_2$，在同样负荷作用下，若保持$\pi D_1h_1=\pi D_2h_2$（h_1、h_2分别是大小钢球压入试样的深度），则必须有$h_2=xh_1$的关系。由于试样的压缩变形越大，其反抗压缩的能力就越大，也就是说越不易被压缩。因此，实际上$h_2<xh_1$，这就是直径小的钢球，其试验结果偏高的原因。在国家标准GB1698—82中规定钢球直径为5±0.01mm，负荷为490N(50kgf)。

2．负荷

由表3-13-8中可知硬质橡胶的硬度值随着负荷的增加而增大，但此二者并不成正比。在较低的负荷范围内，硬度值的变化较大，在较高的负荷范围内，硬度值的变化较小。因此，标准中对负荷做出规定是完全必要的。

表 3-13-8 不同负荷对硬度的影响

负荷，N	硬度，MPa(kgf/cm²)	负荷，N	硬度，MPa(kgf/cm²)
98	12.62(128.7)	392	16.30(166.2)
196	13.55(138.2)	490	16.35(166.7)
294	15.19(154.9)		

3. 负荷作用（加压）时间

硬度试验时，由于负荷作用于试样的时间不同，所得的硬度值有很大的差异。由图3-13-11可知，在加压后1～2秒钟内硬度变化非常迅速，此后则逐渐缓慢，至10～20秒钟时硬度变化较小，但其变化仍未停止。主要原因是硬质橡胶也是弹性材料，压痕深度随着加荷作用时间增加而增大。因此，为保证试验结果的准确性，必须在测试过程中，按规定严格掌握读数时间。

图 3-13-11 邵坡尔硬度与加荷时间的关系

第五节 硬质橡胶耐热试验

耐热试验是硬质橡胶试验中最重要的项目之一。它可以用来评定硬质橡胶质量优劣，测定胶料的硬化程度和确定达到正硫化点时所需要的时间，特别对于鉴定在高于常温中使用的硬质橡胶制品有很大的实际意义。

目前，耐热试验中常用的是马丁耐热试验，此外还有维卡耐热试验。从这两种耐热试验中可以看出：耐热试验的共同特点是用固定的加荷方式，规定在一定的弯曲应力和升温速度下，使试样发生变形，形变终点所对应的温度就作为这种试验方法的耐热温度。

表 3-13-9 试验条件的对照表

试验条件	方法名称	
	GB 1699[14]	维卡耐热试验
加荷方式与应力大小	通过臂梁施加弯曲力矩，弯曲应力=4.9MPa(50kgf/cm²)	断面积为1mm²的圆柱形针垂直压入试样中，压入载荷为0.49MPa(5kgf/cm²)
形变终点值	指示器指针下降6mm	圆柱形针压入1mm
试样尺寸	10×15×120mm条状试样	20×20mm，厚度6.5±0.2mm
连续升温速度，℃/h	50	50
适用范围	热固性材料	均一的热塑性材料

下面着重介绍马丁耐热试验，并简要介绍维卡耐热试验。两种方法的主要试验条件见表3-13-9。

一、试验原理

马丁耐热试验[14]是将试样放于等速升温的恒温箱中，在一定静弯曲力矩的作用下，测定达到一定弯曲变形时的温度即为马丁耐热温度。

维卡耐热试验是将试样放在等速升温的环境中，用断面积为1mm²的圆柱形钢针和试样表面接触，在一定负荷作用下，钢针压入试样的深度——预定值（1mm）时所需之温度，即为试样的维卡耐热温度。

为了说明这两种耐热温度之间的关系，选用同一个配方，测得两种耐热温度。试验数据列于表3-13-10。

表 3-13-10 两种耐热温度比较表

配方编号	硫化条件	马丁耐热温度 ℃	维卡耐热温度 ℃	配方编号	硫化条件	马丁耐热温度 ℃	维卡耐热温度 ℃
硬试-1	138℃×120min	55	76.3	硬试-2	155℃×30min	66	95
	138℃×150min	63	86.6		155℃×60min	66	113.7
	138℃×180min	69	96		155℃×90min	72	129.2
	138℃×210min	69	99.3		155℃×120min	71	118.3
	138℃×250min	80	102.7		155℃×150min	74	119

从表3-13-10中可以看出，对于硬试-1的不同硫化点来说，它的维卡耐热温度比马丁耐热温度高21～30℃，而硬试-2的维卡耐热温度比马丁耐热温度高29～49℃，这两者之差是没有规律性的。这说明两种耐热试验方法之间很难比较。因此，这两种耐热试验方法，只是在规定条件下的条件性试验，生产厂用来控制产品质量和在同样条件下对不同硬质橡胶品种的耐热性进行比较。

二、试验方法

试验方法详见国家标准GB1699[14]。

1. 仪器

马丁耐热试验仪器如图3-13-12所示，由恒温箱、试样夹持部分、加载装置和测量指针几部分组成。

（1）恒温箱必须具有鼓风装置，保证箱内温度分布均匀。

（2）等速升温装置升温速度为50±5℃/h。

（3）温度计准确至1℃。

2. 试验结果

（1）试样在4.9MPa(50kgf/cm²)的弯曲应力作用下，指针移动6mm时的温度就是该试样的耐热试验结果，精确至1℃。

（2）代表同一试验品的试样不得少于3个，取算术平均值，允许偏差为±2℃。

3. 硬质橡胶耐热试验器重锤的调整

硬质橡胶耐热试验器重锤位置的调整（见图3-13-13）按下式计算：

$$L=\frac{\frac{bd^2}{6}\cdot\sigma_i-P_1L_1-P_2L_2}{P} \tag{3-13-13}$$

式中 L——重锤位置，cm；

σ_i——弯曲应力，4.9MPa(50kgf/cm²)；

P——重锤（包括紧固螺丝钉）的质量，kg；

P_1——指示器的质量，kg；

L_1——指示器中心到试样中心的距离，cm；

P_2——横杆（包括紧固螺丝母）的质量，kg；

L_2——横杆中心到试样中心的距离，cm；

b——试样宽度，cm；

d——试样宽度，cm。

图 3-13-12 马丁耐热试验仪器结构示意图

（单位：mm）

1—负荷锤；2—下夹持器；3—试样；4—杠杆；5—上夹持器；6,11—螺丝帽；7—指针；8—支架；9—标尺；10—保温箱；12—温度计；13—小盘

图 3-13-13 重锤位置的调整示意图

三、影响因素

1. 起始温度

起始温度对试验结果的影响见表3-13-11和表3-13-12。

由表3-13-11结果可看出，马丁耐热起始温度在27～35℃范围内，对马丁耐热温度的影响不大，起始试验温度35℃时试验结果比27℃时略低，而27℃与30℃的试验结果则极为接近。由表3-13-12可看出，马丁耐热起始温度在20～30℃范围内，所作出之试验结果较接近，曲线较平坦。总之从表3-13-12中可以看出，马丁耐热起始温度高，则作出马丁耐热值低。这是因为温度高，试样刚性减小，易变形，试验时承受的弯曲力矩是一定的，因此试样很快

表 3-13-11 起始试验温度对马丁耐热温度的影响 单位：℃

起始温度，℃ / 试别	27	30	35
试-1	51.3	51.7	49.3
试-2	44	45	42

表 3-13-12 起始试验温度对马丁耐热温度的影响 单位：℃

起始温度，℃ / 胶号	20	22	23	25	26	27	28	30	32	34	35	40
丁-21	59	58	58	57	57	58		57			58	55
丁-22	63		61	63			61	61	63	64		

就达到所要求变形的温度，所以马丁耐热值低。

2．升温速度

升温速度对试验结果影响见图3-13-14。由图可知，随着升温速度增加，则两种耐热试验结果也随之增加。主要原因是因为热量在硬质橡胶中的传导速度很慢，升温速度快时，试样内实际温度低于恒温箱内温度，因而要使试样达到6mm变形，就必须提高温度。另外升温速度较慢时，虽然恒温箱内空气的温度与试样实际温度比较一致，但是试样却比升温速度快的情况下受热时间长，因而变形势必增大，所以其耐热温度较低。

图 3-13-14 升温速度与耐热温度关系

3．试样厚度

试样厚度对试验结果的影响列于表 3-13-13。由表可知，随着试样厚度的增加，维卡耐热温度增高。因此，试样的厚度必须在规定范围内，以保证试验结果的准确性。

除上述影响以外，弯曲应力的大小对试验结果也有一定的影响。随着弯曲应力的增高，马丁耐热温度降低。因此，在试验方法中规定试样承受的弯曲应力值为 4.9MPa(50kgf/cm²)，并注明了调节弯曲应力值的计算方法。

表 3-13-13 试样厚度对维卡耐热温度的影响

试样厚度，mm	维卡耐热温度，℃		试样厚度，mm	维卡耐热温度，℃	
	试-1	试-2		试-1	试-2
3.5	74	74	9.0	85	83.7
5.5	77.3	78	11.5	88	95.3

主要参考文献

〔1〕 GB 1701—82.
〔2〕 ISO 2472—75.
〔3〕 BS 903 D5—65.
〔4〕 ASTM D2707—85.
〔5〕 JIS K6371—76.
〔6〕 GB 1696—81.
〔7〕 ISO 2473—72.

〔8〕 BS 903 D4—65.
〔9〕 ГОСТ 255—75.
〔10〕 晨光化工厂，《塑料测试》，83页，燃料化学工业出版社，1973年。
〔11〕 GB 1697—82。
〔12〕 ISO 2783—75.
〔13〕 GB 1698—82。
〔14〕 GB 1699—82。
〔15〕 S·铁摩辛柯，J.盖尔著，汪一麟译，《材料力学》，科学出版社，1978年。

第十四章　橡胶工业用骨架材料试验

第一节　帘线试验[1,2]

本节所述各项试验仅供粘胶、锦纶、涤纶等品种帘线的测定用。

一、试验条件和取样

（一）试验室标准条件

试验室室内温度20±3℃，相对湿度65±3%。

（二）试样的预加张力

相当于表示纤度（Denier，den）的1/20以克数表示，或表示特数（tex）乘4.41mN。98mN(10gf）以下的尾数四舍五入。例如，140tex/2(1260den/2）规格的帘线预加张力为：

$$140\times2\times4.41=1234.8\approx1.2\ \mathrm{N}\left(1260\times2\times\frac{1}{20}=126\approx130\mathrm{gf}\right)。$$

（三）取样

图 3-14-1　试样拣取示意图

①—帘布；②—试样

在每批帘布中，任取1卷。取样部位是在距样布边200mm外，距布头5m，分成5个部位，从1～5个部位平均采取5束试样，见图3-14-1所示。取样长度为500～600mm。取样时，取样者要戴清洁布手套和专用的必要工具。取样要防止帘线样品的退捻。试样取得后，分别放入黑色聚乙烯塑料袋中，然后放入干燥器内备用。其中检测粘附强度的试样由2、4部位采取，附胶量、回潮率试样由1、3、5部位采取，强伸性能等项目的试样由1～5部位均匀采取。

二、纤度试验

一般采用纤度来表示纤维和纱线的粗细程度。常用的有以下三种表示方法。

（一）定义[2]

1．特克斯（简称特）(tex)——定长制

特数定义为1000m长试样（纤维、纱线或帘线）的质量克数。若试样1000m长，质量为1g，则该试样即为1特。相对密度一定时，特数值愈大，则试样愈粗。试样1000m的质量以1/10g计，则称分特(dtex)。特数可按下式计算：

$$\mathrm{tex}=\frac{G}{L}\times1000 \qquad (3\text{-}14\text{-}1)$$

式中　G——试样质量，g；

　　L——试样长度，m。

2．旦（Denier，简写den）——定长制

9000m长试样（纤维、纱线、缝线）的质量克数称纤度旦。若9000m长试样重1g，则该纤度为1旦。相对密度一定时，旦数愈大，则愈粗。旦数可按下式计算：

$$\text{den} = \frac{G}{L} \times 9000 \qquad (3\text{-}14\text{-}2)$$

式中 G——试样质量，g；

L——试样长度，m。

3．公制支数(Nm)——定重制

单位质量（以g计）的试样（纤维、纱线）所具有的长度（m）称公支或支数。若1g重的试样长1m，则称1支。对同一种试样，支数值愈大，则表示愈细。公制按下式计算：

$$\text{Nm} = \frac{L}{G} \qquad (3\text{-}14\text{-}3)$$

式中 G——试样质量，g；

L——试样长度，m。

特（tex）或分特（dtex）、旦数（den）和支数（Nm）三者数值可相互换算，其换算关系如下：

$$\text{特数} \times \text{支数} = 1000 \qquad (3\text{-}14\text{-}4)$$

$$\text{旦数} \times \text{支数} = 9000 \qquad (3\text{-}14\text{-}5)$$

$$\text{旦数} = 9 \times \text{特数} \qquad (3\text{-}14\text{-}6)$$

$$\text{旦数} = \frac{9}{10}\text{分特数} \qquad (3\text{-}14\text{-}7)$$

（二）仪器

感量为千分之一克工业天平，热风式恒温烘箱以及测长器和砝码。

（三）试验操作

1．从试样中任取30根，逐根加预加张力量长度至300mm处切断，称其总质量

2．将试样放入温度为105±2℃的恒温烘箱内烘至恒重，并称得质量

3．计算

纤度按下式计算：

$$\text{纤度(den)} = \frac{G_0(1 + R_c/100)}{L} \times 9000 \qquad (3\text{-}14\text{-}8)$$

$$\text{纤度(tex)} = \frac{G_0(1 + R_c/100)}{L} \times 1000 \qquad (3\text{-}14\text{-}9)$$

式中 G_0——试样干重，g；

R_c——公定回潮率❶，%；

L——试样长度，m。

❶ 公定回潮率：由于各种纤维及其制品的实际回潮率随环境温湿度条件而变，而且纺织材料并不是处于标准状态下进行贸易和成本计算的。即使同一种纺织材料在标准状态下的实际回潮率，也与纤维的质量等因素有关。为了计重和核价需要，对各种纺织材料的回潮率作统一规定，称公定回潮率。各种纤维的公定回潮率如下：

品种	锦纶	涤纶	维纶	芳纶	粘胶纤维	丙纶	棉（含水率10%）
公定回潮率，%	4.5	0.4	5.0	7.0	13.0	0	11.1

三、扯断强度、扯断伸长率和定负荷伸长率试验

强度是帘线力学性能中最重要的指标。它是产品设计的主要参数之一。帘线试样在连续增加负荷的作用下直至断裂，所能承受的最大负荷值称扯断强度，以牛顿（N）表示。

扯断伸长率和定负荷伸长率是在测定扯断强度的同时测得。扯断伸长率一般以相对伸长率（即帘线试样在受负荷至断裂时比原试样长度增加的百分数）表示。

强度测定可分常态强度、干燥器存放和绝干强度三种。其试样在测定前的存放处理条件如下。

① 常态强度测定：试样在标准温度和湿度条件下存放平衡24小时。

② 干燥器存放强度测定：试样在干燥器中存放平衡24小时。

③ 粘胶丝帘线的强度测定是将试样放入容器，并将其置干烘箱（105±2℃，约烘2小时）内烘至恒重，再将该试样及容器放入干燥器内平衡30分钟，然后逐根取出迅速地测定。

（一）仪器

目前最通用的拉伸强力试验机有两种，即摆锤式和电子强力试验机。

1、摆锤式强力试验机

强力试验机的种类较多，量程从测单纤维的0～0.02N(0～2gf)到测帘线、绳索、织物等的1～10000N(1～1000kgf)，不同量程其精度也不相同。测试帘线一般用1～300 N、1～500 N的摆锤式强力机，其基本原理如图3-14-2。试样帘线被夹于上、下夹持器1与2之间。下夹持器2在传动机构（机械或液压装置）3的作用向下运动。在下夹持器下降时，通过试样拉动上夹持器下降。上夹持器通过金属带与摆杆4端部的扇形轮5连接，使摆杆4绕轴6作顺时针方向转动，带动摆杆及其下端的重锤7向左摆动，从而使重锤的重心偏离支点轴6的垂线。由重锤对支点轴产生的逆时针方向力矩，在试样上产生张力，重锤偏离愈远，作用于试样上的力愈大。试样强度愈高，则摆杆的倾角ϕ愈大，摆杆的倾斜度可由其下端指针9在刻度盘8上表示，从而直接读出扯断强度值。其作用力分析可按下式表示，即由摆杆平衡得：

图 3-14-2 摆锤式强力试验机工作图
1—上夹持器；2—下夹持器；3—拉伸机件；4—摆杆；5—扇形轮；6—轴；7—重锤；8—刻度盘；9—指针

$$Fb=Gx \qquad (3\text{-}14\text{-}10)$$

$$x=a\sin\phi \qquad (3\text{-}14\text{-}11)$$

将式（3-14-11）代入式（3-14-10），则

$$F=\frac{a}{b}G\sin\phi \qquad (3\text{-}14\text{-}12)$$

式中 G——重锤的质量；

F——试样所受的力；

a/b——仪器常数。

试验时，重锤G为恒重，因此帘线的受力与摆杆摆动角度ϕ的正弦成正比。

该拉力试验机一般装有伸长刻度尺和自动绘图装置，自动绘制应力-应变曲线图。

帘线用试验机的量程分0～300N（0～30 kgf）和0～500N（0～50kgf）。上、下夹持器的间距为250mm。下夹持器的下降速度为300±5mm/min。被测试样的强度值应为试验机量程

的20～80%。

该类拉力试验机基本上属机械式，制造和维修容易，操作简便，其精度和灵敏度一般能满足工业测试要求。但该类试验机自动化程度较低，操作劳动强度高，效率较低。

2. 电子拉力试验机

电子拉力试验机的上、下夹持器和传动机构与摆锤式无原则区别。其测力和测量变形均通过电讯号的检测放大后直接以数字显示。测力机构是装在机架上梁的测力传感器，上夹持器与装在上梁的传感器相连接。当下夹持器下降而拉伸试样时，上夹持器受到试样传递来的拉伸力，引起传感器内贴在弹性元件上的应变片电阻值的变化，再经检测放大，直接显示出拉伸力的大小。同时，下夹持器的位移（下降）量经检测换算，直接显示出伸长变形量。

电子拉力试验机如图3-14-3。它具有精度高，操作方便，自动化程度高等优点。一般该类试验机配有自动记录仪、自动绘图仪、自动积分仪等辅助装置，使测量、记录、计算、打印等工作全部自动化。

图 3-14-3 电子拉力试验机外型图

电子拉力试验机通过调换测力传感器，从而量程范围宽广。例如可在同台机上测量从0～2×10^{-2}到$10\sim5\times10^{3}$N的量程（即0～2gf到1～500kgf）。使仪器可以测量从单根纤维到纤索之类和各种纺织物的试样。另外，该类试验机还配备高、低温箱和其它辅助设备，扩大了测试项目的范围。

（二）试验操作（以摆锤式为例）

1．从试样中任取30根试样，逐根进行测试。

2．调整摆杆4下端的指针9至刻度盘8的零点上。调整伸长刻度尺至零点和绘图记录笔至起点位置。

3．将试样一端夹在上夹持器1，然后加预加张力，使试样另一端垂直地夹于下夹持器2。

4．开动试验机，使传动机构将下夹持器向下运动，拉伸试样，至试样断裂为止。待试验机复原位后，继续作另一次试验。

（三）结果表示

1．扯断强度试验值取算术平均值，精确至0.98N(0.1kgf)。

2．扯断伸长率可由绘图装置记录的负荷-伸长曲线（即应力-应变曲线）中计算求得，也可从伸长刻度尺上直接读值，按下式计算：

$$扯断伸长率(\%)=\frac{L_1-L}{L}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}13)$$

式中 L_1——试样断裂时的长度，mm；

L——试样原长，mm。

试验值取算术平均值，精确至0.1%。

3．44N、67N、88N(4.5、6.8、9.0kgf）定负荷伸长率，可以从负荷伸长曲线中计算求得，或在拉力试验过程中当拉力达到44N、67N、88N时从伸长刻度尺上直接读出数值再计算求得。但以绘图计算较准确。试验值取算术平均值，精确至0.1%。

上述数据在电子拉力试验机上均能自动计算、记录或打印出试验结果。

（四）注意事项

1．若试样帘线断在距夹持器口3mm内或试样打滑，该试验应剔除重做。

2．粘胶丝帘线为了保持其绝干性能，要求由干燥器内取出进行测试至断裂时间不超过30秒。

四、帘线直径的测定

帘线的直径同纤度一样，也是衡量帘线粗细程度的指标。通过试验还可了解帘线粗细的均匀性。

（一）仪器

采用Y531型织物厚度试验仪。其夹持盘直径为30±0.03mm，上夹持盘的压力重为1770±30mN(180±3gf)。

（二）试验操作

1．从试样中任取10根帘线，逐根进行测量。每根帘线测三个部位。测定时，帘线应保持平直状态放入夹持盘间。

2．用手将杠杆按下，使上、下夹持盘张开距离为5mm，立即松手，缓冲器使上夹持盘缓缓落下，即可由读数表上直接读出帘线的直径。读数精确至1/100mm。

（三）结果表示

试验值取算术平均值，小数点后有效位数为2位。

五、帘线捻度试验

帘线的捻度是指每米长线内的捻回转数。

对特定的帘线，有不同的捻度要求。捻度过高或过低，均对帘线的质量有影响。

目前采用测定纱线捻度的方法，主要是解捻法和张力法。

解捻法是将试样固定在一定距离的两个夹持器内，回转其中一个夹持器使纱线解捻，直至纱线中的各股线或纤维与纱线轴平行为止，由夹持器的回转数计算得捻度。

张力法或称解捻加捻法，其原理是：试样帘线在一定的张力作用下，当解捻时的伸长与反向加捻时的缩短在数值上相等时，即解捻数与反向加捻数也相等。试样捻度值为记数器上数值除以2。

帘线的捻回数分Z捻和S捻两种。捻回的方向自右至左则称S捻，捻回方向若自左至右则称Z捻，如图3-14-4。

股线捻向的表示，第一个字母表示单股的捻向，第二个字母表示股线的捻向。

图 3-14-4 捻向表示法

（一）仪器

Y331A型纱线捻度试验仪如图3-14-5。

图 3-14-5 Y331A型纱线捻度试验机

（二）试验操作

1. 从试样中任取20根，逐根测量。
2. 调整捻度机左、右夹持器间距为250mm，计数器指示针校正零位。
3. 将试样夹入夹持器间，并加预加张力。
4. 使试样退捻，直至退尽，记下复捻的回转数结果，同时记录退捻后的试样长度。
5. 测定初捻时，将上述已退捻试样剪去其中一股。在另一股上加预加张力（其值为股线预加张力的1/2），量出其实际长度。再使此线捻度退尽，记录回转数结果，并修正至250mm时的捻度。
6. 记录捻度机所测定的捻度，精确至1个捻回值。

（三）结果表示

试样的初、复捻捻度以全部试验值的算术平均值乘以4，即为1m试样的捻度。

试样的捻缩，以捻缩率（%）表示：

$$捻缩率(\%)=\frac{L_0-L_1}{L_0}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}14)$$

式中 L_1——加捻后股线的长度，cm；

L_0——加捻前股线的长度，cm。

捻缩率的计算精确至0.1%。

六、含水率和回潮率试验

帘线的含水率对其物理性能和成品使用性能均有很大影响。

（一）仪器设备

箱内称量：热风式恒温烘箱及箱内测定质量的设备，附感量为10mg的天平。

箱外称量：热风式恒温烘箱，称量瓶或恒定质量铝盒，干燥器及感量为1mg的天平。

（二）试验操作

1．取样时必须戴清洁而干燥的布手套，迅速称取5～10g试样，精确至0.01g。

2．将试样放在105±2℃的热风式烘箱内烘至经称量质量恒定。

箱内称量：将试样放入105±2℃烘箱内，经1.5～2小时烘至恒定质量。试样的恒定质量是指连续烘干时，每间隔15分钟以上（不包括称量时间）的二次称重差异不超过原称量值0.05%，以最后一次称量值为准。称量时应关闭电钮，待1分钟后开始称量，在10分钟内称毕。

箱外称量：将试样放入105±2℃烘箱内烘至恒量（约烘2小时），然后取出放入干燥器中冷却30分钟，再精确称量。

（三）计算

含水率和回潮率按下式计算：

$$含水率(\%)=\frac{W-W_1}{W}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}15)$$

$$回潮率(\%)=\frac{W-W_1}{W_1}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}16)$$

式中 W——试样烘前的质量值，g；

W_1——试样烘后的质量值，g。

七、干热收缩率试验

合成纤维及其产品在热态下具有收缩特性。热收缩率一般随温度的升高而增加。热收缩率与其制成品质量和使用性能密切相关。

（一）仪器

蠕变试验箱或热风式恒温烘箱。箱内装有悬挂试样用框架和读数标尺。

（二）试验操作

1．取试样5根，两端分别做上标记（标记间距大于200mm）。

2．固定试样一端，另一端加预加张力，测量其长度。精确至0.5mm。

3．在挂有预加张力的状态下，将试样放入105±2℃的烘箱内，经30分钟，在热态下测量其长度。

（三）计算

干热收缩率按下式计算：

$$干热收缩率(\%)=\frac{L-L_1}{L}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}17)$$

式中 L——试样原长，mm；

L_1——试样热收缩后长度，mm。

（四）结果表示

试验值取算术平均值，精确至0.1%。

（五）注意事项

在整个试验过程中，应防止试样转动。

八、蠕变试验

纤维材料在外力作用下将产生形变。当外力恒定时，其变形率将随时间的延长而增加；但经过一定时间后，变形率逐渐减小，直至平坦，此过程称蠕变现象。

（一）仪器

同干热收缩率试验所用仪器。

（二）试验操作

1. 取试样5根，两端分别作上标记（标记间距大于200mm）。

2. 固定其中一端，另一端加预加张力，测量其长度。精确至0.5mm。

3. 换加0.087N/tex(1gf/den) 规定张力，放入120±2℃的烘箱内，经30分钟，在热态下测量其长度。

（三）计算

蠕变率按下式计算：

$$蠕变率(\%)=\frac{L_1-L}{L}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}18)$$

式中 L——试样原长度，mm；

L_1——试样蠕变后长度，mm。

（四）结果表示

试验值取算术平均，精确至0.1%。

（五）注意事项

整个试验过程中应防止试样转动。

九、帘线与橡胶粘着强度的测定（H抽出法）

本试验是帘线与橡胶静态粘着强度的测定方法。它是将试样两端按规定长度埋入未硫化胶料中，经硫化后在规定条件下用强力机从橡胶中抽出帘线，求其抽出时所需的力，以N/根表示。

本测定法的详情见本篇册第十一章粘着性能试验和国标GB2942—82。

十、附胶量试验

为增加帘线与橡胶的粘着性能，一般需用浸渍剂处理。浸渍剂用量（附胶量）的多少对

粘着强度有一定的影响。附胶量还与浸渍剂浓度、浸渍处理的工艺条件有关，对不同品种的帘线采用相应的浸渍剂和工艺条件。

（一）药品和仪器

1．药品

锦纶帘线所用溶剂为甲酸（化学纯）。聚酯帘线所用的溶剂为苯酚和四氯乙烷（苯酚：四氯乙烷＝3：2）混合液。粘胶丝帘线所用溶剂为70％硫酸或铜氨溶液。

2．仪器及设备

G_3～G_4型玻璃砂芯漏斗，磁性搅拌器，称量瓶，干燥器，烧杯，烘箱和分析天平（感量为1/1000g）等。

（二）试验操作

1．将试样帘线数根剪成1～2mm长度，放入已恒重的称量瓶中，称取试样重约1～2g。

2．将装有试样的称量瓶放在105±2℃的烘箱中烘至恒定质量，然后置于干燥器内冷却30分钟后精确称其质量。

3．用天平称取上述试样1g（准确至0.001g），移入100ml烧杯中，加入50ml相应的溶剂。放在磁性搅拌器上搅拌，待帘线完全溶解，取下烧杯（粘胶丝帘线是在加入50ml 70％浓度的硫酸，用玻璃棒稍加搅拌后放入40～45℃恒温水浴中加热，待试样全部溶解后取出烧杯）。

4．将溶解后的试样用已测定质量的玻璃砂芯漏斗过滤，残渣用溶剂洗涤两次（每次约25～30ml），再用蒸馏水洗涤三次直至中性（每次约用100ml）。

5．将残渣和砂芯漏斗一并放入温度为105±2℃的烘箱中烘至恒量，取出放入干燥器内冷却30分钟后称量。精确至0.001g。

（三）计算

附胶量按下式计算：

$$\text{附胶量}(\%)=\frac{W_1}{W-W_1}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}19)$$

式中 W_1——残渣质量，g；

W——试样质量，g。

（四）结果表示

试样测定值取两次平行试验的算术平均值，精确至0.1％。

十一、疲劳试验

帘线在橡胶制品中经受多次的反复拉伸、压缩和弯曲等疲劳作用。帘线疲劳性能的优劣将会影响产品的使用性能及寿命，因此，近年来普遍重视帘线耐疲劳性能的测定。同时，也意识到帘线的疲劳试验在某些情况下比强度试验更重要。但由于疲劳条件（如负荷、频率和振幅）、试验环境条件及试样材料、试样结构等参数间的关系，因而疲劳试验的方法及种类甚多，现将几种常见的疲劳方法简述如下。

（一）帘线往复疲劳试验仪

该仪器是通过试样帘线，在定负荷条件下，经两根可自由转动的导辊A、B同时作上、下往复运动，使帘线受到弯曲往复疲劳。

1. 仪器

帘线弯曲往复疲劳仪主要由试样帘线、可自由转动的导辊（导辊的自由转动是为了减少帘线与导辊间的摩擦）、重锤（包括下夹持器）、传动及记录部分所组成，如图3-14-6所示。

图 3-14-6 帘线弯曲往复疲劳试验机示意图

1—上夹持器；2—试样；3—导辊（A、B）；4—下夹持器；6—重锤

试验条件：往复动程50mm；重锤质量2kg；往复次数84次/min

图 3-14-7 压缩、弯曲疲劳强度试验-Ⅰ法

1—夹具；2—试样；3—负荷；4—往复杆；5—旋转记数计；6—支点

图 3-14-8 压缩、弯曲疲劳强度试验-Ⅱ法

1—上夹具；2—下夹具；3—试样；4—偏心凸轮；5—主轮

2. 试验操作

（1）从试样中任取20根试样同时装机进行疲劳测试。

（2）按顺序将样品固定于上夹持器内，再把帘线绕过导辊A、B与下夹持器及重锤相联。

（3）接通电源，导辊A和B同时上、下往复运动，帘线受到弯曲往复疲劳。

（4）记录每根帘线的断裂时间，换算成耐疲劳次数。将20个试样数的算术平均值四舍五入后取整数，即为该试样的耐疲劳次数。

（二）帘线与橡胶复合材料疲劳强度试验[1,2,4]

在实际应用过程中，帘线与橡胶组合成复合材料体。其疲劳强度的测定，应尽量模拟橡胶制品的实际使用状态。因此帘线与橡胶复合材料的疲劳试验方法较多，本节选择介绍几种常用的方法简述如下。

1. 压缩和弯曲疲劳强度试验-Ⅰ法

该压缩和弯曲疲劳试验-Ⅰ法如图3-14-7。将按规定方法包埋有试样帘线的试验用胶片固定于夹具内，试样帘线的一侧贴着试验机的主轴，在给定温度71±15℃、定负荷（人造丝帘线178.2tex×2为441.3N；尼龙帘线93.2tex×2为392.3N）下以每分钟250次的速度进行疲劳试验。然后剥取疲劳试验前、后的试样作强伸测试，求得试样的耐疲劳性能。

2. 压缩和弯曲疲劳强度试验-Ⅱ法

该压缩和弯曲疲劳强度试验-Ⅱ法如图3-14-8。将按规定方法包埋有试样帘线的试验胶片，固定于上、下夹持器内，通过偏心凸轮的作用使下夹持器往复运动，使试样受到压缩、弯曲作用。下夹持器上、下往复运动的距离7cm，经规定时间（粘胶丝帘线182.2tex×2为4小时；尼龙帘线93.2tex×2为8小时），以400次/min的速度进行疲劳试验。然后，剥取出疲劳试验前、后的试样作强伸测试，求得其耐疲劳特性。

3. 胶管疲劳强度试验-Ⅰ法

图 3-14-9 胶管疲劳强度试验-Ⅰ法及试样的剖面结构

(a) 试验方法：1—夹具；2—被测胶管；3—记数计；4—旋转部分；5—压缩空气入口；6—传动轮

(b) 试样断面：1—管心；2—底层橡胶；3—压延帘布；4—加强层(帘线)；5—保护层橡胶

胶管疲劳强度试验-Ⅰ法是将试样帘线按规定方法制作成胶管，并将该胶管弯成90°角安装于如图3-14-9所示试验机的夹具内，充内压至0.34MPa（3.5kgf/cm²），以850r/min的速度进行试验，记录直至胶管破坏时的时间，求得试样的耐疲劳性能。

4. 胶管疲劳强度试验-Ⅱ法

胶管疲劳强度试验-Ⅱ法是将试样按规定方法制成胶管，并将该胶管弯曲45°角安装于如图3-14-10所示试验机的夹具内，充内压至0.41MPa（4.2kgf/cm²），以600r/min的速度进行疲劳试验，记录直至胶管破坏时的时间，求得试样的耐疲劳性能。

图 3-14-10 胶管疲劳强度试验-Ⅱ法

1—夹具；2—旋转部分；3—固定轴；4—压缩空气进口；5—被测胶管

图 3-14-11 圆盘式疲劳强度试验法

1—试样；2—中心；3—旋转轴（可动）；4—旋转轴（固定）

5. 圆盘式疲劳强度试验法

圆盘式疲劳强度试验法是将按规定包埋有试样帘线的试验胶片固定于倾斜的两个圆盘周围，如图3-14-11。疲劳试验时对试样以给定的伸长率和压缩率：粘胶丝帘线伸长率3～7%，压缩率10～15%；尼龙帘线伸长率为10～15%，压缩率为10～15%，圆盘以1800～2800r/min的速度进行试验，经规定的疲劳次数后，取出试样帘线作强伸性能测定，该测定值与疲劳前试样的强度值之比的百分率称为该试样的耐疲劳率。

十二、帘布经、纬线密度的测定

为适应橡胶制品结构和设计的需要，帘布经、纬密度也是保证产品质量的重要指标之一。

（一）经线密度测定

在距布边10cm内同一纬向的左、中、右三个部位，测定10cm内经线根数。边密是在距布边3cm内进行测定，精确至半根。

（二）纬线密度测定

在距布头2m以内的5个部位（各测定点的间隔距应大致相等），测定10cm内纬线根数，精确至半根。

全部测量值的算术平均值，即为该试样帘布10cm内经、纬线的密度。

十三、帘布幅宽、匹长的测定

（一）幅宽的测定

在距帘布的头尾不少于2m，在同一卷布五个部位进行测量（各测定部位间的距离应大致相等），用钢尺垂直布边测量帘布宽度，全部测量数字的算术平均值，即为该卷布的幅宽，精确至1mm。

（二）匹长测定

在卷取或退绕帘布过程中，用长度记录表记录，精确至0.5m。

十四、试验结果的综合和复试

（一）试验结果综合

各种试验值的不匀率按下式计算：

$$不匀率(\%)=\frac{2(x-x_1)\times n}{xN}\times 100 \qquad (3\text{-}14\text{-}20)$$

式中 x——全部试验值的算术平均值；

x_1——平均值以下各试验值的算术平均值；

n——平均值以下各试验值的试验次数；

N——试验总次数。

试验值中有与算术平均值 x 相等者，不作平均值以下的试验值计算。试验值计算之各平均值一律四舍五入。

（二）复试

试样的试验结果，如有某项指标不符合标准值，则需重新取样进行双倍量复试。

（三）试验结果的表示

帘布各项试验结果，是由该项目试验的全部试验值计算结果表示。各项试验结果的计算

精确度，参见表3-14-1。

表 3-14-1 试验结果的精确度

项目	要求小数点后有效位数	项目	要求小数点后有效位数	项目	要求小数点后有效位数
扯断强度	1	定负荷伸长率	1	粘附强度(H抽出)	1
扯断强度不匀率	1	回潮率或含水率	1（折算质量时取2位）	直径	2
扯断伸长率	1	干热收缩率；蠕变率	1	捻度	整数个数
扯断伸长不匀率	1	附胶量	1	捻度不匀率	1

十五、包装、标志和贮存

（一）包装

浸渍热处理后的帘布经包装，应能保障产品质量不受损伤，并适应于运输和装卸时保证产品不受损伤，便于贮存和识别。

帘布以卷为单位进行包装。芯轴的木轴应干燥外包聚乙烯薄膜。帘布外包防潮纸、黑色聚乙烯薄膜，布卷两端放置袋装干燥的防潮剂，并要求扎紧密封。外层再用硬质纸和聚丙烯布（或粗麻布）包裹，布卷两端装上硬质板，最后用铁皮带（或塑料带）打包扎紧，纵横方向各4道，并刷上规格等标志。

（二）标志

每卷帘子布应附有标签、制造卡片及品质说明书。

标签内容为名称、品种、规格、匹长、等级。

品质说明书内容为名称、品种、批号及匹数，物理性能试验结果、等级、帘布编号，生产日期，质量监督印章。

制造卡片内容为生产厂名称、品种、规格，生产日期，帘布编号，商业重量，等级，检验员印章等。

（三）贮存

贮存帘布的仓库应通风良好，保持干燥，帘布存放时间不宜超过半年。帘布卷不得直接在地上或室外堆放，不得与化工原料及油类等混放在一个仓库内。在使用前不得将帘布卷包装材料任意打开。

第二节 帆布试验[5]

本节所述各项试验适用于橡胶工业用帆布的品质测定。

一、试验条件和取样

1. 试验室标准条件

室内温度20±3℃，相对湿度65±3%。

试验用的布样，应展开平放在上述温湿度条件下平衡24小时以上。

2. 取样

帆布试验每次随机抽取3匹，在抽取的每匹帆布上，剪取约40cm的整幅布样。布样中不得有布面疵点。试验用布条的数量、尺寸和裁剪图样如表3-14-2及图3-14-12所示。试条裁

剪尺寸应稍大于工作尺寸，长度应包括上、下夹持器间长度和加预加张力时应占的长度，宽度应包括两边抽去若干根边纱的宽度。

表 3-14-2 试样数量及剪裁尺寸

试验项目	一份样布布条数		一块布条的剪裁尺寸 cm
	经向	纬向	
扯断强度	3	4	6.5×33～38
回潮率	1		33～38×13～38

图 3-14-12 试样布条的取样位置

图中 T_1、T_2、T_3——试验经向扯断强度布条；
T_4——试验经向扯断强度预备布条；
W_1、W_2、W_3、W_4——试验纬向扯断强度布条；
W_5——试验纬向扯断强度预备布条；
W_6——试验回潮率布条

二、帆布扯断强度和伸长率试验

帆布的损坏因素很多，其中最基本的是由拉伸、弯曲、摩擦等作用力所致。在使用过程中所受的外力，可是一次性的或反复多次的。其中受一次外力而破坏的形式，有拉伸断裂、撕裂和顶裂等。

帆布织物的机械性能，与所应用的纤维及纱线性能有关，也与织物本身的结构特征有关。织物的扯断强度试验是主要指标，其试验结果与试样条宽度和长度有关，因此必须按取样法制备。

1. 测定方法

扯断强度和伸长率是以宽5cm的布条，在强度试验机上扯断时的负荷和伸长值计算而得。强度试验机负荷的刻度应精确至5N(0.5kgf) 伸长标尺的刻度应精确至 0.1cm，上、下夹持器间的距离为20cm，下夹持器的下降速度为10～11cm/min。被测试样布条的扯断强度值应为试验机量程的20～75%。若超过75%范围可改用2.5cm的布条试样代替，但须将测得强度值乘以系数，径向为2.05，纬向为1.95。具体的操作过程与帘线试验相似。这是目前常用的标准试验方法，亦称“条样法”。

为了防止试样布条在测试过程滑移，可在上、下夹持器内垫放防滑衬物。

2. 结果表示

每份试样的强度和伸长率试验，径向采用3块布条，纬向采用4块布条，若以其算术平均值作结果，计算精确至小数点后 2 位数字，第二位小数四舍五入。

三、帆布的厚度试验

帆布织物的厚度与其使用性能关系甚大。织物厚度与所采用纱线的细度、织物组织及纱线在织物中弯曲程度有关。

帆布厚度检验一般用测厚仪测定。上、下夹持盘直径为3cm，其张开最大距离为1cm，上夹持盘对帆布的压力为4.90N (500gf)，测厚仪刻度应精确至0.01mm。

帆布厚度检验，自每份样布中抽取作试验扯断强度的样布布条（即试验前）径向 3 条，纬向4条，在每条样布上检测两处厚度以mm为单位表示。

一批帆布的厚度值以全部检测值的算术平均数表示，计算精确至小数点后 3 位数字，第

三位小数为四舍五入。

四、帆布的平方米质量测定

帆布的质量是产品经济核算的主要项目之一，同时也与使用性能有关。帆布织物的质量，一般是指织物单位面积的质量，以g/m²表示，因此又称平方米质量。

帆布质量检测是在帆布的中部及两侧（距布边10cm）各量取其规定长度和宽度，精确至0.1cm。将该三个数的算术平均值（四舍五入取一位小数）计算布样的面积。称量得试样质量，精确至0.01g。计算得平方米质量。

若将上述试样放入自动控温的烘箱烘至恒定值，测得绝干质量，经计算得帆布的干态平方米质量。

五、帆布长度检测

帆布长度的检验在实验室以钢尺来量度。在对已叠好的布匹，则测量剩余不足折幅的长度，单位为m，精确至0.1m，凡不足0.1m不计。按下式计算得匹长。

匹长＝实际折幅长×折幅数＋不足折幅实际长度

帆布的平方米面积与匹长的关系如下：

$$面积(m^2)=匹长\times\frac{帆布的宽度(cm)}{100} \qquad (3\text{-}14\text{-}21)$$

六、帆布宽度测定

帆布的幅宽应每匹检验，将匹布平摊在平台上（或在验布机上测量），用钢尺均分测量5～10处（匹长50m以下测量5处，匹长50～100m测量8处，匹长100m以上测量10处），但距帆布的头尾不少于5m。

测得数的算术平均值为该匹布的幅宽，单位为cm，平均值计算至0.01cm，四舍五入为0.1cm。

七、帆布经、纬密度的测定

帆布织物的经向和纬向密度，指沿织物纬向或经向单位长度内经线或纬线排列的根数，以10cm内的纱线根数表示。

检测密度一般在布匹的中间部位（距布头尾不少于5m）。经向密度检测必须在布匹的全幅上，同一纬向不同位置检测3处（其中两处应在距离布边5cm处），纬密必须在不同部位检测5～10处（匹长50m以下检测5处，匹长50～100m检测8处，匹长100m以上者检测10处）。各测定点距离应大致相等。

图 3-14-13 测计密度值示意图

测定经、纬线根数时，应精确至0.25根，起讫点均以两根线空隙的中间为标准，如讫点至线的左侧最后一根线作0.25根，至线的中心则最后一根线作0.5根，至线的右侧则最后一根线作0.75根。凡不足0.25根者不计，超过0.25根作0.5根，超过0.75根者作1根。如图3-14-13。

检测密度时一般可点数5cm内根数，将结果乘2即可。但密度在100根以下时，仍应点数10cm内经、纬纱根数。

每匹帆布经、纬线密度以测定数值的算术平均值表示。计算精确至0.01根，然后四舍五入为0.1根。

织物经纬向密度以两个数值中间加符号"×"来表示。例如134×126表示帆布织物经向密度为134根/10cm，纬向密度为126根/10cm。

八、帆布的包装、标志、贮运

1. 包装

帆布的包装，应保证其品质不受损伤，并适应于运输。每匹帆布的首端应盖有图章或附有标签。标签内容如图3-14-14。

厂名：			
品　名		经纬线密度	
幅　宽	cm	长度	m
品　等		生产日期或批号	

图 3-14-14　帆布包装标签图样

2. 标志

帆布包装后应刷有标志，其内容如图3-14-15。标志应醒目明显、清楚，便于识别。

地区厂名：		商标：	
品　名		经纬密度	
总长度		重量	
品　等		生产日期及批号	
备　注	切　勿　受　潮		

图 3-14-15　帆布包装标志图样

在每批帆布还应附有质量说明书，其内容如图3-14-16。

地区厂名：			
品　名		经纬线密度	
经纬向修正强度		经纬向伸长率	
每平方米干燥重量		厚度	
品　等		生产日期及批号	
		回潮率	

图 3-14-16　帆布包装用质量说明书图样

3. 贮运

在运输和装卸时应保证帆布不受损坏，运输车箱应清洁，切勿与各种油类混装，以免沾污。帆布贮存仓库应通风良好，保持干燥，不宜过热或过湿，以免帆布霉烂变质。

主要参考文献

〔1〕 ASTM D885—64T.
〔2〕 JIS L1017—1983.
〔3〕 董纪震等，《合成纤维生产工艺学》上册，66～67页，纺织工业出版社，1981年。
〔4〕 赵振森编译，《复合材料》，570～572页，国防工业出版社，1979年。
〔5〕 GB2909.3—82，GB2909.4—82。

第十五章　其它物理性能试验

第一节　导热性能测定[1~3]

热传导是物质传热的三种基本方式（热传导、对流和热辐射）中最基本的一种方式，它是直接接触的物体各部分之间的能量交换。橡胶的导热性能在选择橡胶加工和使用条件、估计动态应用下橡胶制品的生热和寿命以及在作为绝热材料的应用中都是十分重要的。温度、压力、分子量、聚合物形态以及添加剂的改变都会改变和影响材料的导热性能，所以有必要研究和测定与材料导热性能有关的参数。

一、橡胶的导热性能

物体处于一定的温度梯度下，热量就会从高温向低温方向传递，单位时间通过某一截面传递的热流量服从傅立叶（Fourier）定律：

$$J=-\lambda\frac{\partial\theta}{\partial X} \tag{3-15-1}$$

式中　J——单位时间通过单位截面的热量，称为热流密度，W/m^2；

λ——导热系数，$W/(m\cdot K)$；

$\frac{\partial\theta}{\partial X}$——$X$方向的温度梯度，$K/m$。

负号表示热流方向与温度下降的方向一致。导热系数表示在单位温度梯度下，单位时间通过单位截面的热量，它反映材料导热能力的大小。在稳态情况下，即试样中任何一点的温度不随时间变化时，已知导热系数和温度梯度，就可以求出热流的大小来。

在研究非稳定导热的情况时，还要考虑能量守恒定律，即服从连续性方程：

$$\frac{\partial J}{\partial X}=-\rho c\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right) \tag{3-15-2}$$

式中　ρ——物体的密度，kg/m^3；

c——物体的比热容，$J/(kg\cdot K)$。

在不存在热源和对流的情况下，且导热系数与温度无关时，得出：

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial X^2}=\frac{1}{a}\ \frac{\partial\theta}{\partial t} \tag{3-15-3}$$

式（3-15-3）称为导热微分方程，其中：

$$a=\frac{\lambda}{\rho c} \tag{3-15-4}$$

式中　a——导温系数或热扩散系数，m^2/s。

热扩散系数反映材料导热能力和贮热能力（比热容）之间的关系，是描述不存在热源和对流时非稳态温度分布的一个参数。所以，尽管在一些绝热运用场合，由于接近稳态条件，a的用途不大，但在温度快速变化的情况下，比如考察厚制品硫化时温度场建立的速度、加

热或冷却试样所需要的时间，a 比 λ 更有意义。

除了比热容、导热系数和热扩散系数这三个基本参量外，在许多传热过程中，要涉及两种物质之间的热流传递阻力，这对薄制品的影响是很大的。所以还提出了一个与热传导有关的参数——表面热传递系数 h，它是两种材料界面之间，通过单位面积，在单位温差下，单位时间内流过的热量。虽然表面热传递系数是一个重要的导热性能参数，但是有关它的测量工作还做得很少。

二、导热系数的测定

导热系数的测量方法可分为稳态法和非稳态法两大类。稳态法因为数学计算简单，应用比较广泛，但试验时间长，绝热困难，限制了它的使用。非稳态法操作方便，只是数学处理复杂，只要这个问题被解决，就会得到充分地应用。

（一）稳态法

稳态导热即物体内任何一点的温度都不随时间变化，这时导热微分方程式（3-15-3）变为：

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial X^2}=0 \tag{3-15-5}$$

也就是说，试样内部的温度服从拉普拉斯（Laplace）方程。为了便于数学处理，常常采用两种形式的试样：平行平板试样，热流沿试样表面的法线方向流动；同轴中空圆柱试样，热流沿径向流动，如图3-15-1所示。按照不同条件解导热微分方程，可得出导热系数的表达式，对平行平板试样：

$$\lambda=q\cdot d/(A\cdot\Delta\theta) \tag{3-15-6}$$

式中 q——单位时间流过截面 A 的热量，叫做热流速度，W；

d——试样厚度，m；

A——试样截面积，m^2；

$\Delta\theta$——试样两侧的温差，K。

图 3-15-1 平行平板和同轴中空圆柱试样
（a）平行平板试样；（b）同轴中空圆柱试样

同轴中空圆柱试样：

$$\lambda=[q/(2\pi L\Delta\theta)]\ln(r_2/r_1) \tag{3-15-7}$$

式中 q——单位时间在长 L 的圆筒内向外辐射的热量，W；

L——圆筒的长度，m；

r_1, r_2——圆筒的内径和外径，m；

$\Delta\theta$——圆筒内外的温差，K。

用稳态法测量导热系数时产生误差的主要来源是试样边界的热损失，试样和装置之间的热流阻力，以及不能满足表面绝热条件造成的温度场的非均匀性。下面介绍几种主要的按稳态法原理设计的测试方法。

1. 无护热板法

图 3-15-2 无护热板试验装置
1—散热器；2—热源；3—试样

图 3-15-3 护热板法试验装置
1—试样；2—保护加热器；3—热源；4—散热器

这是一种最普遍采用的导热系数测定方法，也叫利斯（Lees）加热圆盘法，其装置原理图见图3-15-2。

把圆盘状试样放在电加热源的一侧，并夹在两块散热器中间。散热器用恒温浴控制在给定温度下，以一定的功率提供热源，在装置达到稳定导热状态后，用热电偶测量试样两侧的温差，然后按式（3-15-6）求出导热系数。

试样和热源要尽可能地薄，试验装置要用绝热材料（如蛭石）包围，这样可以使边缘的热损失减少到通过试样传递热量的10%以下。可以用一些标准试样，按照导热系数、试样厚度和所考察的温度范围来进行校正，从而估计热损失的大小。因此，测试精度要受到这些标准的精度的限制。进一步的改进办法是在试样的一侧或两侧采用热统计进行测量。

2. 护热板法

对于橡胶一类（包括泡沫材料）低导热系数的材料（λ为$1\sim2\times10^{-10}$W/(m·K)），由于热损失会带来很大的试验误差，所以不能用无护热板法进行测量。对这一类材料，一些国家的标准〔如BS874—73(80)，ASTM C177-76〕所采用的是所谓护热板法，试验装置原理见图3-15-3。

在这个方法中，热源由一个独立的保护加热器包围，调节保护加热器的电源功率，使热源和护热板之间无任何温差，这样由热源流出的热量垂直通过试样，大大减少了热损失，精度可达1%。可以采用各种尺寸比的保护层宽度、加热器的边长和试样的厚度。在试验过程中，保护加热器的功率应能自动调节，否则在热源和护热板之间会存在温差，这时测得的导热系数是表观值，可以改变保护加热器的功率，在不同的温度下测出导热系数λ，并按表观导热系数和护热板与热源之间的温差作图，外推到温差为零时即可求出导热系数的准确值。另外，试样表面和试验板之间的热流阻力，在测量固体材料的导热系数时是很大的。可以用传热油脂来湿润表面，减少试验误差，或用不同厚度的试样进行测量，如果表面热传递系数是常数，就可以在计算中将热流阻力消去。

图3-15-4为一种符合GB3398—80塑料导热系数试验方法所要求的护热平板法试验装置。热源在试样的一侧，外面用护加热板包围，试样的另一侧是散热器（即冷板），护加热板和冷板都用恒温水浴控制其温度，冷热板之间的温差不少于10℃，在温度达到平衡时，加热板和护热板之间的温差以及加热板的温度波动都应小于±0.1℃。试样为厚度不小于5mm的正方形或圆形平板。将经过状态调节的试样放入冷板和加热板之间，达到平衡状态后，用瓦时计测量一定时间间隔内通过试样的热量以及试样两侧的温差，由下式算出导热系数：

图 3-15-4 导热系数测定仪

1—冷板；2—试样；3—测微器；4—护热装置；5—护热板；6—加热板；7—温度计；8—护热板恒温水浴；9—冷板恒温水浴；10—电压表；11—瓦时计；12—毫伏计

$$\lambda = \frac{Qd}{A \cdot \Delta Z \cdot \Delta t} \tag{3-15-8}$$

式中 λ——导热系数，W/(m·K)；

Q——稳态时通过试样有效传热面积的热量，J；

d——试样厚度，m；

A——试样有效传热面积，m^2；

ΔZ——测量时间间隔，s；

Δt——试样冷面和热面之间的温差，K。

对于双平板法，计算导热系数时Δt和d要取两个试样温差和厚度的平均值。

影响试验结果的因素主要有以下几点。

（1）导热系数随材料的含水率增大而增大，这是由于在温度梯度下产生水分的迁移增强了材料的导热能力，所以在测试前要进行充分干燥。

（2）由于热量损失的大小取决于环境温度和试样的热阻，在热阻大即导热系数小时，不同的环境温度会造成试验结果大的偏差，如氨基泡沫塑料在21℃和5℃下测得的导热系数，其相对误差可达18%。

（3）试样厚度和宽度要有一定的比例。试样尺寸小，会由于侧面热损失大部分来自加热板，使测量值偏高，只有当试样尺寸可以按照无限大平板处理时，才能得到稳定合理

的数据。

3. 同轴圆柱法

试验装置示意图见图3-15-5。在一棒状热源外套一管形试样，再套一管形散热器，热源和散热器同轴。散热器温度由恒温浴的水或油的循环来控制，热源由一已知功率的电源供给。在达到稳定后，测量热源和散热器之间的温差，最后按式(3-15-7)求出导热系数。

图 3-15-5 同轴圆柱法试验装置

1—圆柱试样；2—热源；3—散热器；4—冷却液体进出口；5—尾部塞

这种试验装置应有大的长径比，这样可以使末端的热损失比由试样的径向传热小得多。然而，试验表明，最大的误差来源不是末端热损失，而是来自表面间的热传递阻力，所以要尽量保证试样在装置中完全贴合。这种装置的优点是产生热损失的暴露面积和热源面积之比要比热板法小得多，这样，横向热流速度可以不用保护层而得到降低。这种装置可进行熔融样品的试验，但装样和取样都是困难的。

（二）瞬变法

处于稳定状态下的试样，在外界温度突然改变时，各处的温度会随时间发生变化，这时试样中的温度分布服从导热微分方程，解方程得出的温度表达式不仅与导热系数有关，而且也包含热扩散系数a，可以选择合适的方法，从结果中消除热扩散系数，得出仅含导热系数的温度表达式，测量在瞬变过程中温度的变化，就可求得试验材料的导热系数。按这个原理设计的试验方法有热线法和热板法两种，这里着重介绍应用较广的热线法。

热线法的试验原理是，在一个无限大的试样中插入一根无限长的金属加热线，通电后试样各点开始升温，在距离线源r的地方的温度为：

$$\theta=[q_1/(4\pi\lambda)]\int_{u}^{\infty}(e^{-u}/u)\,du \qquad (3\text{-}15\text{-}9)$$

式中 u——$r^2/4at$；

q_1——单位长度上的生热速度，W/m；

a——材料的热扩散系数，m^2/s；

λ——材料的导热系数，W/(m·K)；

θ——离线源r处材料的温度，K。

在u值很小时，式中积分得出$\ln(4at/r^2)$，为一常数，如果在$\Delta\theta$的温度变化范围为a和λ不变，就得出：

$$\theta_2-\theta_1=\Delta\theta=(q_1/4\pi\lambda)\ln(t_2/t_1) \qquad (3\text{-}15\text{-}10)$$

式中 θ_1，θ_2——分别为r处，t_1和t_2时刻的温度。

由式(3-15-10)最后得出：

$$\lambda=[q_1(4\pi\Delta\theta)]\ln(t_2/t_1) \qquad (3\text{-}15\text{-}11)$$

若单位长度加热线上的电阻为R，加热电流为I，可得：

$$\lambda=[I^2R/(4\pi\Delta\theta)]\ln(t_2/t_1) \qquad (3\text{-}15\text{-}12)$$

直接测量热线产生的热量和温度随时间的变化，就可以求出导热系数λ。对有限长的加热丝，必须进行校正。按瞬变法进行导热系数测定的仪器多用于粘性液体的测量，对于固体聚

合物试样，发明了一种导热系数探测器，可以进行单点测量。图3-15-6是日本京都电子工业株式会社生产的用来测量聚合物材料导热系数的一种仪器——TC-32导热系数测定仪的方框图。试验装置由电源、加热丝和测量温度的热电偶组成的探测器、数据处理和显示器三部分组

图 3-15-6 TC-32导热系数测定仪方框图

成。把探测器夹在两块100×200×50mm的长方块试样中间，然后加砝码以保证试样和加热丝之间接触良好。接好线路，在试样温度平衡后，启动开关，接通加热丝，正式开始试验，用热电偶测得温度的变化，并可按式(3-15-2) 进行自动数据处理后直接显示出导热系数的测量值来。该仪器用已知导热系数的标准样品（硅胶）进行校正，测量范围在0.010～1.999W/(m·K) 之间。若配备恒温装置后，可在－20～200℃的温度范围内进行测量。该仪器具有操作方便，试验迅速和能直接显示结果的优点。国内已有同类仪器生产。

热板法的热源是一产生恒定热流的无限大平板，测量原理和热线法类似，此处不再详述。在BS874的附录中给出了一些导热系数测定的附加方法，其中包括瞬变法和在稳态法中采用热流计的方法，可以得到比标准方法更快的测量，ASTM C518—76就是一种适合橡胶导热系数测定的热流计法。除此之外，BS4370—73第二部分中还介绍了一种适合多孔硬质材料导热系数的测量方法。

三、热扩散系数的测定

测量热扩散系数是以导热微分方程的一般解为基础的，在初始条件假定为试样内温度均匀的情况下，可以有三种边界条件来求解：

（1）表面温度突变；

（2）表面线性升温；

（3）表面周期温度波动。

通常采用的骤冷法就是把一温度均匀的试样，突然浸到一恒温浴中，并用热电偶来监测试样中心温度的变化，在假定热扩散系数在试验温度范围内与温度无关的基础上，求出热扩散系数。1961年W·J·Parker[4]提出了按非稳态原理测定导热系数和热扩散系数的所谓闪光法（flash method），采用红宝石激光器作瞬时热源，照射厚度为 l 的平行平板试样，这时试样背面温度变化如图3-15-7所示。解热传导方程得出：

$$\frac{\Delta\theta(l,t)}{\Delta\theta_{max}}=1+\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\exp(-n^2\pi^2\lambda t/l^2) \qquad (3\text{-}15\text{-}13)$$

式中 $\Delta\theta(l,t)$——试样背面 t 时刻升高的温度；

$\Delta\theta_{max}$——试样背面达到的最大升高温度；

λ——导热系数；

l——试样厚度；

t——测量温度的时间。

图 3-15-7 试样背面温度上升

若背面温度达到最大温度θ_{max}的$\frac{1}{2}$时的时间为$t_{1/2}$，可得出热扩散系数α为：

$$\alpha = 1.37l^2/(\pi^2 \cdot t_{1/2}) \tag{3-15-14}$$

在试样的比热容c和密度ρ已知时，还可以由α求出导热系数λ：

$$\lambda = \alpha c\rho \tag{3-15-15}$$

为了得出因子$c\rho$，可同时照射一已知比热容c_r、密度ρ_r和厚度l_r的标准样品，若这时的最大升高温度为$\Delta\theta_{mr}$，因为两试样入射热量相同，可得出：

$$c\rho = (l_r \cdot \Delta\theta_{mr} \cdot c_r \cdot \rho_r)/(l \cdot \Delta\theta_m) \tag{3-15-16}$$

按闪光法测定导热系数的试验装置，国外已有不同类型的仪器出售。有一种仪器[5]用弧光灯作热源，并带有真空绝热系统，其装置的特点是测量时间短(0.001～几秒)，试样尺寸小(直径1cm左右)，测量精度高，可用于固态和液态高聚物的测量，并且可同时给出λ、α和c几个参数值。除此之外，RAPRA[6]最近提出了一种连续加热的试验程序，适用于0～250℃温度范围内固体试样和熔融试样的测量。

四、比热容的测定

比热容是单位质量的物体温度上升1℃所需的热量，即单位质量的热容量。由于恒容比热容，即一定体积条件下的比热容，实际上是不可能测量的，而且恒容比热容和恒压比热容(一定压力下测得的比热容)相差不大，所以比热容一般是在恒压条件下进行测定的。

测量比热容的方法，通常采用量热器法，把质量为m的试样在量热器内加热，然后测量所产生的温度上升ΔT。量热器是绝热的，不能和周围有任何热交换，这可以在量热器周围装上一夹套，并对其进行加热，使它的温度随量热器变化来达到绝热的目的。比热容可由式(3-15-17)求得：

$$c = Q/(\Delta T \cdot m) \tag{3-15-17}$$

式中 c——比热容，J/(kg·K)；

Q——试样温度上升ΔT时所需的热量，J；

ΔT——试样温度的升高，K；

m——试样的质量，kg。

有各种各样的量热器，它们虽然结构简单，但是为了得到高的精度，量热器的设计是很复杂的，有一种较简单的装置叫滴落式量热器（drop calorimeter），将试样在外部加热或冷却后，很快投入量热计，再测量所产生的温度变化。

除了需要高精度测量时必须采用量热器外，现在常采用一些热分析技术来测量比热容。差热分析仪（DTA）将两个试样在同样条件下同时加热，监测它们之间的温差；差示扫描量热器（DSC）是保持在相同温度下时测量向两个试样输入热量的差。这些都属于相对比较的一类测量方法，也就是试验时，把材料的热输入和温度上升与已知比热容的标准材料的结果进行比较。采用热分析技术，仅与温差有关，向周围介质的热损失是允许的。其它的热分析技术，如热重分析（TGA）和热机械分析（TMA）也可用来测量比热容。

第二节　燃烧性能测定[7～10]

橡胶和塑料一样是可燃的，所以在建筑材料、电气产品、汽车零件和输送带等应用中，对这些产品的耐燃性要求是很高的，许多国家都制定了各种测定聚合材料燃烧性能的试验方法和技术规程。聚合物的燃烧过程是复杂的，在制定这些试验方法之前，要首先弄清聚合物燃烧的过程中火灾带来的危害和制定试验方法的基本原理。

聚合物在一定温度下被加热分解，产生可燃气体，并在着火温度和存在氧气的条件下开始燃烧，然后在能充分向燃烧区供给可燃气体、氧气和热能的情况下，保持继续燃烧。显然，着火的难易程度和燃烧传播的速度是评价材料燃烧性能的两个重要参数，此外，作为间接的影响，还要考虑燃烧时的发烟、发热及毒性和腐蚀性的影响。由于聚合物材料的燃烧过程要受材料本身的物理性能参数和周围环境的各种因素的综合影响，所以各种标准试验方法只适用于产品的质量控制，如果要估计实际火灾的危险性，还必须进行类似实际火灾燃烧条件下的大规模试验[11]。燃烧性能的测试方法很多，但几乎都是为塑料建立的，专门为橡胶及产品制定燃烧性能测试方法的工作，正由ISO/TC45成立的一个工作组进行筹备。下面介绍的方法是可用于橡胶燃烧性能评定的一些国内外通行的标准方法。

一、氧指数试验

氧指数即在一定试验条件下维持试验材料在氧气和氮气混合物中燃烧所需的氧气的浓度，属于材料的着火性试验，表示材料的难燃程度。美国[13]、日本[12]、苏联[14]和我国[16]都制定了内容基本相同的塑料氧指数试验标准方法，ISO[15]也于1984年提出了和各国标准类似的方法，不仅可用于表观密度大于100kg/m³的实心或多孔材料的试验，也可用于表观密度小于100kg/m³的多孔材料以及垂直支撑的柔性试片和薄膜的试验。

氧指数试验装置如图3-13-8，垂直支撑在底座上的耐热玻璃燃烧筒，高450mm，内径75mm，氧气和氮气经调节混合后，从燃烧筒的底部导入筒内。为了使气体均匀混合，在筒的下部填装直径为3～5mm的实心玻璃球，填充高度为100mm。在试验夹持器的正下方，有一金属网，以防燃烧滴落物堵塞气路。试样为长70～150mm，宽6.5±0.5mm，厚3.0±0.5mm的矩形条，垂直安装在夹持器上，试样的顶端至少要低于燃烧筒顶部100mm。很据经验，按照空气中点燃的情况，选择一个合适的初始氧浓度，用针形阀调节好每种气体的初始流量的比，并使混合气体总的流量为4±1cm³/s。气流稳定后使其通过30秒钟，以净化燃烧筒，然后用点火器点燃试样端部，撤离火源，并开始记时。若试样燃烧超过3分钟或燃烧

距离超过50mm时，降低氧浓度，反之则增加浓度，直到两者之差小于0.5%，由这时的较大浓度值来计算氧指数：

$$OI=\frac{[O_2]}{[O_2]+[N_2]}\times 100 \quad (3\text{-}15\text{-}18)$$

式中 OI——氧指数；

$[O_2]$——氧流量，cm^3/s；

$[N_2]$——氮流量，cm^3/s。

对于试验结果分散小的材料，可以直接计算氧指数，并取三次试验的平均值做为结果，而对一些试验终点比较分散的试样，就必须采用统计学的“升-降”法布置试验和处理数据，由于目前国内转子流量计精度不高，最好采用这种统计方法才能得到可靠的结果。

图 3-15-8 氧指数试验装置示意图

1—燃烧筒；2—试样夹；3—点火器；4—金属网；5—放玻璃珠的筒；6—底座；7—三通阀；8—气体混合器；9—压力表；10—稳压阀；11—转子流量计；12—调节阀；13—燃烧着的试样

影响试验结果的主要因素有以下几方面。

（1）氧指数的测量结果与试样尺寸和气流速度有关，试样越厚时，氧指数有增大的趋势，可燃性就偏小。气流速度在3～12cm/s范围内变化时，氧指数波动程度为3～5%，所以气流速度要规定为4±1cm/s。

（2）氧指数与环境气体的压力与温度有关，例如室温和大气压下聚乙烯的氧指数为17.5，当压力降为18.6kPa（140mmHg）时，氧指数升高为21，聚乙烯变为难燃性材料。试样周围气体温度升高，氧指数下降，对于许多聚合物来说，氧指数随周围温度的变化接近线性关系，所以试验过程中要求控制试验环境温度和燃烧筒温度，特别是燃烧筒不能过热。

（3）氧指数与试样放置的方向、试样的熔融和滴落有很大的关系。试样要严格保证垂直燃烧，这样能消除材料对流加热及火焰中扰动混合，从而提高试验结果的重复性。聚合物滴落能把热量从聚合物中带走，往往容易产生氧指数偏高的假象。另外点火时间的长短，火焰的长短也对试验结果有一定的影响。

利用氧指数试验可以评定材料的阻燃等级和添加剂的阻燃效果。与其它燃烧试验相比，这种方法的优点是分辨率高，重复性好，可以定量表示材料的燃烧性能，缺点是试验结果受有无滴落物的影响较大。

二、燃烧试验

美国UL公司（Underwriters' Laboratories Inc.）1972年正式提出可以分类评价塑料的燃烧试验方法——UL94[17]，其中对缓燃性材料采用水平燃烧法，按一定的燃烧速度来决定HB等级。对自熄性材料采用垂直燃烧法，按有焰、无焰时间和滴落物来决定V-0、V-1、V-2三个级别。国内参照UL94和有关的ISO标准建立了两种塑料燃烧性能试验方法，由于橡胶一般比塑料难燃，所以目前多采用垂直燃烧法来进行橡胶燃烧性能级别的判定。

（一）水平燃烧试验

UL94HB级水平燃烧试验的试样尺寸为长127mm，宽12.7mm，最大厚度不超过12.7mm，取所考查的材料的最小厚度和3.18mm。试验前，试样要进行环境调节，在23±

2℃和50±5%的相对湿度下停放48小时，试验装置如图3-15-9，主要由一个试样夹持器和一以工业甲烷为燃气的本生灯组成。试验时，把试片水平夹在夹持器上，然后把本生灯火焰调

图 3-15-9 UL94水平燃烧试验装置

图 3-15-10 UL94垂直燃烧试验装置

为蓝色，火焰高25.4mm，灯管内径为9.53mm。用呈45°倾角的灯管火焰点燃试样的自由端，接火30秒钟后，撤除灯具，观察火焰在试片上两个相距76.2mm的标印A和B之间燃烧传播的时间，最后根据试样的厚度和火焰传播的速度来判定材料的等级，并记下是否有熔融、卷曲、结炭、滴落和滴落物是否燃烧等现象。

UL94规定了判定为94HB级材料的三项标准：

（1）厚度在3.05～12.7mm的试样燃烧速度不超过38.1mm/min；

（2）厚度小于3.05mm的试样燃烧速度不超过76.2mm/min；

（3）在火焰燃烧到第二个标印前停止燃烧。

ISO 1210—82规定了和UL94相似的塑料水平燃烧试验程序，但试验结果的处理不同，它把材料分为火焰移去后自熄、燃烧不到下一标印就自熄和燃烧到下一标印仍在燃烧三类。GB2408—80的试验程序和UL94相同，结果表示和ISO1210相似，但在三类材料标准中增加了燃烧速度的数据：

GB2408/Ⅰ：试样在火源撤离后2秒内熄灭；

GB2408/Ⅱ：火焰到达第二标线前熄灭，并注明试样燃烧长度；

GB2408/Ⅲ：火焰达到或超过第二标线，并注明燃烧速度。

（二）垂直燃烧试验

试样和试验装置与水平法基本相同，但试样厚度在UL94V-0、V-1、V-2级垂直燃烧试验中选用的是试验材料的最厚和最薄者。燃烧前把试样放在70℃烘箱中停放168小时，把火焰调节为长19mm的蓝色火焰后移至垂直悬挂试样的下方，接火10秒钟后，观察并记录着火时间，如果熄灭，立即进行第二次接火，10秒钟后使火焰离开试样，观察并记录有焰燃烧时间和无焰燃烧时间，以及试片燃烧时有无滴落物，试验架下的脱脂棉是否燃烧，从每组5个试样的结果来确定材料的耐燃等级。图3-15-10为UL94垂直燃烧试验装置，表3-15-1为UL94 V-0、V-1、V-2分级标准。

GB4609—84规定了一种和UL94V-0、V-1、V-2相同的塑料垂直燃烧试验程序和评级方法，只是试样尺寸稍有不同，试验前试样不进行70℃预处理，在进行橡胶试样试验时，厚度一般取较小值，如2mm。ISO/R1326—70规定的垂直试验方法和上述方法差别较大，其试样为0.05～1.5mm厚的片状薄膜，试验结果表示为不易点着、在标线内熄灭和完全烧掉三大类。这种薄膜试样较容易燃烧，更适合于阻燃性能好的材料的试验，但有时试样过分收缩

表 3-15-1 UL94V-0、V-1、V-2分级标准

分级标准	V-0	V-1	V-2
每个试样每次离火后有焰燃烧时间，s ≤	10	30	30
每组试样10次离火后有焰燃烧时间，s总和 ≤	50	250	250
每个试样第二次离火后有焰燃烧时间，s ≤	30	60	60
有焰燃烧或无焰燃烧蔓延到夹具	无	无	无
滴落物引起脱脂棉燃烧	无	无	有

会使结果无效。

燃烧试验和氧指数试验相比，其优点是评价等级更接近实际应用情况，模似性能好，实用性强，能反映出滴落物引起火灾的危险情况，但不能进行定量的评价。

三、发烟试验

聚合物在燃烧过程中，烟的危害是很大的，火灾中的死亡事故大多是燃烧时产生的有害气体——烟造成的。测量发烟量的方法多采用消光法，就是测定浮动物悬浮体系的光学透过率的变化。在一束光透过烟层时，光强度的变化服从拉姆伯特（Lambert）定律：

$$I=I_0\exp(-cl) \tag{3-15-19}$$

式中 I_0——入射光强度，cd；

I——透过烟层后的光强度，cd；

l——光通过的距离，m；

c——消光系数，m^{-1}。

消光系数反映材料发烟的大小，除此之外还可用光学浓度、发烟系数和发烟速度等参数来表示材料的发烟性的等级，比如：

$$D=\lg\left(\frac{I_0}{I}\right)=cl/2.303 \tag{3-15-20}$$

式中 D——光学浓度。

聚合物发烟性测定方法很多，但由于加热方式、试样尺寸、燃烧条件和方式不一样，所以各种方法的测定值之间没有确定的关系，表3-15-2是几种发烟试验的比较。

表 3-15-2 几种发烟试验方法

方法	试样尺寸	燃烧方法	空气供给	燃烧室	燃烧时间
JIS D1201	6×10×3mm	城市煤气，自燃	11.4dm³/min N_2和O_2混合气	按气流决定	—
NBS	65.09×65.09mm 厚度为制品厚度	有焰或无焰燃烧	不换气	60.96×60.96×91.44mm	20min
ASTM D2843	25.4×25.4×6.2mm	自由燃烧	不换气	300×300×790mm	4min

（一）JIS D1201试验

JIS D1201—77(83) 发烟试验是在燃烧试验装置或氧指数试验装置上装一个发烟量测量测定器来进行的，其装置图如图3-15-11。

把燃烧聚合物试样生成的烟导入一定容积的集烟箱，然后测定通过长 0.5m 的光路后的

光透过率，按有烟和无烟两种情况下光透过率的变化来确定发烟量的等级。试验结果用最大消光系数c_s表示：

图 3-15-11 JIS D1201发烟量测定仪(mm)

(a)燃烧仪：1—稳压装置；2—指示记录仪；3—光源；4—受光部件；5—测烟筒；6—机罩；7—燃烧试验装置

(b)氧指数仪：1—烟浓度记录仪；2—稳压装置；3—导管；4—锑铯光源管；5—灯；6—试样

$$c_s=\frac{1}{l}\ln(T_0/T_{min})=2.3\left(\frac{1}{l}\right)\lg(T_0/T_{min}) \qquad (3\text{-}15\text{-}21)$$

式中 c_s——最大消光系数，m^{-1}；

T_0——无烟时的透过率，%；

T_{min}——最大发烟时的最小透过率，%；

l——光路长，m。

在氧指数测定仪上装上发烟量测定器进行发烟量的测定不仅方便，而且具有气流稳定、减少烟粘器壁和温度变化小等优点，已被ISO采用（ISO3795—76汽车内部材料燃烧性能试验）。

（二）NBS发烟试验

NBS发烟试验是美国国家标准方法。将试样置于一个完全密闭的燃烧室内加热燃烧，利用消光法测定比光学浓度。试验时，对垂直夹持在燃烧室内的试样的一侧施加2.5W/cm²的辐射热能，点火试验时，用6个气体喷灯使试样燃烧。这种试验方法不用引火源，只靠热能加热，是一种无焰燃烧状态，和实际火灾的情况接近。也可以用火焰点火，这时可测量着火状态下的发烟性。

试验结果用比光学浓度D_s表示：

$$D_s=\frac{V}{Al}D=131.5\lg\left(\frac{100}{T}\right) \qquad (3\text{-}15\text{-}22)$$

式中 D_s——比光学浓度；

D——光学浓度；

V——烟箱的容积，$51.0\times10^4cm^3$；

A——试样面积，$42.39cm^2$；

l——光路长，91.44cm；

T——有烟时的光透过率，%。

D_s是无量纲的烟浓度测定值，其大小与试样厚度、材料的物理化学性能及试样加热与燃烧条件有关。

（三）ASTM D2843 试验

ASTM D2843—77规定了一种利用消光法测定塑料在燃烧和分解过程中产生的发烟速度和最大浓度的方法，试验装置见图3-15-12。

燃烧室体积为300×300×790mm，比NBS法的小，装在燃烧室内的试样用丙烷喷灯点燃，连续4分钟测定透光率。试样周围的空气流因自然对流而循环，只从燃烧室下部的开口处进入微量的空气，因而试验几乎不损耗烟。这种方法能够测定发烟速度、最大浓度以及在这种试验状态下的总发烟量，并根据发烟速度和着火状态下的发烟量把各种材料进行分类。

其它有关聚合物燃烧性能试验标准方法中还有测定塑料点着温度的方法和用于泡沫橡胶和塑料小样品小火焰的水平燃烧试验，对橡胶试验是有用的。ASTM D4205—84规定了各类橡胶产品所需要的各种美国现行燃烧性能测定方法，有一定参考价值。

图 3-15-12 ASTM D2843烟浓度测定装置
1. 试样支架 1A—不锈钢网；1B—石棉片；1C—调整旋钮；1D—冷却槽 2. 点火系统 2A—喷灯；2B—丙烷容器；2C—气体开闭阀；2D—压力调节器；2E—压力表；2F—喷灯定位旋钮3. 集烟箱 3A—门合页；3B—通风孔（四方设置）；3C—鼓风机；3D—调节器 4. 光度计 4A—显示器；4B—测定器(1～4) 5. 计时器(5A)

第三节 辐射性能测定[18]

随着原子能工业和空间技术的迅速发展，对许多橡胶产品——从人造卫星上经受长时间低强度辐照的电介质，到核反应堆中心或附近短时间高强度辐照下的垫圈材料，都提出了耐辐射性能的要求。由于高能辐射粒子和聚合物材料的相互作用，使其共价键产生电离和分子活化，最后导致化学键的交联或断裂，使聚合物材料的力学性能发生变化。经过辐照的聚合物材料的光学性能和电学性能也会改变，这都会影响聚合物产品的使用。此外，由于有些橡胶含氢量很高，是一种理想的中子慢化剂，可以作为高能辐射，特别是中子辐射的屏蔽材料，这时需要橡胶有良好的防辐射贯穿的能力。这些都说明，研究橡胶在高能辐射下的性能和测试技术是十分必要的。

一、聚合物材料辐照的一般要求

ASTM D1672—66聚合物材料在高能辐射下的照射和ASTM E1027—84聚合物材料在电离辐射下的照射，描述了在研究辐射对聚合物物理化学性能影响时，对材料进行辐照的标准程序，对辐射源的类型、能量或能量分布，试样的形状、环境温度，大气、介质和应力的影响以及辐照程序都作了规定。

（一）辐射源

上述方法所涉及的辐射源包括：γ-射线、x-射线、电子和β-射线、中子射线以及原子反应堆中各种辐射的混合。不同类型的辐射，或者是同种辐射但辐射剂量明显不同的情况下，辐照效应是明显不同的。标准中给出了各类辐射可采用的剂量率的范围，在这个范围内，总

的辐射剂量相同时，会产生大致相同的影响，见表3-15-3。除辐射剂量率外，辐射源的几何形状和能量会影响试验时试样吸收能量的均匀性，一般光子和粒子的能量必须能保证在穿过试样时，辐射强度不得减少30%。所以，在试验中必须规定辐射源的类型，包括能量和能谱，辐射剂量率，对反应堆中的中子源，还要注明中子流是热中子流、超热中子流，还是快中子流。

表 3-15-3 辐射类型和剂量率

类型	剂量率，Gy/h
γ-射线，X-射线	10^3～10^5
电子，β-射线	
放射性同位素	10^3～10^5
加速器	10^6～10^1
反应堆辐射(中子及γ-射线)	10^3～10^5

（二）辐射环境

ASTM D1672规定了五种环境条件下的辐照：

（1）室温条件的辐照；

（2）可控温度条件下的辐照；

（3）空气以外介质中的辐照；

（4）定负荷条件下的辐照；

（5）各种综合条件下的辐照。

在这些程序中，对辐照的温度、介质、应力状态等条件作了规定。在空气条件下，主要考虑氧的影响，试样的各个侧面都要和空气自由接触。若试样在容器中封装，则要注明容器是否密封。若在空气以外的介质中进行试验时，必须在报告中注明。在恒温条件下进行试验，温度的波动要小于±2℃。另外给试样加负荷的夹具和其它容器的材料必须有一定的强度，有较好的辐射透过性，并且不能产生过度的放射性。

（三）试样

只要可能，所有试样都按有关试验方法采用标准试样，但是在有些情况下，由于辐射场的几何空间的限制和剂量非均匀性而需采用非标准试样。未辐照的对比试样应和试验试样有同样的尺寸和形状。

（四）辐照程序

进行辐照前，试样要进行环境调节，若辐照在空气以外的气体中进行时，试验前还需在0.13Pa(10^{-3}mmHg) 压力的真空中停放8小时，然后用试验气体充装容器并加以密封。真空条件下的辐射，需要事先在气压低于0.13Pa的真空中停放48小时后密封。

把试样放在辐射场中照射一个总的剂量，最好把辐射束投射在试样的两侧，对于厚试样，要保证试样上任何点的最小剂量不少于最大剂量的70%，并且可用一移动射线束发射机来使整个试样均匀辐射。为了研究试样性能变化的趋势和速度，可进行两个以上水平的辐照，各水平辐照剂量的选择，要能使所考查的性能产生明显的变化，比如辐照对拉伸强度的影响，可能产生80%到20%的变化，然而密度最大变化只有2～5%。

由于被辐照试样中活性物质的积累，辐照结束后，试样可能继续发生反应，所以规定在辐射场中取出试样开始，直到试验前，要在标准试验环境下进行环境调节，至少不少于16小时，不超过32小时。由于放射性或其它原因需贮存更长的时间时，必须在报告中注明贮存的时间和条件。

辐照的测定是以试样中吸收的能量为基础的，可以采用化学剂量仪、电离室、量热计或按被照射材料物理性能的变化来进行，由试验人员根据情况选定。

二、辐照后橡胶物理性能变化的测定

聚合物辐照时产生的最明显的变化是力学性能的变化，随着辐射剂量的增加，不同的性能变化是不同的。一般来说，当交联过程占优势时，强度、模量和密度等指标增加，而这时的断裂伸长和蠕变会降低。辐照过程中，试样承受的应力，可能改变交联和断链的相对数量，从而影响材料的力学性能，比如垫圈材料的使用情况就是如此。有些聚合材料在辐照后会出现颜色的变化和出现气泡，并且由于化学成分的变化，体积电阻、介电强度、耐电弧性和介电常数也可能发生变化。

测量材料性能在辐照前后的变化是容易的，只要在规定的环境条件下，对试样进行一个总的剂量的照射后，测量其性能变化就行。而在辐照过程中进行力学强度、光学透明度或电气性能测量是困难的，这时需要应用遥测技术，还要避免部分仪器和辐射场之间的相互作用，这方面已做了不少工作，但没有任何标准方法。

测量聚合物材料辐照后性能变化的标准方法，除了ASTM曾经采用过的ASTM D2309—68橡胶核辐射后压缩永久变形的测定外，基本上完全按照通用的方法执行。在ASTM D2953—71电离辐射中使用的聚合物材料的标准分类系统中所涉及的试验方法有：塑料和绝缘材料的抗冲击性能测定；绝缘材料D-C电阻和电导的测定；橡胶拉伸性能的测定；塑料拉伸性能测定；塑料拉伸和压缩条件下长时间应力松弛和蠕变试验；橡胶压缩永久变形的试验方法。其中辐照后的力学性能的测量是基本的，表3-15-4是橡胶耐辐射的情况。

ASTM D2309描述了在压缩和剪切应力作用下进行高能辐射后橡胶试样压缩永久变形的测量方法，可以反映橡胶在长时间静负荷作用下，在高能辐射场中保持弹性的能力，特别适合垫圈材料的应用情况。辐射源和辐射程序按ASTM D1672进行，试验夹具除通用方法中所采用的定负荷和定变形两种外，还设计了一种适合小试样的夹具，可以放在常用的各种辐照设施的最小辐照空间中对压缩状态下的试样进行辐照。在定负荷试验中，压缩弹簧应进行热膨胀校正，并且在一定的辐照剂量后，要重新校正或更换。采用标准尺寸的夹具可以减少由于压缩夹具几何尺寸和试样安放带来的辐射源偏差。压缩试样的平板用高纯铝制成，因为它有较低的辐射吸收能力，热中子产生的放射性产物的寿命很短。恒温用的烘箱要能装得下压缩夹具和能在辐射场中操作。试样采用通用标准的尺寸，必要时也可采用非标准样品。每个试验采用两个试样，并另用两对或更多对试样进行对比试验，求出辐照前的试样初始高度和相同条件下未辐照试样的压缩永久变形值。

方法规定了三种试验程序，在辐射场地附近测量的定负荷和定变形压缩永久变形；在远离辐射场地测量定变形压缩永久变形。用一对对比试样求出辐照前的永久变形值，另一对对比试样和试验试样在相同环境但无辐射条件下持续相同时间。试验结果用辐射前压缩永久变形、对比试样的压缩永久变形和试样辐照后的压缩永久变形来表示。

三、核辐射透射率的测定[19]

核辐射的粒子和光子在穿过物质时与物质相互作用而损失能量。不同类型的辐射穿透材料的能力是不同的，一般用透射前后射线强度的比来表示透射率，辐射场的强度通常用剂量率来度量。对于窄束γ-射线和X-射线辐射，在通过任何物质时，强度呈指数衰减，即：

$$I=I_0e^{-\mu l} \tag{3-15-23}$$

式中 I_0——透射前的剂量率，Cy/h；

表3-15-4　辐射对橡胶性能的影响[8]

材　料	初始值	辐照后的保持率
烃类橡胶		剂量 (Gy) 10^3 10^4 10^5 10^6 10^7 10^8
天然橡胶		
拉伸强度，MPa	17.9	
断裂伸长，%	420	
硬度（邵尔A）	65	
压缩回复，%	93	
EPR		
拉伸强度，MPa	9.1	
断裂伸长，%	275	
硬度（邵尔A）	97	
丁基橡胶（GR-150）		
拉伸强度，MPa	7.6	
断裂伸长，%	525	
硬度（邵尔A）	65	
压缩回复，%	91	
丁二烯橡胶		
拉伸强度，MPa	16.4	
断裂伸长，%	525	
SBR（GRS-50）		
拉伸强度，MPa	11.7	
断裂伸长，%	270	
硬度（邵尔A）	62	
压缩回复，%	90	
含氧橡胶		
聚丙烯酸酯橡胶		
(Hycar PA-21)		
拉伸强度，MPa	13.8	
断裂伸长，%	230	
硬度（邵尔A）	62	
压缩回复，%	92	
含氮橡胶		
丁腈橡胶（Hycar OR-15）		
拉伸强度，MPa	13.1	
断裂伸长，%	250	
硬度（邵尔A）	72	
压缩回复，%	92	

续表

材　料	初始值	辐照后的保持率
T吡橡胶（Philprene VP-15-1）		剂量 (Gy) 10^3 10^4 10^5 10^6 10^7 10^8
拉伸强度，MPa	19.2	
断裂伸长，%	405	
氯丁橡胶 W		
拉伸强度，MPa	20.0	
断裂伸长，%	450	
硬度（邵尔A）	78	
压缩回复，%	62	
氟橡胶（Viton A）		
拉伸强度，MPa	12.9	
断裂伸长，%	160	
聚氨酯橡胶（Genthane）		
拉伸强度，MPa	27.9	
断裂伸长，%	500	
含硫橡胶		
加合橡胶（92%饱和度）		
拉伸强度，MPa	18.3	
断裂伸长，%	490	
海帕隆		
拉伸强度，MPa	13.7	
断裂伸长，%	350	
聚硫橡胶 ST		
拉伸强度，MPa	5.5	
断裂伸长，%	162	
硬度（邵尔A）	74	
压缩回复，%	90	
杂链橡胶		
硅橡胶（Silastic 7-170）		
拉伸强度，MPa	3.6	
断裂伸长，%	95	
硬度（邵尔A）	59	
压缩回复，%	97	

保持率 80～100%　　保持率 10～50%

保持率 50～80%　　保持率 0～10%

I ——透射后的剂量率，Cy/h；

μ——材料的线性吸收系数，cm^{-1}；

l ——材料的厚度，cm。

μ是表示材料吸收该辐射的特性系数，有时也可采用所谓半吸收厚度，即辐射强度衰减$\frac{1}{2}$时的材料厚度$l_{1/2}\left(l_{1/2}=\frac{0.693}{\mu}\right)$来表示材料的辐射吸收特性，是比较方便的。中子不带电，和物质原子核的作用过程更加复杂，一般采用有效截面，即中子与原子核发生碰撞的几率来表示材料对中子的吸收特征。由于中子能量范围比较宽，决定材料吸收能力的是快中子和材料中某元素原子核相互作用的各种截面的总和$\sigma_t(E)$，能量为E，强度为I_0的平行中子束，垂直入射到厚度为l的样品上时，透射后中子的强度为：

$$I=I_0e^{-\Sigma l} \tag{3-13-24}$$

式中 Σ——中子流和原子核作用的全截面，它等于单位体积材料中所含原子核的数目与$\sigma_t(E)$的乘积，cm^{-1}。

由此可见，透射率$T=\frac{I}{I_0}$的测定是很有用的，在一定的辐射能量或能量分布条件下，用一定厚度的试样测量透射率，就可以获得材料辐射吸收特性的定量描述。由于在相同试验条件下，某一时刻的计数率N总是与强度I成比例，所以，透射率的测定可按计数率的变化来进行。下面介绍一种快中子透射率的测定方法。

试验装置主要由中子源、试样夹和探测器三部分组成（见图3-15-13）。采用一种新型同位素中子源^{238}Pu—Be，强度为37×10^{10}Bq(10ci)，平均能量为8.0×10^{-13}J(5MeV)，中子产额1.5×10^6n/s，整个中子源放在1m见方的大蜡块中。块中子从水平准直孔道引出，用激光准直器进行准直。石蜡块中心开一垂直孔道，以便上下提动中子源。样品与探测器放在小车支架上，可上下、左右、前后调节位置，定好中子源与探测器之间的位置（1.5m），然后用多道分析仪测量反冲质子能谱来得出中子计数。测量在未放试样和放入试样后分两次进行，并且采用波形鉴别技术除去γ-射线，用加影锥的方法直接测量出本底计数，最后得出快中子透射率为：

图 3-15-13 快中子透射率测定装置

1—激光器；2—石蜡块；3—中子源；4—样品(影锥)；5—探测器

$$T=\frac{N_t-N_b}{N_0-N_b} \tag{3-15-25}$$

式中 N_0——透射前的中子计数；

N_t——透射后的中子计数；

N_b——本底计数。

N_0、N_t、N_b分别取三次测量的平均值。

γ-射线的透射率也可采用相似的方法进行。图3-15-14是一种γ-吸收试验装置，放射源为^{60}Co，能量为1.87×10^{-13}J(1.17MeV)和2.13×10^{-13}J(1.33MeV)，用铅准直器把γ-射线变成窄束，尽量减少散射辐射的影响，用G-M管进行计数，按照和式(3-15-25)类似的方法求

出γ-射线的透射率，必要时可用不同的试样厚度求出材料的γ-射线吸收曲线，并由此求出半吸收厚度来。

图 3-15-14 γ-吸收试验装置

1—铅屏敞室；2—G-M计数管；3—吸收片；4—铅准直器；5—铅室；6—升降放射源的螺杆；7—^{60}C。γ放射源

第四节 污染性能测定

橡胶常常和别的固体材料一起制作复合材料，在和这些材料的接触中，会发生相互作用和影响，其中橡胶和有机材料（如涂料、塑料和橡胶）接触时，由于热、压力和光的作用，在橡胶和有机材料接触的表面、邻近的表面和包覆橡胶的有机材料的表面，可能产生污染。另外，在有水存在的情况下，橡胶内的组分（如抗氧剂）可能渗出，也会引起和水接触的有机材料表面的污染。在很多实际使用条件下，橡胶的污染可能是有害的，比如小轿车和厨房设备中的橡胶门窗密封材料的技术条件中常常包括产生和测量污染的试验方法。较早的污染试验标准ASTM D925—83中提出了三种试验程序，BS[20]、DIN[21]、SRIS[22]和ISO[23]也相继建立了橡胶污染试验方法，并在ASTM标准的基础上增加了一种橡胶和水接触时产生抽出污染的试验程序，下面主要按照ISO方法的内容加以介绍。

一、试 验 方 法

（一）接触污染试验

接触污染是直接和橡胶接触的表面上产生的污染。

试样为长方形块，尺寸为25×12×2(±0.2)mm，可在试片上裁取，若从成品上切出，试验前要用2%的无碱肥皂水清洗。被污染材料的样品采用满足一定尺寸要求的金属或塑料板，并用供需双方商定的一种清漆(lacquer)进行喷涂，一般可用白色聚丙烯烤漆，在125℃烘箱中干燥30分钟，并在干燥后24小时到48小时内开始试验。

把试样夹在两块喷漆的金属或塑料板之间（见图3-15-15），使试样周围未覆盖的边缘不少于20mm，每两个试样之间的距离不少于40mm，在板上加负荷，使试样受压为7±1kPa，然后把受压的试样板放入70±2℃的空气循环烘箱内24$^{0}_{2}$小时，并注意不要让任何可能影响污染的挥发性物质或产生蒸气的物质进入箱内。从箱内取出试样后，将其中的一个板用含2%无碱洗涤剂的蒸馏水清洗，然后和同时试验的一个没有橡胶试样的空白试验板进行比较，观察和试样接触的部位有无污染。若不能明确判断污染时，把另一块板在无橡胶试样的情况

下，用人工光源照射一定时间后再进行判定。

图 3-15-15 接触污染试验试样(单位：mm)

1—试片；2—被污染材料试板；3—负荷〔5N(0.5kgf)〕

（二）迁移污染试验

迁移污染是在和橡胶接触区域周围表面上产生的污染，常常和接触污染同时进行。

试样和被污染材料板的尺寸及试验的操作步骤都与接触污染法相同。若只需光照射时，可省去加热的步骤，用一金属夹（或不影响试验结果的白色棉线）把试样固定在一块板上，再进行光照射，最后评价试样边缘周围板上的污染。

（三）抽出污染试验

抽出污染是和含有橡胶溶出成分的水接触时产生的污染。

试样尺寸为150×25mm的长方块，厚度为2±0.2mm，被污染材料试板和以上方法相同。试验装置如图3-15-16，把试片和试板固定在倾斜30°的台子上，将蒸馏水以每天1 L的速度滴到试片上，水沿着试片和压在喷漆的金属或塑料板上的一根棉线上流动，连续24小时后，用含2%洗涤剂的无碱蒸馏水清洗试板，然后检查污染的程度，若需要可用人工光源进行照射后清洗和判定。

（四）浸透污染试验

浸透污染又叫扩散污染，它是橡胶对粘贴在橡胶表面的一层有机材料的污染。试样的制备有两种方法。

（1）积层法　将一种供需双方商定好组分的白色或淡色无污染橡胶薄层（0.5±0.05 mm），压在未硫化橡胶片（厚度2±0.2mm）上，然后进行硫化。这种白色橡胶薄层的一种标准配方，可在ASTM D925中找到。

（2）涂膜法　把硫化好的试片浸入白色无污染的清漆中，深25mm，然后挂起来晾干，再浸入清漆，最后进行干燥直到不发粘为止。试片上清漆的厚度为0.1±0.02mm。有时可用带有淡色积层或涂膜的成品，如白色轮胎的侧壁来制备试样。

试样的最小尺寸为25×12mm，直接从按以上两种方法制备的胶片上切取。试验时将试样用人工光源进行照射，清洗后再检查污染的情况。同时要进行一个用惰性材料如铝片代替橡胶样品的空白试验。

二、辐照条件

辐照试样所选用的人工光源有两种。

氙灯：1500W，波长300～830nm，和太阳光相似，给出试样表面的辐照度为1000±200 W/m²。

图 3-15-16 抽出污染试验装置(单位：mm)
1—蒸馏水滴瓶；2—蒸馏水；3—活塞；4—试片和试板固定台；5—试片；6—滤纸；7—被污染材料试板；8—棉线；9—容器

水银灯：500W，波长280～400nm，试样表面的辐照度为1000±200W/m²。

辐照时间：氙灯(1500W)　24　48　150小时

　　水银灯　　2　　4　　8小时

试样表面温度：55±3℃。

同时辐照几个试样时，要保证每个试片有相同的辐照，被照射表面上任意点的辐射强度的偏差不得大于10%。

要指出的是，两种光源能否给出相同的结果是值得怀疑的，这一点标准中并未加以说明，另外，照射剂量和照射时试样表面的温度，在没有污染和存在严重污染的情况下都不是重要的，而在轻微污染时，类似的光剂量产生的效应才能进行比较。在两种光源中，尽管氙灯是和太阳光相似的人工光源，比较适用，但实际上由于水银灯较便宜，使用的更多。

三、污染程度的评价

(一) 定性评价

用一种惰性材料比如0.4～0.6mm厚的铝片代替试验用橡胶，并用同样的方式制备的空白试样，或用一种和试验试样相同，但不让其受到辐照的参考试样，同时进行试验，用肉眼将试验试样和空白试样（或参考试样）进行比较，来判定橡胶污染的程度。也可用一种已知

污染特性的橡胶试验板和试验试样同时进行试验后，再进行比较判定。

（二）用灰度尺评价

按ISO105—A01规定的标准和ISO105—A02规定的灰度尺指标，比较照射试样和参考试样之间的反差来评定颜色的变化，即灰度尺上的等级。

（三）用反射分光光度计评价

采用400～600nm范围内的反射分光光度计，在至少三个波长的位置（如445，555，600 nm），相对空白试样或参考试样进行测量（每次要用$BaSO_4$校正光度计）。如果R和R_0分别是试验试样和空白（或参考）试样的反射系数，那么颜色变化的量度就是$R-R_0$，负值表示变暗，正值表示变亮。

（四）污染程度分级表

表3-15-5为污染程度分级表。

表 3-15-5 污染程度的分级

定性	灰度	反射系数($R-R_0$)	定性	灰度	反射系数($R-R_0$)
无污染	5～4	0～4	中度污染	1	>10～25
轻度污染	3～2	>4～10	严重污染	<1	>25

尽管有几种污染程度的评价方法，但实际上大多仍用肉眼进行定性评价，这种方法的缺点是人为误差大。原则上讲，采用仪器评价最好，采用较简单的分光光度计就能得出满意的结果，但由于污染面积小，用简单的分光光度计来评价迁移污染、抽出污染和其它重要类型的污染是不适合的。

除了橡胶对有机材料产生污染外，橡胶在和金属接触过程产生的对金属的腐蚀也是值得注意的，特别是一些军用产品，建立了一些评价橡胶对金属腐蚀和粘着程度的方法，但这些方法都未标准化。这些方法的原理一般是将橡胶在一定负荷作用下与金属接触，在一定条件下进行老化，然后用肉眼进行评价。金属材料常用铜、铝和低碳钢。橡胶也可以不和金属接触，把橡胶和易腐蚀的锌条挂在一定温度的蒸馏水密闭容器中，几星期后把锌放在三氯化铬溶液中浸泡，除去腐蚀产物，测定锌片的质量损失，作为腐蚀程度的量度。为了保证试验结果的重复性，一定要精心制备试样，保证试样清洁不被污染。

第五节 声学性能测定

测定声波或超声波在橡胶材料中的传播性能，对研究橡胶的动态粘弹性和分子结构是很有意义的。除此之外，橡胶是一种重要的水声材料，常用作消声水池的衬里和水声设备（如声纳）的导流罩，要求橡胶材料具有良好的吸声性能和透声性能。橡胶制品的声学性能也是超声探伤技术的基础。所以研究和测量橡胶的声学性能是十分必要的。

一、声波在橡胶中的传播[24]

在无限大各向同性介质中，沿x方向的平面纵波的波动方程为：

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = L \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{3-15-26}$$

式中 u——介质中任何一点的位移；

ρ——橡胶介质的密度；

$L=K+\frac{4}{3}G$——纵波体积模量。

这里K和G分别为橡胶的体积模量和剪切模量，由于橡胶是粘弹性材料，以上模量应采用复数模量来表示。在声波传播过程中，由于滞后损失和能量吸收，声波的振幅和强度会沿传播方向衰减，解波动方程，可得出材料中任何一点的位移为：

$$u=u_0\exp\left[-\alpha x+i\omega\left(t-\frac{x}{v_l}\right)\right] \tag{3-15-27}$$

式中 u_0——最大振幅；

ω——声波角频率；

v_l——纵波速度；

α——声吸收系数。

并且有：

$$v_l=\sqrt{\left(K+\frac{4}{3}G\right)/\rho} \tag{3-15-28}$$

$$\alpha=\frac{\omega}{2v_l}\tan\delta \tag{3-15-29}$$

式中 $\tan\delta$——材料的正切损失。

同样可以得到这时横波传播速度为：

$$v_t=\sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{3-15-30}$$

声波在板状介质和细杆中传播时，也可得出类似的波速和相应模量的关系式来。显然，只要测出一定条件下的声速和吸收系数，就可以求得橡胶在声频振动下的动态弹性模量和正切损失，并用来研究橡胶的分子结构和变化。在上述条件下平面纵波基本上是体积波，这是因为橡胶的体积模量远大于切变模量。这时横波速度也是很慢的。

声波在两种密度和声速不同的介质界面传播时，会发生声波的反射和折射。当声波垂直入射时，可以证明，反声系数，即反射声强和入射声强的比为：

$$\beta=\left[\frac{\rho_2v_2-\rho_1v_1}{\rho_2v_2+\rho_1v_1}\right]^2 \tag{3-15-31}$$

式中 β——反声系数；

ρ_1v_1——第一种介质的声阻抗率，即密度和声速的乘积；

ρ_2v_2——第二种介质的声阻抗率。

吸声系数为吸收声强与入射声强的比：

$$\gamma=1-\beta=\frac{4\rho_1v_1\rho_2v_2}{(\rho_1v_1+\rho_2v_2)^2} \tag{3-15-32}$$

式中 γ——吸声系数。

可见，只有在两种介质的声阻抗率ρv相同时，声波在界面才不发生反射。橡胶的声阻抗率和水接近，而且可以用改变填料和其它组分来进行调节，所以适于用来在声路中和水匹配，这就是橡胶常用作水声材料的原因。橡胶的吸声原理不仅与材料的粘滞性有关，而且要由界面声阻是否连续过渡来决定，所以在橡胶声学性能的测定中，除了声速和吸收系数外，

还常常直接测定橡胶制品和材料的吸声系数、反声系数和透声系数。下面介绍两种测定橡胶声学性能的方法。

二、声干涉仪法[25]

把一个声换能器安放在一个平面金属反射器的对面，换能器发出的声波经反射器反射，和入射波会合形成驻波，移动反射器，用换能器就可测得振幅的周期变化，在换能器和反射器之间的距离等于试验介质中声波半个波长 $\frac{\lambda}{2}$ 的整数倍时，即把反射器每移动 $\frac{\lambda}{2}$，声波强度出现最大值，按照出现最大值的数目就可求出声速 v：

$$v=\frac{2lf}{n} \tag{3-15-33}$$

式中 l——反射器移动距离，m；

n——出现最大值的数目；

f——声频，s^{-1}。

声干涉仪广泛地应用于液体和气体声速及吸收的测定，对于面体材料，由于声路不能连续变化，使用声干涉仪是不方便的。若采用固定声路改变频率来进行测量时，由于橡胶的性能随频率的变化而产生大的差异，也不适于采用这种方法。通常橡胶的声学性能的测量采用水浸技术，也就是把橡胶试样放在装满水的干涉仪声路上，因为橡胶试样的声阻抗率和水的声阻抗率大小接近，这样可以大大减少试样和水的界面声波反射的影响，形成连续的声路。图3-15-17为声干涉仪的原理图。

图 3-15-17 声干涉仪原理图

1—声换能器；2—试样；3—金属反射器；4—导轨；5—浸水箱

把一声换能器固定在一导轨上，而反射器与一带螺旋测微器的传动台相连。放入试样前，按上述方法先测出水中的声速v_0，然后放入试样，这时原来形成的驻波将发生变化，除非橡胶的声速和水完全相同。调节反射器的位置，重新得到原来的波数，就可以从反射器的位移和水中的声速求出试样中的声速：

$$v_r=v_0d/(d+x) \tag{3-15-34}$$

式中 v_r——试样中的声速，m/s；

v_0——水中的声速，m/s；

d——试样的厚度，m；

x——反射器的位移，m。

当反射器的位移距离增加时，x 取正值，这时$v_r<v_0$，橡胶中的声速小于水中声速，反之 x 取负值，$v_r>v_0$，橡胶中的声速大于水中声速。

如果水中声能的衰减可以忽略，在换能器处总的位移为：

$$u=u_0\sin\omega t+u_0e^{-2d\alpha}\sin\omega t\left(t-\frac{2l}{v_1}\right) \tag{3-15-35}$$

式中，d 和 l 分别为试样厚度和声路的长度。移动反射器，改变声路长度，使反射波与发射波在换能器处相位相同时，这一点的位移振幅出现最大值：

$$u=u_0(1+e^{-2\alpha d})\sin\omega t \tag{3-15-36}$$

振幅：
$$A_{max}=u_0(1+e^{-2\alpha d}) \tag{3-15-37}$$
测量在声路中放入试样前后的振幅（或声压）的变化，就可以求出声吸收系数α：
$$\alpha=\frac{1}{2d}\ln\frac{A_0}{2A_{max}-A_0} \tag{3-15-38}$$
式中，A_0为放入试样前总的振幅
$$A_0=2u_0 \tag{3-15-39}$$
也可以采用几个不同厚度的试样分别进行试验来求出α。当声路衰减超过15dB时，不容易形成驻波，这时可采用两个声换能器分别进行发射和接收声波讯号，用示波器来比较输入讯号和接收讯号的相差来求得声速，并且可以直接用声路中插入试样前后讯号压力的变化来测量试样的吸收，若放入试样前后的压力为V_0和V_1，则$\alpha=\frac{1}{d}\ln\frac{V_0}{V_1}$。

采用干涉仪测量橡胶的声速和衰减时，要注意以下几点。

（1）材料必须是均匀无空隙，没有和材料半波长可比的粒子。

（2）必须让水完全浸润试样，保持良好的声接触，可以在试验前把试样长期浸入水中，或在水中加入表面活化剂。

（3）对于一些特殊材料或由于温度变化，使得试样和水不能匹配时，可改用甘油和乙烯乙二醇（高声阻）或甲醇、乙醇（低声阻），也可采用混合液体来得到所需的声阻。

（4）换能器要有足够的截面，以保证产生平面波。为了保证声波不受干扰地传播平面波，试验常在一厚壁金属波导管（声管）中进行[26,27]，由于厚壁金属管的刚性，使得器壁的振动和水声波激励的影响大大降低，管中声速接近无限大介质中的声速，结构简单，操作方便，还可在密封加压条件下进行试验。

三、声脉冲管法[28]

把一经调制后的声波脉冲讯号发出，通过试验介质后，来测量材料的声学性能，这种方法和以上采用连续波的试验相比，具有以下优点：第一，它可以排除其它脉冲及别的讯号的干扰；第二，由于不会象连续波那样使换能器和媒质加热，可以采用较大的功率，从而提高试验的精度。图3-15-18是一种采用脉冲讯号在声管中进行材料声学性能测试的装置。

声管是一根装满水的厚壁钢管，这里选用的声管内径为29.3mm，外径54mm，长1700mm，可在5～55kHz的频率范围内进行试验，并且管内声速衰减大于98%。换能器收发两用，由锆钛酸铅压电陶瓷片作成，共振频率20kHz，用密封接头的方式安装在声管的下端，和声管有良好的声学隔离。脉冲发生和调制放大部分能产生宽度为0.5～3.5秒、重复频率为30～70s^{-1}的脉冲讯号，用电子示波器观察和测量脉冲讯号的时间位移和幅值变化。

图 3-15-18 声脉冲管结构图

1—正弦讯号发生器；2—脉冲讯号发生器；3—脉冲调制放大器；4—示波器；5—声管；6—水；7—声换能器；8—试样

用声脉冲管进行材料声学性能测定时，开始在声管中不安放试样，这时由换能器发射的声波在声管中传播，并在自由水面发生全反射，可以由发射波和反射波的时间位移Δt_0和水

面到换能器的距离 l 求出水中的声速，并同时记下反射讯号的幅值a_0。

$$c_0=\frac{2l}{\Delta t_0} \tag{3-15-40}$$

式中 c_0——水中声速，m/s；

l ——水面到换能器的距离，m；

Δt_0——发射波和反射波的时间位移，s。

试样一般应根据制品的使用条件和形状制成，只要将工作面放入管口就行，一般可采用模压圆片。测量以空气为负载或以金属为负载（试样背面和金属粘着）试样的吸声系数和反声系数时，将试样浮在水面，测得反射讯号的幅值a_1，就可得出：

反声系数 $$\beta=\frac{a_1^2}{a_0^2} \tag{3-15-41}$$

吸声系数 $$\gamma=1-\beta=\frac{a_0^2-a_1^2}{a_0^2} \tag{3-15-42}$$

式中，a_0、a_1分别为安放试样前后反射讯号的幅值。同样，也可以把试样放在管的中央，测量试样背面以水为负载时的吸声系数和反声系数，并且还可以进行试样中声速和衰减的测量。声波部分透过圆片试样后，由水面反射后再次透过圆片试样，并被换能器接收，若这时讯号的幅值为a_2，与发射讯号的时间位移为Δt，就可求出试样中的声速v_t：

$$v_t=v_0/(1+v_0\Delta t/2d) \tag{3-15-43}$$

式中 v_t——试样中的声速，m/s；

v_0——水中声速，m/s；

Δt——反射讯号与发射讯号的时间位移，s；

d ——试样厚度，m。

试样的吸收系数α为：

$$\alpha=\frac{1}{2d}\ln\frac{a_2}{a_0} \tag{3-15-44}$$

式中，a_0和a_2分别为安放试样前后反射讯号的幅值。在测量衰减时，为了减少试样和水的界面反射等附加影响，可以用不同厚度的试样进行试验，这时

$$\alpha=\frac{1}{2(d_2-d_1)}\ln\frac{a_{21}}{a_{22}} \tag{3-15-45}$$

式中，a_{22}，a_{21}分别为用厚度d_2和d_1的试样测得的反射讯号的幅值。

声脉冲管法试验误差的主要来源是样品和管间缝隙的影响和管内声速的衰减。气泡和气膜的影响也很大，所以要注意使用经过煮沸去气的蒸馏水，样品要去掉表面吸附的气膜，放入试样时不要带入气泡，声管内壁要防锈、光洁和垂直。还要严格控制试验条件，比如温度和正弦讯号发生器输出讯号的波动，会对试验结果造成不良的影响，试验中要特别注意。

第六节 尺寸的测定

在用于橡胶工业和研究的物理试验中，很少有不涉及尺寸的测定的。一般的物理试验，如拉伸强度、撕裂强度，以及压缩永久变形的测定都离不开对试片尺寸的测定。在工厂，橡胶零件和模具尺寸的测量也是产品质量控制必不可少的手段。除此之外，还有许多其它试验，其本质也离不开尺寸的测定，其中有拉伸试验中伸长率的测量、橡胶密度的测量、溶胀

试验、热膨胀系数试验、表面粗糙度的测定以及配合剂在混炼胶中分散度的测定。这些内容大都在专门的章节中有介绍，这里所介绍的只是在橡胶试样和制品的一般物理试验中通用的尺寸测量方法。

橡胶试样和制品尺寸的测量可分为两大类：接触式和非接触式。对于柔软的橡胶试样，必须采用非接触法，以避免测量时橡胶产生变形。许多通用的长度计量器具可用来测量橡胶的尺寸，并可根据可测量的尺寸范围、必要的精度及是否可以接触试样来选择测量工具。也有一些专门设计用来测量橡胶尺寸的器具和方法。

一、测量橡胶试样和制品尺寸的器具

在橡胶一般物理试验中可用来测量试样和零件尺寸的器具有刻度尺、厚度计和各种移动式显微镜三种类型。前两种属于接触式量具，移动式显微镜是非接触式的尺寸测量仪器。

对于硬度较大的大尺寸试样和制品，可用直尺和卷尺进行测量，测量误差可小于1mm，若采用游标卡尺，精度可提高到0.02mm，并可减少人为误差。测量时将刻度尺或卡尺对准试样和制品，不要使样品受力而产生变形，然后沿着与试样相对表面垂直的方向读取测量值。螺旋测微器也常用于小尺寸的硬性材料尺寸的测定，比如硬质塑料哑铃状试片的厚度就可用螺旋测微器测定。对于一些非平直表面，可以用卷尺测量尺寸，有一种测量密封件内外周长的带游标的柔性尺，可紧贴在密封件的圆周上进行测量，精度可达0.05mm。

厚度计主要用于柔性橡胶平板试样和压缩永久变形的试样厚度的测量。装置由一个放置试样的平台和一个千分表组成，千分表下端装有半球形或圆盘形测量头，上面施加一定的压力。由于厚度计对柔性橡胶试片所加的压力对厚度测量影响很大，所以必须规定测量头对试样所加的压力。常用的带回程弹簧的百分表是不适用的，较好的市售厚度计应装有合适的定负荷或合适的测量头。

对柔性橡胶试样尺寸的精确测量，要采用各种移动式显微镜和投影式显微镜，保证试样在测量过程中不受任何应力。这种方法在工厂可用来测量压出口型、检查纤维长度以及“O”型圈、软管一类制品的尺寸测量，在试验室可用来进行哑铃状试样的宽度、撕裂试样割口的深度的测定，以及测定尺寸的热稳定性和体积变化。这类仪器精度可达0.001mm，测试准确，操作方便。

除了上述常用的器具外，还有一些适合于特殊制品复杂形状的测定或有特别精度要求的仪器，如测量“O”型圈内径的圆柱塞规、圆锥塞规和手动测微器等。另外，还有各种光学的、电气的和核子的测量仪器、测量热膨胀系数的仪器、各种无接触伸长计，还有测量微小尺寸变化的应变计，这些都可以说是精巧的尺寸测量工具。微型硬度计实质上是一种测量线性位移的量具，改装后可以用来进行非常精确的尺寸测量。

二、测量橡胶试样和制品尺寸的标准方法

ISO 4648—78 规定了适用于一般试验的橡胶试片和零件尺寸的测量程序和要求，对于控制和检验目的制品尺寸的测量可参照 ISO 3312—76 橡胶——实心模压和挤出制品的测量公差中的有关规定执行。

在ISO 4648中规定了五种测量程序，对于小于30mm的样品，有用于一般目的的A_1法，无接触测量的A_2法和专门用于压缩永久变形测量的A_3法，其中A_1法和A_3法中所采用的测量器具是厚度计。A_1法所规定的厚度计适于测量两个平行平面之间的厚度，也适用于仪器测量

头载荷不引起试样弯曲时，进行橡胶试样尺寸的测定。厚度计的测量头为一直径小于10mm的圆盘，测量头的压力，对硬度大于35IRHD的试样可加20±3kPa，硬度小于35IRHD的试样加10±2kPa。在方法的附录中给出了一个带砝码和一锁扣的测量装置，可使百分表弹簧的压力不压在试样上，特别适合硬度在35IRHD以下的橡胶试样的测定。百分表误差不大于1%或0.01mm。测量时圆盘形测量头应不超出试片的边缘，并取三次读数的中值为试验结果。测量压缩永久变形用的厚度计的测量头是一个半径为12.5±0.1mm的半球形接触件，在850±20mN的压力下工作，百分表刻度小于0.01mm时，压缩永久变形厚度的测量要取中心部位的读数，这是因为半球状测量头压进试样后试片呈凹形。

非接触法可采用移动式显示镜[31]（各种工具显微镜）、投影显微镜和X光摄影，测量误差小于1%或0.01mm就行，测试结果取三次测量的中值。方法中没有规定仪器的细节，国内常用的大型工具显微镜，其工作台测量范围在0～150mm之间，万能工具显微镜的工作台移动范围在0～200mm之间，投影式显微镜测量范围较小，但由于可在屏幕上投影，可以减少操作者的目视疲劳，特别适合零件断面形状和尺寸的测定。若在显微镜上装有数字显示器和自动记数装置，使用起来就更方便了。

测量大于30mm且小于100mm的尺寸的方法（B法），可以用误差不大于1%的游标卡尺测量。方法中没有规定别的仪器，但显然也可采用移动式显微镜进行测量，特别是当卡尺精度不能满足需要时，必须采用显微镜测量。由于显微镜工作台的限制，测量大尺寸试样时可用一合适的夹具来测量尺寸的变化。

测量大于100mm的橡胶试样的尺寸要采用C法，这时可用误差不大于1mm的刻度尺、卷尺和双脚量规进行测量。

后来公布的ISO/DP4648—84硫化橡胶和热塑性橡胶试验用的试片和制品尺寸的测量中，取消了专门用于压缩永久变形尺寸的测量方法，规定的方法包括：A——适合于小于30mm尺寸的测量；B——适合于30～100mm之间尺寸的测量；C——适合100mm以上尺寸的测量；D——适合所有尺寸的无接触测量。对于硬度大于35IRHD的试样，采用的厚度计所需的压力由原来的20±3kPa改为22±5kPa，方法对各种压力所需负荷的质量也作了规定。我国参照以上标准也规定了四种橡胶尺寸的测量方法[32]，不同的是，这四种方法的适用范围改变了：A法——小于50mm；B法——50～150mm；C法——150mm以上；D法——150mm以下无接触测量，根据所需测量尺寸的大小和所需的精度来选择不同的方法和量具。

此外，涉及柔性多孔材料和泡沫橡胶试片尺寸的测量方法可参照ISO R1794—71和ISO 10[illegible]所规定的方法进行。

第七节　密度的测定[29、30]

橡胶的密度是指一定温度下，单位体积内的橡胶质量，用Mg/m^3表示，橡胶的相对密度是一定体积的橡胶质量和等体积水的质量之比，是一个无量纲的参数。在工厂，密度测量是混炼胶批次之间一种简单有效的质量控制手段，也可用来计算生产一定体积的硫化胶所需生胶的质量。在许多其它物理性能的测定中，密度也是一个重要的参数，比如磨耗试验和溶胀试验中体积变化的测定，需要先测出试样的密度。在导热性能测定中，密度也是一个重要的物理量。测量物质密度的方法，一般采用天平称量试样的质量，再除以测得的试样体积而得出。为了方便，在标准方法中，直接用质量单位表示称量的结果。这种方法要涉及试样尺

寸的测量，但测得的体积达不到一定的精度，所以一般不采用直接测量尺寸的方法。密度的测量也可采用专用的设备，比如一种装有配制一定密度液体的密度柱，这种方法不需要称量，但可得到较高的精度。测量橡胶密度的方法主要有以下几种。

一、静 水 法[33~35]

采用静水法测量物质的密度是一种应用最广泛的方法，其测量原理是使用装有跨架的天平分别测量试样在空气中和水中的质量，因为试样浸入水中时，其质量小于空气中的质量，减少的量等于试样排开水的质量，按照水的密度就可以求出试样所排开水的体积，也就是试样的体积，由试样的质量和体积，就可求出试样的密度来。

称量用的天平的感量至少为0.001 g，并要有足够的容量，天平的跨架要有合适的尺寸，以便放置烧杯进行水中试样质量的测量，试样要有一定的质量，可以是任何形状，但表面要光滑或没有裂缝。称量方法如图 3-15-19，把试样用一根不溶于水也不吸水的细丝吊环挂在天平支架上，吊环的质量可以在零点校正时去掉，吊环在水中的体积不计。将试片在空气中称量，然后在新鲜的蒸馏水中称量，若试样密度小于 1Mg/m³ 时，可在天平挂钩上加一坠物，并且还要测量下坠物在水中的质量，若不加下坠物，也可用较小密度的液体代替蒸馏水。

试验结果按下式计算：

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2}\rho_0 \qquad (3\text{-}15\text{-}46)$$

式中 ρ——试验试样的密度，Mg/m³；

m_1——试样在空气中测得的质量，g；

m_2——试样在水中测得的质量，g；

ρ_0——试验温度下水的密度，通常可取 1.00Mg/m³。

使用坠子时要进行如下修正：

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 + m_3 - m_4}\rho_0 \qquad (3\text{-}13\text{-}47)$$

式中 m_3——坠子在水中测得的质量，g；

m_4——试样和坠子一起在水中测得的质量，g。

图 3-15-19 密度测量时的称量方法

1—天平盘；2—跨架；3—坠子；4—试样；5—烧杯；6—吊环；7—天平梁臂

用静水法测密度时，产生试验误差的主要来源是称量时试片上的气泡，表面张力对细丝的影响，以及在水温和室温不同时水中产生的热对流。所以在称量时，试样上不能有气泡，为此可在蒸馏水中加进微量的表面活化剂，也可在称量前用含甲醇的酒精湿润试样表面。另外，要使水的温度和天平室内空气的温度相同。

二、比 重 瓶 法

在 ISO2781—81中除了上述静水法外，还规定了一个需要把试片切成碎片来消除空气间隙（如细孔胶管）的试验程序。将试片切成尺寸小于 4×4×6mm 的光滑的碎片，装样前将

比重瓶进行清洗、干燥和称量，然后装入试样，再进行称量，接着用新鲜的蒸馏水充满装有试样的比重瓶，盖上塞子，在保证瓶子内没有空气的情况下，将比重瓶再进行称量。最后全部倒出瓶内样品，只用水充满比重瓶，并称量瓶子和水的总质量。被测样品的密度可由下式求得：

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \rho_0 \qquad (3\text{-}15\text{-}48)$$

式中 m_1——比重瓶的质量，g；

m_2——比重瓶和试样的质量，g；

m_3——比重瓶加试样和水的质量，g；

m_4——比重瓶装水后的质量。

对于精确的测量，ρ_0 应采用试验温度下水的密度，而一般情况下，ρ_0 取 1.00Mg/m³ 即可。

试验误差的主要来源是瓶内的空气泡，排除气泡需要将瓶子和内含物加热到50℃来驱除气泡，冷却后再称量，也可在真空干燥箱内抽真空来排除气泡。这种方法比静水法要麻烦，并且试样碎片载气是个难题。除 ISO 外，一些国家的标准中也规定有类似比重瓶的试验程序，国标 GB1033—70 塑料比重试验方法中规定成型塑料采用比重瓶法测定的，但是橡胶密度测定的国家标准中没有采用比重瓶法。

三、密度秤法

密度秤测量密度的原理和静水法是一致的，主要可用于胶料质量控制的快速检验，化学工业部已作为部颁标准方法发布使用[36]，图3-15-20是一种直读式密度秤的示意图。

图 3-15-20 直读式密度秤

1—底座；2—升降装置；3—烧杯；4—试样；5—[illegible]针；6—梁；7—滚动轴承；8—短臂及砝码；9—长臂及砝码；10—指针；11—水平标记；12—密度刻度

密度秤由底座、刻度盘、升降装置及测量装置等部分组成，测量部分是一根装在精密轴承上旋转的杆，在杆的一个臂上带有一根装载试样的针，而长臂的端点是密度秤的指针，刻度盘直接用密度值标度，大小在 0.9～3.0 之间。试验前，要对密度秤进行校正，然后插上试样，并调整长臂上的滑动砝码，使指针指向水平标记"A"的位置上，最后抬起托盘，使试样完全浸入蒸馏水中，指针下降，稳定地在刻度盘上指示出样品的密度值。试样可为任何形状，质量在3.5～12g的范围内，试验结果取两个样品的平均值。

四、密度柱法

以上测量橡胶密度的方法都是采用称量的方法，而在 ISO R1183-70 塑料的密度和相对密度测定方法中，采用了一种测量用的密度柱，其原理是把两种不同密度的液体装入一容器，在容器中产生从底部到顶部有一均匀密度梯度的密度柱，用一已知密度的浮子组来对密度柱进行刻度，因为浮子在密度柱内停留在与周围液体密度相等的地方。试验时，把试样放入柱内，在停留的地方平衡几分钟后，就可得

出试样密度的大小。一个密度柱可使用几个月，而且这种方法具有测量速度快、精度高，试样也很小等优点。单个的密度柱的密度变化范围不大于0.2Mg/m³，但可小于0.02Mg/m³。为了扩大测量范围，有时可采用一组密度柱进行测量。

在ISO R1183的C法中，采用了两种不同的但已知密度的液体，在已知的范围内，试样会沉入一种液体，而在另一种液体中会浮起来，这样就可以得知试样的密度范围。在苏联国家标准ГОСТ 263—73中，准备了密度在0.90～1.00Mg/m³(水和醇混合溶液)和1.02Mg/m³以上（氯化锌溶液）的一组溶液，用精度为0.01Mg/m³的浓度计把液体的密度进行校正，若试样放入一种溶液中下沉，而在另一种溶液中上浮，就可得出试样的密度范围，试验结果可取两种液体密度的平均值。

其它与橡胶密度测定有关的方法有ISO 705—74天然胶乳密度的测定、ISO 845—77泡沫橡胶和塑料表观密度的测定。

主要参考文献

〔1〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubbers", 234～244, Applied Science Publishers, LTD, London, 1979.

〔2〕 南京航空学院等编，《传热学》，6～52页，国防工业出版社，1982年。

〔3〕 Hands, D. and Horsfall, F., Rubber Chemistry and Technology, 50, 5, 480(1977).

〔4〕 Parker, W. J. et al., Journal Applied Physics, 32, 1679(1961).

〔5〕 日本成濑科学器械株式会社，迅速测定式热扩散率测定装置使用说明书。

〔6〕 Brown, R. P., "Guide to Rubber and Plastics Test Equipment", 169, 2nd Ed, RAPRA, England, 1979.

〔7〕 邢春明等，工程塑料应用，1，53(1984)。

〔8〕 日本ゴム协会编，"ゴム试验法" 414，日本ゴム协会，1980。

〔9〕 Schmitz, J. V. et al., "Testing of Polymers", Vol 2, p. 349, Interscience Publishers, New York, 1965.

〔10〕 Sweet, G. C., Rubber World, 189, 2, 128(1981).

〔11〕 Routley, A. F., Polymer Testing, 4, 1, 61(1984).

〔12〕 JIS K 7201(1976).

〔13〕 ASTM D2863—77.

〔14〕 ГОСТ 21793—76.

〔15〕 ISO 4589—84.

〔16〕 GB 2406—80.

〔17〕 ANSI/UL 94—1979.

〔18〕 Shmitz, J. V., "Testing of Polymers"Vol 2, p. 151, Interscience Publishers, New York, 1965.

〔19〕 H. 舒尔茨等，魏文波译，《实用辐射防护原理》，科学出版社，1984年。

〔20〕 BS 903 A 33—77

〔21〕 DIN 53540—84

〔22〕 SRIS 3106—83.

〔23〕 ISO 3865—83.

〔24〕 伊藤毅著，马智远译，《声工原理》，160～178页，科学出版社，1963年。

〔25〕 Navnton, W. J. S., "The Applied Science of Rubber", 563～585, Edward Arnold Publisher, LTD, London, 1961.

〔26〕 Areena, H. C., Акустический журнал, 1, 2, 110(1955).

〔27〕 Тютекин, В. В., Акустический журнал, 1, 4, 356(1955).

〔28〕 王贵一，小型声脉冲管的试制和橡胶声学性能测定，(西北橡胶研究所内部报告)，1975年。

〔29〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubber", pp. 101～110, Applied Science Publishers, LTD, London, 1979.

〔30〕 R. P. Brown, "Guide to Rubber and Plastics Test Equipment"2nd Ed., pp. 23～38, RAPRA, England, 1979.

〔31〕《工具显微镜》编写组，《工具显微镜》，机械工业出版社，1978年。
〔32〕GB 5723—85。
〔33〕ГОСТ 267—73.
〔34〕ISO 2781—81.
〔35〕GB 533—81。
〔36〕HG 4—1468—82。

第十六章　橡胶物理试验的统计方法和结果的处理

第一节　橡胶物理试验统计概述

一、意义及概况

不论做任何试验，总是能得到一系列数据，但如何理解试验结果，各种测量数字究竟意味着什么？等等问题就这样地产生了，要解决这些问题只能进行统计分析。再进一步解释就是：各种物理性能的测定数值都是要用局部观测资料的统计特性来推断事物整体的统计特性。用统计学的专门术语来讲就是衡量材料的物理性能时，常从样本的统计特性来推断总体的统计特性。如果缺乏这种统计的观点，就会提出一些数字来表面地肯定或否定许多事物，错误地进行分析比较，错误地下结论。

概率论与数理统计有很多专著[1~5]，要在橡胶物理试验中理解和运用有关的数理统计技术并不困难，尽管一般的教科书并不专门叙述橡胶试验的数理统计这一特殊的课题，而且一般专著中介绍的统计原理运用到橡胶物理试验中还有一个过程。但系统地阅读一本统计方面的专著并坚持读懂读通是必要的。在这基础上学习有关最新出版的国内外橡胶方面的数理统计及试验设计方面的标准是达到进一步理解及应用的捷径[6~9]。

二、最常用的数理统计术语

为叙述方便，也为统计术语的准确和统一，下面对橡胶试验应用中最常出现的数理统计基本术语进行介绍并作简单解释，所介绍的基本术语名称及定义主要根据国家标准GB 3358"统计学名词及符号"[10]的相应条款规定，同时也参考其它一些资料[6]，以便更好地结合橡胶物理试验运用和理解这些术语。

（1）总体population　试验值的结合。这些某种性质方面的真值是在同样条件下对具有同样真值的物质或原材料重复大量试验后得到的。

由此定义可知，一套数据可能属于许多不同的总体。而总体的选择则由所规定的条件决定，在这些条件下完成了重复多次的测量过程。例如某一试验室通过无数次的重复测量得到的总结果可作为总体；研究工作中各个试验室得到的试验结果的总和又是一种总体。

（2）样本（统计上）sample　检验一定的抽样单位或重复一个试验或一个过程后所得到的一整套测量或试验的结果。样本是取自总体的一个或多个个体，以提供关于总体的信息，并作为某种判定的基础。

例如，抽检过程是从满箱零件中抽检若干个，而统计则是从许多数据中选出若干个作为试验结果。

（3）样本或样品（物理上）❶ sample　用随机方法选定的一套物件或材料，它们代表的是一个过程、一种操作或一批材料。

（4）准确度accuracy　描述试验材料或试验现象的测量平均值与公认的参照值或标准

---

❶ 见GB6039—88。

值之间对应程度❶的概念。参照值或标准值可由理论确立；也可以参照公认的标准；参照另一个试验方法或在某些情况下对与原材料的批量可以相比的试样单元的全体用一定的试验方法求出平均结果而得到；用一定的试验方法进行大量试验得到的均值也可作为参照值或标准值。

（5）精密度precision　表达所得到的试验结果在绝对量值上的彼此一致性的试验或测量的概念。

一致性的程度通常用与标准差相反的衡量方法来说明，这就是说，高精密度对应着低标准差。由此可见高精密度可以与大的偏倚和差的准确度同时存在。

（6）偏倚bias　测量的试验结果均值与公认的参照值或标准值之差。

准确度高意味着小的偏倚或偏倚可以忽略。当偏倚存在时，增加试验次数并不能提高准确度而只是增加对偏倚程度的了解。

（7）偏差deviation　在统计的意义上，偏差是样本均值或总体均值与测量值之间的差值。当把偏差表达为该差值占测量值的分数或百分数时，称为相对偏差。

（8）方差variance　测量值与均值之差（即偏差）的平方和之均值。

（9）标准偏差（或标准差）standard deviation　方差的正平方根。它是衡量一系列值的均值的分布情况的。

（10）重复性repeatability　用相同的方法，同一试验材料，在相同的条件下获得的一系列结果之间的一致程度。相同的条件指同一操作者，同一设备，同一实验室和短暂的时间间隔。重复性是一个试验室内部进行质量管理或进行试验时，对所得到的试验结果精密度的专门衡量。重复性与所用的标准类型有关，它是一种特殊的精密度，重复性也可以用标准差来量度。重复性的程度高，则标准差小。

重复性可以包含变量的逐日变化的分量，但不包括试验人员之间差别的变化分量。重复性主要取决于每个试验方法内部固有的变异性，在特殊情况下，可以不用标准差而用一些其它统计参数来表示重复性。

（11）再现性reproducibility　用相同的方法，同一试验材料，在不同的条件下获得的单个结果之间的一致程度。不同的条件指不同的操作者，不同的设备，不同的实验室，不同或相同的时间。再现性是许多实验室之间的质量管理或许多实验室进行试验时对所得到的试验结果精密度的专门度量。再现性也与所用的标准类型有关。再现性除了变量的逐日变化部分外还有实验室之间的变化分量。

再现性与试验室间结果的比较有关，如买卖双方，质量保险，执行工业标准中评价产品指标时都牵涉到再现性问题。再现性除包括试验方法内部固有的变异性外，还包括不同的实验室在同样条件下——同类仪器，一定的环境条件，不同的试验人员——产生的变异性。

（12）变异系数coefficient of variation　作为相对精密度的量度，将一系列值的标准差除以它们的均值就得到变异系数。变异系数也常用百分数的形式表达。

（13）算术平均，均值arithmetic mean　数值的总和被其个数除。

（14）中位数median　n个数值按其代数值大小递增的顺序排列并加以编号1至n。当n为奇数时，则n个数值的中位数为其中第$\frac{n+1}{2}$个数值；当n为偶数时，则中位数位于

❶ 准确度越高，对应程度越好。

第$\frac{n}{2}$个数值与第$\left(\frac{n}{2}+1\right)$个数值之间，并不唯一确定，除非另有规定，一般可取这两个数值的算术平均。

(15) 众数mode 频率（或频数）为最大时对应的随机变量的值。

(16) 极差range 一组定量特性的观测值中最大值与最小值之差。

从上述的基本概念及术语中，可以概括以下几点。

a．从总体与样本的关系可知，数理统计的中心任务就是通过样本来了解总体，因此，怎样抽取样本，样本中应包含多少个体才能使样本的性质代表总体的性质，这些都是数理统计中的重要问题。

b．数理统计中的个体的概念不同于生产实际中的一个实物单元，数理统计的个体是实物单元的某一项数量特征。

c．数理统计中常用的特征数有二类，一类是表示数据的集中位置的，如均值、中位数、众数等；一类是表示数据的离散性质或离散程度的，如标准差、极差等。但有时这两种基本的特征数还不足以说明数据的真实面貌，需要把两种基本特征数联合在一起说明问题，这种联合两类基本特征数的复合型特征数有变异系数等。

第二节 测量值的变异性

一、变异性及其来源

橡胶物理试验是随机变量的试验，即所测的量都有变异性。作为试验工作者，必须分析并了解这些变异性的来源，而且还能指出它们变化的量值范围。只有这样，才能对结果的可靠性作出判断，同时对其显著性问题作出结论。

对变异性的来源，通常可以从两方面来分析，这就是随机的方面和系统的方面。在进行这两类误差的分析之前，先作两点说明。

（1）根据定义，试验的试样（样本）是总体的代表，如果物理试验的试样不具有代表性，那么试验结果也就没有代表性。只有确信所采取的少量样本是有代表性的前提下，才能够对试验结果作结论。

（2）前面介绍的主要术语中未提出误差(error)这个词，因为这是一个容易混淆的词。一般统计文章中，误差的意义很广，在美国标准ASTM D3040中特别提出其标准中的误差仅指错误，如试验时读错数，计算时算错等。我国标准GB3358[10]中误差只限于随机误差。本文为叙述方便，在谈到误差时就给予一般统计上的广泛含意。

1．随机误差

由于各种偶然因素的影响，在完全一样的试验条件，同一个试验人员，同一台仪器等完全相同的情况下，也会得到不完全一样的试验结果。这种试验结果的差异称为随机误差。

随机误差是由于在试验中各种有关因素的微小变化叠加而形成的。这种变化可以是切割引起的试样尺寸的变化，也可以是原材料的不均匀性、夹持器位置的微小变化等引起的。俗话说，世界上没有两个完全一样的东西，就是这个原因。由于产生随机误差的因素极多，因此这种误差一般是不可避免的。随着技术的发展，仪器及其附件精度的提高，随机误差将不断减少，但绝不可能消灭。

正因为随机误差是由多种因素的微小变化叠加而成，所以，随机变量本身一般遵从正态

分布，但也有的随机误差遵从其它分布。对服从正态分布的随机误差，其算术平均值如果为零，则意味着变量的正误差和负误差相当。

用标准差可以刻画或描述随机误差的大小。确切了解随机误差的统计性质是试验方法研究及试验结果统计分析的重要任务之一。计算及分析随机误差的方法将在第五节详细介绍。

2. 系统误差

由于某种不可忽视的原因造成的误差使试验结果总是偏大或偏小，而且明显看出它依据一定的规律变化，这种误差称为系统误差。按照产生的原因，系统误差有以下几种。

（1）仪器误差　仪器的逐渐变旧造成的磨损程度的不同对试验结果产生的系统误差是不可避免的，如橡胶耐磨性能测定中由于磨耗面的粗糙程度变化产生的误差是一个典型而特殊的例子；又如门尼粘度计、圆盘振荡式硫化仪等，由于进行了大量试验使转子和模腔花纹被磨损，二者之间的空隙增大；又如密炼机由于长期使用，转子与密炼室壁都受到磨损，它们间的空隙也不断变大，从而降低了胶料压出时应受到的剪切力。上述种种情况都是造成误差的原因。这种误差一般也是不可避免的。在实际工作中经常用把这种误差限制到一个界限数的方法来解决这种误差不断增大的问题。这个方法就是提出一个允许的最大误差，使这个误差成为仪器检修或更换零件的依据及界限。

（2）原材料误差　不同批次的原材料使试验结果总的偏高或偏低。

（3）环境误差　橡胶对环境的变化是很灵敏的，所以规定了试验室的标准温度、湿度及环境调节的时间等。但在不同的季节或气候下，使用空调设备控制的温度范围仍有差别。此外现在一般缺乏控制试验室湿度的有效手段，而某些试验如帘线试验、橡胶的磨耗试验等对环境湿度都是很敏感的，由于气候潮湿造成湿度很高的条件下测出的这些试验结果与标准湿度下得到的结果会有显著差别。

（4）操作误差　试验的许多步骤都是人工进行的，因此人为的误差也是造成系统误差的一个重要原因，如天平零点没调准，读错、看错仪表数值或由于观察刻度的方法不正确等都使读取的数值不正确。

总的来说，系统误差是应当而且也可能限制或避免的，但由于系统误差总是和随机误差混在一起，以至有时不能及时发现系统误差的出现。

方差分析[17]是区分这两种误差的有效工具，只要试验结果科学合理，运用方差分析的方法可以将系统误差和随机误差分离开，并估计出它们各自所占的比例，具体的分析方法详见本章第五节。

二、橡胶物理试验的变异性

橡胶物理试验的变异性是很大的，以最普遍应用的拉伸应力应变试验为例，从一辊混炼胶中取样制成胶片，裁切出5个哑铃形试样，得到以下结果：

16.8；15.4；16.3；17.7；17.6 (MPa)

这5个数值各不相同的原因可能如下：胶不是完全均匀的；试样裁切等制备过程中的微小差别；机器或仪器的精度有限；试验人员每次操作的微小差别等。再进一步，如果5个哑铃形试样分别是从不同的胶片上裁下来的，这就又增加了不同模型和不同次硫化时硫化条件的微小差异；如果再从不同辊的混炼胶上取样就又增加了混炼条件、操作方法及原材料变化引起的较大差异。这些变异因素还只是在同一个试验室、同一个试验人员及同一台仪器的条件下，如果试验室、试验人员及试验仪器是不同的，则变异因素显然还要增加。资料[8]指出，

在一个场所混炼、硫化及裁切的撕裂试验试样，分到不同的试验室去进行撕裂试验，其平均结果分散的范围可从104N至158N，就是说不同试验室间结果之差别大到50%。

上述类似情况表明，问题常常在于如何区别试验误差和试验结果本身的差别。在实际工作中，通过采取措施仔细控制工艺过程，校正试验机及统一测试步骤等可以减少产生误差的可能，减小变异性。但客观存在的无数不可控制的变化使变异性不可能完全消灭。试验人员的职责是要取得真正代表总体的试验数据，通过方差分析等手段了解随机误差的大概数值，试验仪器和试验人员所产生的误差的大致比例。

从这两节的讨论可知，橡胶物理试验与其它试验的目的是一样的，就是通过试验作出技术结论。所以进行试验基本上是两个过程：

（1）得到试验值或试验结果；

（2）应用这个结果作出技术结论。

只有在第（1）个过程获得并占有全部详细资料才能达到和完成第（2）个过程，而作结论的过程实际上就是对试验变异性的认识和判断。需要作出技术结论的通常是下述三类情况。

a．需要在一个试验室内部或多个试验室之间对两个或多个试验结果进行比较，以确定该试验是否在应当控制的范围内进行，即判断试验之间的变异性是否控制在预先确定的概率容许水平上。

b．在胶料配方的研究、产品开发等工作中，需要比较试验结果，以改进配方、改进产品质量。这是在技术服务和研究开发工作中的试验比较工作。

c．需要把测量得到的试验结果与其它的作为参照值的试验结果或作为参照值或标准值的技术参数进行比较，以确定原材料或产品是否符合标准规定或规范。

目前，我国的试验方法标准所规定的取值方法和取值范围广泛用来作为判断试验结果和作出技术结论的依据。但由于对试验的变异性缺乏充分的了解和认识，因此难以处理实际中常出现的矛盾和问题。

70年代以来，英国[7]和美国[6,9,14]都制订了统计方法用于橡胶试验的标准。特别是美国的材料试验协会为充分认识橡胶试验的变异性，成立了橡胶技术委员会的统计方法及统计质量控制分委员会（ASTM D11.16）。该分委会负责制订衡量试验方法精密度的标准，规定标准的试验程序等[6,9]，在ASTM D3040及ASTM D4483中指出要确定某一试验方法的精密度必须组织多个试验室同时进行试验，然后对全部试验结果进行统计分析。ASTM标准还认为多个试验室进行试验得到的结果比一个试验室进行大量次数的试验效果好得多，多个试验室（每个只需做2次）得到的统计分析结果更具有代表性。ASTM标准要求组织这样的试验应当有10个以上的试验室，如果少于6个试验室就可能得出不可靠的结论。1977年美国ASTM协会规定橡胶物理、化学试验方法都必须包括精密度的说明，1979年ASTM D11.16提出了统一的格式和表达方法。

1981年国际标准化组织橡胶与橡胶制品技术委员会（即ISO/TC45）成立了统计方法应用工作组（即WG15），研究把统计方法应用于橡胶试验的有关工作。1986年发布的ISO/TR 9272“试验方法标准的精密度测定”[21]就是这个工作组的工作成果。随之，1987年和1988年ISO/TC45组织了10余个国家，12至50个试验室对圆盘振荡硫化仪测定硫化特性的试验方法（ISO3417）及低温下硫化橡胶的恒定形变压缩永久变形试验方法（ISO815）进行了精密度试验，取得了精密度结果。

10余年橡胶试验的精密度测定工作的迅速进展说明研究橡胶试验的变异性或测定橡胶试

验的精密度是非常重要的工作[18]，引起了全世界的注意。1987年ISO/TC45在年会上通过决议明确指出ISO/TR9272所规定的重复性r及再现性R可用于解决本部分提出的三类试验比较中的一切问题。应当认识到有了这个有力的工具，就将逐步改变以前凭经验冒较大风险的比较方法，使全世界的橡胶物理及化学试验结果比较建立在科学的统计方法基础上，而且还可以节约大量的人力和物力。

三、我国橡胶物理试验标准的数据取值方法及取值范围

为便于读者的应用，本段在GB527—83的基础上列出橡胶物理试验方法的国家标准中关于试样个数、取值方法及取值范围的规定，并在可能的条件下，与对应的国际标准作了比较，对于与国际标准不同的情况，由于表3-16-1的篇幅有限无法详述，请读者查阅相应的国际标准文本。

表 3-16-1 橡胶物理试验方法标准取值规定

有关规定 / 标准代号	测试项目	试样个数或测量点数	取值方法及范围	单位	对应国际标准
GB 528 GB 6037	拉伸强度 定伸应力 扯断伸长率	不少于3个 不少于3个 不少于3个	中位数 中位数 中位数	MPa(kgf/cm²) MPa(kgf/cm²) %	同ISO 37 同ISO 37
GB 529 GB 630	撕裂强度（圆弧型） 撕裂强度（直角型）	不少于3个 不少于3个	平均值(±15%) 平均值(±15%)	N/m(kgf/cm)	不同ISO 34
GB 531	硬度（邵尔A）	不少于3点	中位数	度	不同ISO 7619
GB 532	粘合强度	不少于2个	平均值	kN/m(kgf/cm)	同ISO 36
GB 533	密度	不少于2个	平均值	Mg/m³(g/cm³)	同ISO 2781
GB 1232	门尼粘度	不少于2个	平均值（2ML）	ML_{1+4}, 100℃	不同 ISO 289
GB 1233	门尼焦烧	不少于2个	平均值(2min)	min	不同 ISO 667
GB 1681	回弹值	不少于2个试样，每个3点	3点中位数，2试样平均	%	同 ISO 4662
GB 1682	脆性温度	根据需要	2个不坏最低1个坏最高(1℃)	℃	不同 ISO R812
HG 4-841	脆性温度	4个为一组，总数不限	$T_b=T_h+\Delta T\left(\frac{S}{100}-\frac{1}{2}\right)$	℃	同 ISO R812
GB 1684	压缩变形率 永久变形率 所受压力	3个	±5% 平均值 ±10%平均值 ±5% 平均值	% % Pa (kgf/cm²)	
GB 1685	压缩应力松弛	3个	中位数	应力松弛系数k；应力松弛百分率，%	不同 ISO 3384

续表

有关规定 / 标准代号	测试项目	试样个数或测量点数	取值方法及范围	单　位	对应国际标准
GB 1686	伸张有效弹性 收缩滞后损失	3个	平均值(±15%)	%	
GB 1687	温度升高 压缩率 永久变形率	不少于3个	平均值（±5%）	℃ % %	不同 ISO4666/3
GB 1688	疲劳寿命 伸张疲劳系数	不少于5个 不少于10个	中位数	次 %	不同 ISO 6943
GB 1689 （阿克隆磨耗）	磨损体积（量） 耐磨指数	不少于2个	平均值(±10%)	cm^3 %	
GB 9867 （旋转辊筒磨耗）	磨耗量 耐磨指数	3个 6个	平均值	mm^3 %	同 ISO 4649
GB 11208 （滑动磨耗）	摩擦功 磨耗量 耐磨性 摩擦系数	3对	平均值(±10%)	J mm^3 J/mm^3 μ	
GB 1690 GB 3512 GB 7762	（拉伸强度、性能变化率扯断伸长率、硬度等）	不少于6个	中位数	%	同 ISO 1817 同 ISO 188 同 ISO 1431/1
GB 1692 GB 2439 GB 11210	绝缘电阻率 导电电阻率 导电电阻率	3个 3个 1～5点	中位数 中位数 中位数	Ω	同 ISO 1853 同 ISO 2878
GB 1693 GB 1694	工频高频（介质损耗角正切、介电常数）	不少于3个	中位数	tg δ, ε	
GB 1695	电击穿强度	不少于3个	中位数	MV/m	
GB 1696	硬质橡胶 横向折断强度	不少于3个	中位数	MPa	同 ISO 2473
GB 1697	硬质橡胶 冲击强度	不少于3个	平均值(±25%)	$J/m^2(kgf \cdot cm/m^2)$	
GB 1698	硬质橡胶 硬度	3个，每个2点	2点平均，三试样中位数	度	同 ISO 2783
GB 1699	硬质橡胶 耐热性	不少于3个	平均值(±2℃)	℃	
GB 1700	硬质橡胶 剪切强度	3个	平均值	$MPa(kgf/cm^2)$	
GB 1701	硬质橡胶 拉伸强度 扯断伸长率	3个	中位数	$Mpa(kgf/cm^2)$ %	同 ISO 2472
GB 2438	硬质橡胶 压碎强度	3个	中位数	$Mpa(kgf/cm^2)$	同 ISO 2474
GB 2942	粘合强度 橡胶与织物帘线	至少18个	平均值	N (kgf)	不同 ISO 4637
GB 3513	粘合强度 橡胶与钢丝	30个	平均值	N (kgf)	不同 ISO 5603
GB 7760	粘合强度 橡胶与金属	不少于5个	平均值	kN/m	同 ISO 813
GB 7761	粘合强度 橡胶与金属（锥形件）	不少于5个	最大值	N	同 ISO 5600

续表

有关规定 / 标准代号	测试项目	试样个数或测定点数	取值方法及范围	单位	对应国际标准
GB 11211	粘合强度 橡胶与金属(拉伸法)	不少于5个	平均值	MPa(三位有效数)	同 ISO 814
HG 4—853	粘合强度 橡胶与金属(剪切法)	不少于5个	平均值	MPa(kgf/cm²)	
HG 4—854	粘合强度 橡胶与金属(剥离法)	不少于5个	平均值	MPa(kgf/cm²)	
HG 4—1469	粘合强度 橡胶与钢丝帘线	15个	平均值	N(kgf)	同 ISO 5603
GB 3510	快速塑性	3个	中位数	0.01mm=1个塑性值	同 ISO 2007
HG 4—555	威廉氏塑性 A法	3个	中位数	0.01mm=1个塑性值	同 ISO 7323
	威廉氏塑性 B法	3个	平均值(±0.02)	mm	不同 ISO 7323
	威廉氏复原值 A法	3个	中位数	0.01mm=1个复原值	同 ISO 7323
	威廉氏复原值 B法	3个	平均值(±0.3)	mm	不同 ISO 7323
GB 3517	PRI值（塑性保持指数）	6个	中位数		同 ISO 2930
GB 5602	多次压缩生热 压缩永久变形率 压缩破裂次数	不少于3个	平均值(10%)	℃ % 次或时间	
GB 6031	国际硬度 常规型	3～5点	中位数	IRHD	同 ISO 48
GB 6032	国际硬度 微型	3～5点	中位数	IRHD	同 ISO 7619
GB 9866	国际硬度 低硬度	3～5点	中位数	IRHD	同 ISO 1818
GB 11204	国际硬度 袖珍硬度计	5点	平均值	IRHD	
GB 11207	国际硬度 高硬度	3点	中位数	IRHD	同 ISO 1400
GB 6033	赵氏硬度	3点	中位数	mm或Pa(kgf/cm²)	
	邵坡尔硬度	3点	中位数	mm	
GB 6034	压缩耐寒系数	不少于3个	平均值(±10%)		
GB 6035	拉伸耐寒系数	不少于3个	平均值(±10%)		
GB 6036	低温刚性	不少于2个	图或数（每个数分别）	扭转模量，Pa；温度，℃。	同 ISO 1432
GB 7042	动态及静态力学性能	2～3个	每个数分别列出	杨氏模量；剪切模量；MPa；蠕变，%；等	
GB 7755	透气性 恒容法	1个		m³/s·Pa	同 ISO 1399
GB 7756	透气性 恒压法	1个		m³/s·Pa	同 ISO 2782
GB 7757	压缩模量	至少3个	平均值	MPa	
GB 7758	温度回缩（TR值）	不少于3个	平均值	℃	同 ISO 2921
GB 7759	压缩永久变形	不少于3个	平均值(±15%)	%	同 ISO 815

续表

有关规定 / 标准代号	测试项目	试样个数或测试点数	取值方法及范围	单　位	对应国际标准
GB 7763	溶胀指数	2个	平均值≤3±1.0% >3±2.0%		
GB 9869	硫化特性(圆盘振荡硫化仪) 扭矩 时间	1个		N·m(kgf·cm) min	同 ISO 3417
GB 9871	拉伸应力松弛	3个	中位数	%	同 ISO 6914
GB 11205	热导率	2个	平均值	W/(m·k)	
GB 11206	龟裂时间 龟裂等级	3个	中位数 定性	min(出现时间/断裂时间)	
GB 11209	磁性能	3点	平均值(±2%)	磁通密度T 磁场强度kA/m 能密度kJ/m³	
HG 4—834	弹性模量	3个	平均值	MPa(kgf/cm²)	
HG 4—836 HG 4—837	屈挠龟裂 屈挠龟裂（割口法）	3个 3个	平均值 平均值	次数或时间 次数或时间	
HG 4—859	定伸永久变形（模数测定器法）	3	平均值	%	
HG 4—1470	胶浆粘度	2	平均值	Pa·s (cP)	

第三节　评价试验方法的基本统计观点

一、对试验方法的基本要求

上节已谈到各种物理试验的变异性问题。既然变异性是不可避免的，则很自然希望试验方法的变异性应尽量小。通常谈到所谓试验方法或仪器是可靠，实际上就是指它们的变异性大小。变异性常用两个数量指标来衡量，一个是测量值的无偏性或渐近无偏性[1][3]，本文中称为试验的准确度。一般为了保证准确度，就进行多次测量，然后算出某种平均值如算术平均、加权平均、几何平均等，用这些平均值来代表试验结果，其目的是希望这些均值尽可能地接近真值。应当指出，系统误差的存在将加大测量平均值与真值的差别。

变异性的另一个数量指标就是精密度。精密度通常用方差、标准差表示，有时，也可以用相对误差、极差等表示。选用什么样的表示方法视试验方法的需要而定。

但是不要忘记橡胶物理试验的目的是要测量材料或产品的性能，因此变异性小还不能满足试验方法的全部要求。显然，研究胶料或产品的人最关心的是试验的测量结果能否反映材料或产品的使用性能。而另一方面，许多模拟实际使用情况的模拟性试验方法的变异性一般

都比较大。因为变异性不仅决定于仪器和试验人员等，而且主要取决于试验方法本身。有些试验方法本身就较另一些方法有更大的变异性。如橡胶与钢丝、橡胶与钢丝帘线的粘合试验方法就比拉伸应力应变试验方法的变异性大；而动态的橡胶与钢丝帘线的粘合试验又比静态的粘合试验变异性大；产品的整体性能试验比制成一定规格试样的半成品试验变异性大，如轮胎胎面耐扎穿试验比半成品的耐磨、硬度等试验的变异性大。

因而，橡胶物理试验方法的准确度、精密度固然应当注意，但与使用目的的相关性也不可忽视，两者缺一不可。

二、橡胶物理试验的准确度、精密度、相关性及显著性

（一）橡胶物理试验的准确度和精密度

试验仪器、试验步骤乃至试验人员的操作都是影响试验的准确度及精密度的原因。为了保证仪器的测量准确度及精密度，需要对仪器进行定期检查及校正。机仪器校正的内容很多，如拉力试验机的测力系统、形变测量系统的校正；邵尔A型硬度计的施加压力的弹簧系统、测量压入深度的针头形状的校正；硫化平板、热空气老化箱的测温系统及控温系统的校正等等。

一般来说，试验仪器的参数校正方法及手段应当由仪器的制造厂提供，这样才能保证校正手段的准确可靠及校正方法的科学合理。例如圆盘振荡式硫化仪就由生产硫化仪的工厂提供标准砝码、标准传感装置、标准转子等工具及附件，以校正硫化仪的转矩测量系统及信息传送系统。

世界上很多国家都建立了一套严密和成熟的标准程序对橡胶物理试验室进行鉴定和认证，每个经过认证的试验室，凡认证合格的仪器都经过严格的检查和校正。据调查近10余年试验仪器的标准和相应的校正方法都发展很快[8,17]，校正的要求也越来越高。以热空气老化箱为例，最初的校正要求只是测量箱内中心点的温度，以后发展到要测量整个箱内试验区域的温度分布，除测量及控制温度外还增加了测量箱内空气置换率的项目。

因此出现这样的情况，即一些仪器或项目校正所需要的设备和人力、物力投资往往大于试验仪器本身的价值。这样就产生了校正工作所要求的完善精确与经济效益之间的矛盾。原则上是应当在明确校正目的的前提下作最有效的工作，也就是说校正水平必须与测试水平相适应。目前，我国正在建立一套完善的全国性的鉴定认证程序，主要进行以下两方面的工作，一方面使试验方法标准—校正方法—试验机仪器的制造标准形成一条关系密切、可追踪的锁链，将仪器的生产与使用、橡胶产品的检验与性能指标联系起来；另一方面制订、修订机仪器标准，如采用国际标准[20]制订专用于橡胶、塑料的拉力试验机标准，制订圆盘振荡式硫化仪标准，橡胶国际硬度计标准等，从而完善和加强锁链中的每一个环节。

本篇的许多章都介绍了有关试验方法所用仪器设备的校正方法，因此本章不必要作重复介绍。但需要提醒的一点是有时一些不准确的数据常常可能是由于最不可能的原因引起。试验人员在进行试验室的质量控制及从事试验数据的统计分析时应当采取怀疑一切的态度，而不能迷信任何情况或存在任何侥幸心理。曾有一个试验室在进行耐磨性能试验中，需要检定磨耗面的标准情况。由于仅考虑了不同批次原材料及混炼、硫化等工艺造成的试样的变异性不可忽略就一次制备了大量的硫化试样并避光保存，在长达一年的期间未对这批试样抽样检查，结果在一次偶然情况下发现磨耗试验数据明显变大，原来试样已老化。这严重影响了磨耗面检定工作的正常进行。又如某试验室曾用光学方法校正仪器中的位移传感器常数，但在

变换光学镜头时忽略了严格测定该镜头的放大倍数，只是一个偶然的机会才发现了这一错误，而放大倍数的错误就使试验结果一直相差一个常数因子。

这些例子说明，应当随时注意试验中的一切工具，看它们使用情况是否正常。如测厚计的百分表是否准确；试样的裁刀如哑铃形裁刀、撕裂试样裁刀等是否需要研磨及检定；拉力试验机的刻度盘指针有无变形；进行织物与橡胶的粘合强度测定时其应力-应变曲线上有无机器摩擦力的影响及其影响大小等；试验室的温度是否控制在23±2℃范围内等。上述例子还说明，执行那些一般规定的标准和通则是极为重要的，如GB2941—82“橡胶试样停放和试验的标准温度、湿度及时间”，GB5723—85“硫化橡胶试验用试片和制品尺寸测定的一般规定”，GB9865—88“硫化橡胶样品和试样的制备”等标准是否严格执行可能不一定马上反映到试验数据上有明显的异常，但完全可能由此产生过大的而且一时难以查找原因的变异性。因此，除了执行某一具体的方法标准外，严格遵守指导性的通用的导则或标准，对减少变异性来说，毫无疑问是重要的。

（二）物理试验方法的相关性

根据统计学术语[10]，相关性的对应英语术语是relevance，显著性的对应英语术语是significance。

对橡胶而言，各种物理试验方法的相关性是个复杂的问题，从事胶料配方研究及致力于新产品设计和开发工作的技术人员，在选用一定的试验方法作为比较有关性能的指标的依据时，最关心的就是相关性的问题。例如，选作密封材料的胶料，其最重要的性质应当是压缩应力-应变性能和蠕变性质，而最常用的拉伸应力-应变性质此时却并不是重要的。这就是说，试验方法应当与产品或材料的关键性能有相关性才能指导材料的应用及产品的设计。

每一个具体的试验方法的相关性在本篇的其它章节中已有介绍，本章仅就一些共同的问题从统计的观点作如下讨论。众所周知，不论试验室内或试验室外的试验方法都不可能与千变万化的实际使用条件完全一致。试验方法中总是要设定一些人为的条件和步骤，如果这些人为的条件改变，那么试验结果也将变化，这就可能降低该试验的相关性。例如，两种胶料的老化性能与定伸应力的关系如图3-16-1所示。由图可见，在不同的老化时间后胶料的性能截然不同，所以如果想用热空气老化试验与拉伸应力应变试验来预言这两种胶料的性能时，可以相比并预测的范围非常有限。因为试验结果的比较只有在同样的试验条件下进行才是有意义的，很多试验方法标准特别是包含几个可选用的不同条件的试验方法中，都必定会指出比较试验结果必须在相同的条件下进行，就是基于这一点。类似的例子还有很多，如高于室温的热空气老化试验，一般是标准GB3512规定的70℃、100℃的试验，其结果与常温下橡胶的实际使用性能可能相关，也可能不相关，同样，该结果也不一定能反映胶料在200℃或-20℃的耐老化情况，这就是说用热空气老化试验预测胶料的实际耐老化性能时必须注意试验条件与实际条件的距离。又如测定橡胶绝缘材料的电击穿强度所用的试验方法是GB 1695—81，其试验结果所用的单位是V/m，这个单位很容易误解为材料的击穿强度与厚度成正比。但实际上电击穿强度与厚度并没有线性关系，因此，所测试样的厚度应当采用相应的

图 3-16-1 胶料的老化时间与定伸应力的关系

产品厚度才能真正预测产品的耐电击穿性能。同样，如欲比较两种材料的耐电击穿性能，只有用同样厚度的试样的测定结果才有意义。

上述实例看上去似乎很简单，实际上却常为人们所忽视。从事胶料配方研究的技术人员也经常可能在不同的条件下作同等的比较，经常有意无意地认为所测定的性质与试验条件如试样的几何尺寸、试验时间、试验温度等无关。而实际上这种并非一致的关系却常可能造成错误的判断。例如，使用极广的哑铃形试样的拉伸应力应变性能试验，人们往往并不注意这个试验结果是用哪种尺寸的试样取得的而直接比较不同胶料、不同炭黑或不同配合剂所得到的定伸应力或拉伸强度。但大量试验证明，即使在同样类型的拉力试验机中，在同样的夹持条件及同样的拉伸速度下，哑铃形试样的中间平行部分较宽的试样其拉伸强度比同样胶料的哑铃形试样中间平行部分较窄的试样小，大量试验可知，中间平行部分为6mm的哑铃形试样所得到的拉伸强度比中间平行部分为3.2mm的试样所得结果小6～10%，甚至更多，而且减小的量与胶料、裁刀刃口等因素有关，并无明显的规律。因此，如果忽视了试样尺寸对试验结果的影响，势必在试验中引入了新的误差。

由上可知，相关性的问题同时与许多因素有关，因此一条曲线代表的试验结果比单个点的测量值代表的试验结果要有意义的多。

（三）物理试验的显著性和判别性

显著性是这样一个术语，它经常与表示数量的词连用，如显著性水平、显著性结果、显著性差等。此外，统计分析中对均值和标准差等统计量进行假设检验时也将用到显著性的概念。例如有A、B两种胶料，在同样的试验条件下各进行了10个哑铃型试样的拉伸应力-应变性能试验，其300%定伸应力如下所示：

胶料A　19.1，19.2，20.6，19.2，18.7，23.3，22.0，21.8，18.0，19.0，MPa；

胶料B　19.1，18.3，17.6，21.7，17.7，20.7，19.3，19.3，16.3，20.0，MPa。

通过计算得到胶料A的300%定伸应力均值是$\overline{A}=20.09$MPa，胶料B的均值$\overline{B}=19.04$MPa。由于胶料B是新开发的比胶料A成本低的原材料，所以必须作出判断，胶料A与胶料B差别是否显著，胶料B是否比胶料A的强度低或上述结果只是试验允许误差范围内的偶然差别，并不说明任何问题。统计上判断这类问题用的是假设检验的方法。

首先假设胶料A与胶料B的强度没有差别，即它们的300%定伸应力是相同的，这个假设就是原假设。然后再考虑一个与原假设相反的对立假设，本题目的对立假设就是认为胶料A与胶料B的300%定伸应力不相同。从统计理论可知，如果原假设成立，那么$\overline{A}$与$\overline{B}$的绝对差值就不应很大，反之，如果$|\overline{A}-\overline{B}|$很大，则应当拒绝原假设。下一步就成为寻找临界值的问题了，即设法找到一个临界值a，用a判断原假设是否成立。如果$|\overline{A}-\overline{B}|>a$，就拒绝原假设；如果$|\overline{A}-\overline{B}|\leqslant a$，就不拒绝原假设。在数理统计上$|\overline{A}-\overline{B}|>a$称为原假设的否定域。$a$的值是按照一定的原则求出的，$a$不能太大也不能太小，否则都易作出错误的判新。数理统计上用概率论的方法求a，就是说当原假设成立时，概率$P(|\overline{A}-\overline{B}|>a)$是个很小的数$\alpha$。在橡胶物理试验中一般取$P=0.05=\alpha$。根据小概率事件在一次观察中实际不可能发生的原理，则如果发生$|\overline{A}-\overline{B}|>a$的事件，就完全有理由拒绝原假设；反之，如果$|\overline{A}-\overline{B}|\leqslant a$，那就是说两种胶料的均值之差没有落入否定域，这时就没有理由认为两种胶料有显著差别，即可以作出结论，B胶料强度性能不低于A胶料。

关于a值的具体设定问题将在本章第五节（三）中作具体介绍，而上述的α值就被命名为显著性水平，在GB 3358中α值的定义是“当原假设正确时，而被拒绝的概率的最大值”。

同样，在GB 3358中对一定的显著性水平下显著性结果的定义是“导致拒绝原假设的检验结果”。如果假设未被拒绝，则认为检验结果不显著。

在第五节的“（三）、1”中将用假设检验的方法判断为胶料A与胶料B无显著性差别。可以看出，实际工作中这种假设检验的方法有着广泛的用途。它不仅可以判别不同均值之间的差别是否显著，而且可以判别不同试验方法间标准差是否相同，精密度是否一样。进一步还可以利用显著性判断的统计试验方法研究两个变量之间是否相关。例如研究大气老化与热空气老化之间的关系，研究硬度（邵尔A）与杨氏模量之间的关系等。

对变异性小、精密度高的试验方法，其均值相差10%就可以判断为差别显著；但对变异性大，精密度低的试验方法，其结果相差几倍也不能判断为差别显著。例如材料绝缘电阻率的测定中，一种材料的绝缘电阻率均值可能是另一种材料的几倍，但不能得出差别显著的结论。

由显著性判断法可知，有的试验方法在较小的差别时就可以证明其显著性，因此该试验方法的判别力比较强，或认为这个方法比较灵敏。显然，一个试验方法的判别力是材料之间的真正差别是否容易衡量的能力。两种试验仪器在精密度相同的条件下，能使所试的两种材料之间显示较大的相对差别的仪器，其判别力比较强。所以在其它方面相近的条件下应当选用判别力较强的仪器作为标准仪器。

第四节　采样及试验室的质量控制

一、采　　样

（一）概念简介

前面已谈到，试验的有效性与采样方法关系很大。科学的采样方法是以数理统计学为理论基础的。国际标准化组织和各国都规定了许多抽样检验的标准。随着科学技术的发展，电子计算机的应用，抽样检验的理论和方法还在不断发展。

在橡胶物理试验中，采样包括采样方法和采样数量两个方面，当某些物理试验项目用于连续生产的质量控制工作时，还要增加连续采样的计划及连续评价试验结果的方法。

抽样检验的实质就是要选择少量的样品来代表大量的总体。所以，首先要注意的就是所抽的样品能否代表所研究的总体。例如所硫化的胶片应当是该辊胶料的代表，每辊胶料又应当是这套配方的代表。如果胶料还有压延效应的影响，则试样在胶片上的方向及随机采样的要求也是必须注意的。

（二）抽样检验的方法

各种不同的材料，为保证样品的代表性，采样方法是不同的。如粉末材料采样时，由于粒子有粗有细，粗粒易于析出，所以必须用合适的工具从口袋、桶或其它容器中直接采样。松散的材料的采样方法应当是无规的，而且采样顺序不得有偏重，例如在采样时间上能与倒班时间的变化或其它外界变化一致起来。胶料的采样应当如前所述，即每辊胶采一个样品，但在实际生产上作不到这点，因为流水线上的每辊胶料都是很快就进入密炼机的，从密炼机中出来的实际上已是几辊混合的胶料。所以采样也是混合胶料的样品。

许多标准对采样方法都结合相应产品的需要作了具体规定，如生胶原材料的采样方法，炭黑的采样方法，轮胎、胶带、胶管、胶鞋等橡胶产品的采样方法等。在产品标准中，采样及抽检方法是很重要的一部分内容。

抽样检验有多种形式，有的是计件的，即将产品划成几个等级或简单分为合格品或不合格品；有的是计量的，用数量来表示产品的质量。不论哪种抽样检验总是包含着一定的风险，也就是说有可能把合格的或质量好的产品判为不合格；也有可能把不合格的、质量差的产品判为合格。在统计上这两类情况叫作以真为假的第一类错误及以假为真的第二类错误。在抽检之前就应当将这两类错误定在双方都可以接受的范围，即卖方和买方，生产方和顾客都承担相近的风险。如果按规定的方法抽检，应当判为不合格品或质量不符合要求，就不应当继续采样抽检，直至合格为止，这实际上是把全部风险都推给了用户，是不合理的。

目前广泛使用的工业产品百分比抽样的方法存在着较大的缺点，应当改进。这是因为对产量不同的企业按同样的百分比抽取样品，又按同样的比例作为判断的标准，而判断风险的概率却是不同的。例如标准规定做轮胎耐久性试验的批量抽检方案是每6000条抽1条。对月产10000条轮胎的工厂，每月需抽检2条轮胎；而对月产100000条轮胎的工厂，每月要抽检17条轮胎。按标准规定该项目抽检如果不合格，就判这批轮胎不合格。显然17条轮胎中包含不合格品的可能性比2条轮胎中包含的可能性要大。定量计算这两种情况下的接收概率是：

每6000条轮胎抽取1条的概率P为

$$P=\frac{1}{6000}=0.017\%$$

抽检2条的接收概率$L_1(P)$为

$$L_1(P)=(1-0.017\%)^2=99.97\%$$

抽检17条的接收概率$L_2(P)$为

$$L_2(P)=(1-0.017\%)^{17}=99.72\%$$

计算结果表明$L_1(P)>L_2(P)$。如果把抽检量扩大10倍，$P'=0.17\%$，则

$$L_1(P')=97.14\%$$

$$L_2(P')=74.88\%$$

大厂的接收概率比小厂少了近三分之一。

鉴于百分比抽样的不完善性，只发展了双百分比抽样法[11]等，但对连续生产来说，采用国际标准GB 3951—81制订的GB 2828—87“逐批检查计数抽样程序及抽样表（适用于连续批的检查）”是目前最科学合理的抽样方法，它不依赖受检产品批量的大小，而以同样的概率水平作出判断。GB 2828不仅用于检验产品的最终质量，而且可以检查生产过程的稳定性状况。

（三）采样数量的研究

橡胶物理试验标准方法所规定的试样数量各不相同，试样个数从1个到30个，情况多种多样详见表3-16-1。试样数量的多少主要取决于两个因素。一是变异性的大小，变异性大，需要重复试验的数量就多；二是经济方面的考虑，方法耗费时间长，仪器比较昂贵，试验次数就受到限制。如用圆盘振荡式硫化仪进行的橡胶硫化特性测定的试验方法，每次只做一个试样就要1个多小时，同时该试验变异性也较小，所以试样数目就是1个。

一般情况下仅做一个试样难以取值，但如果每次都要做大量试验是不可能的，而且过多地重复试验不但不能提高精密度还可能引入新的误差因素。因此一般情况下多以5个试样量为最佳数，5个试验值就可以对变异性作统计评价。试样数目最好是奇数，需要对试验值取中位数作为试验结果时，奇数的试样量也比较方便。决定试样数量的方法很少见到严格的理

论分析与说明，正规的统计著作也少有这方面的论述。关于橡胶物理试验抽样数量的计算主要有以下几种。

1. 总体服从正态分布类型的情况

由于自然界的大量现象大致遵从正态分布的规律，而且理论上已证明若随机变量是由数量众多的互相独立的随机因素叠加而成，这些随机因素的每一个影响又都非常微弱，则这个随机变量通常显示出正态分布。因此，在进行大量试验后，获得了代表总体的样品的均值 X 及标准差 σ 的条件下，可以从式（3-16-1）计算试样数目

$$n \geqslant \left(\frac{u\sigma}{\Delta}\right)^2 \tag{3-16-1}$$

式中 n——试验的数据数或试样数；

u——标准化正态随机变量，见表3-16-2；

σ——标准差；

Δ——由临界值直接或间接计算出的一个给定值。其意义是：在某一规定的概率水平下，试样均值与真值之差必须小于Δ。

式（3-16-1）适用于生产稳定、配方较单一的工厂。只须进行一次大批量的试验，取得了 σ 和$\overline{X}$后就可以用式（3-16-1）决定在质量控制中对每天每批胶料抽样检验所需要的试样数量。

在研制新材料、研究新工艺的情况下，由于试验配方品种多、变化大，每一种新胶料的性能是未知的，均值$\overline{X}$要用估计的均值$\overline{X}_n$代替，标准差 σ 要用估计值 S 代替。这时如果总体服从正态分布，分布参数 t 与Δ、S及试样数量 n 服从式（3-16-2）：

$$t_{n-1} = \sqrt{n} \cdot \frac{\Delta}{S} \tag{3-16-2}$$

式中 n——试验的数据数或试样数；

t_{n-1}——t 分布参数；

S——标准差估计量；

Δ——意义同式（3-16-1）。

式（3-16-2）表明样品的S服从（$n-1$）个自由度的 t 分布。t 值由查 t 分布表（见表3-16-3）得到。为求得比较可靠的试样数量，至少应当进行30个试样（或30次）以上的试验，因为当 $n \geqslant 30$时，t 值与 u 值接近，这时可以近似认为 t 等于 2。为计算方便常把式(3-16-2)中的Δ 就用均值$\overline{X}$的一定百分范围（$\overline{X} \cdot a\%$）来描述，并将式（3-16-2）变换如下：

$$n \geqslant \left(\frac{t \cdot c}{a}\right)^2 \tag{3-16-3}$$

式中 n——试验的数据数或试样数；

t——t 分布参数；

c——变异系数$\left(c = \frac{S}{\overline{X}} \times 100\right)$，%；

a——均值变化范围。

在橡胶物理试验中，应用式（3-16-3）时要注意该式隐含一个假定即不同的胶料变异系数相同或相近，它们的差别只是均值不同。因此，不宜用一、两种胶料就确定 c，应对不同水平的$\overline{X}$求出平均变异系数作为式（3-16-3）中的 c 值。

表 3-16-2 正态分布表[23,152]

单侧				双侧		单侧				双侧	
U	$F(U)$	U	$F(U)$	U	$G(U)$	U	$F(U)$	U	$F(U)$	U	$G(U)$
−2.6	0.005	0.1	0.540	0.0	0.000	−1.2	0.115	1.5	0.933	1.4	0.838
−2.5	0.006	0.2	0.579	0.1	0.080	−1.1	0.136	1.6	0.945	1.5	0.866
−2.4	0.008	0.3	0.618	0.2	0.158	−1.0	0.159	1.7	0.955	1.6	0.890
−2.3	0.011	0.4	0.655	0.3	0.236	−0.9	0.184	1.8	0.964	1.7	0.910
−2.2	0.014	0.5	0.692	0.4	0.310	−0.8	0.212	1.9	0.971	1.8	0.928
−2.1	0.018	0.6	0.726	0.5	0.384	−0.7	0.242	2.0	0.977	1.9	0.942
−2.0	0.023	0.7	0.758	0.6	0.452	−0.6	0.274	2.1	0.982	2.0	0.954
−1.9	0.029	0.8	0.788	0.7	0.516	−0.5	0.308	2.2	0.986	2.1	0.964
−1.8	0.036	0.9	0.816	0.8	0.576	−0.4	0.345	2.3	0.989	2.2	0.972
−1.7	0.045	1.0	0.841	0.9	0.632	−0.3	0.382	2.4	0.992	2.3	0.978
−1.6	0.056	1.1	0.864	1.0	0.682	−0.2	0.421	2.5	0.994	2.4	0.984
−1.5	0.067	1.2	0.885	1.1	0.728	−0.1	0.460	2.6	0.995	2.5	0.988
−1.4	0.081	1.3	0.903	1.2	0.770	−0.0	0.500	3.1	0.999	2.6	0.990
−1.3	0.097	1.4	0.919	1.3	0.806						

表 3-16-3 学生式 t 分布[152]

单侧试验			双侧试验			单侧试验			双侧试验		
ν	1%	5%	ν	1%	5%	ν	1%	5%	ν	1%	5%
1	31.8	6.31	1	63.7	12.7	18	2.55	1.73	18	2.88	2.10
2	6.96	2.92	2	9.92	4.30	19	2.54	1.73	19	2.86	2.09
3	4.54	2.35	3	5.84	3.18	20	2.53	1.72	20	2.85	2.09
4	3.75	2.13	4	4.60	2.78	21	2.52	1.72	21	2.83	2.08
5	3.36	2.01	5	4.03	2.57	22	2.51	1.72	22	2.82	2.07
6	3.14	1.94	6	3.71	2.45	23	2.50	1.71	23	2.81	2.07
7	3.00	1.89	7	3.50	2.36	24	2.49	1.71	24	2.80	2.06
8	2.90	1.86	8	3.36	2.31	25	2.48	1.71	25	2.79	2.06
9	2.82	1.83	9	3.25	2.26	26	2.48	1.71	26	2.78	2.06
10	2.76	1.81	10	3.17	2.23	27	2.47	1.70	27	2.77	2.05
11	2.72	1.80	11	3.11	2.20	28	2.47	1.70	28	2.76	2.05
12	2.68	1.78	12	3.05	2.18	29	2.46	1.70	29	2.76	2.05
13	2.65	1.77	13	3.01	2.16	30	2.46	1.70	30	2.75	2.04
14	2.62	1.76	14	2.98	2.14	40	2.42	1.68	40	2.70	2.02
15	2.60	1.75	15	2.95	2.13	60	2.39	1.67	60	2.66	2.00
16	2.58	1.75	16	2.92	2.12	120	2.36	1.66	120	2.62	1.98
17	2.57	1.74	17	2.90	2.11	∞	2.33	1.64	∞	2.58	1.96

2. 总体分布类型不知道或不是正态分布类型

这种情况在模似试验中常会发现。许多橡胶制品也是连续分布的随机变量，因此可以规定一个置信水平，一般为 $(1-\alpha)=95\%$，假定总体的值落在样本为 n 的最大值与最小值之间的比例至少为 P，则 α、P 与 n 之间的关系式是式（3-16-4）：

$$np^{n-1}-(n-1)p^n=\alpha \tag{3-16-4}$$

根据式（3-16-4），确定了 P 及 α 值以后就可以计算得到 n 或查表求出 n。当 $(1-\alpha)$

$=0.95$，$P=0.90$时，计算得到或表上求出的 $n=46$。例如有一种轮胎胎面的抗刺扎试验，按上述概率水平进行了46次试验后，对这46个扎穿力（单位N）的数据可以以95%的概率断定这种胶料的胎面的90%其扎穿力应在46个数据的最大值与最小值之间。

8。其它

估计试样数量或试验次数的方法很多[11]，根据橡胶物理试验测量值连续变化的特点，用统计抽样的方法在样品有限的条件下，经过科学的统计分析是可以得到较可靠的结论的。

二、试验室的质量管理

（一）试验室质量管理的意义

在生产上橡胶物理试验方法的主要用途之一就是用于质量控制。各种橡胶制品的许多质量指标都是用不同的物理试验方法测定的。如表示胶料强度性能的有拉伸强度、撕裂强度等；表示胶料耐液体性能的耐液体试验方法GB1890—82，该方法把拉伸强度、撕裂、硬度等性能指标在酸、碱、油等液体浸泡后其值的变化用“性能变化率”的方法表示（详见本篇第九章），类似上述的几十项试验项目及其测定值在生产上的质量管理工作中起着非常重要的作用。因此准确地测定这些试验值，及时提供确实可靠的信息是企业试验室的主要任务。要做到这点，必须对试验室进行系统的、科学的管理。进行这种管理应当依据一套国内或国际的有关标准。

（二）有关试验室质量管理的国内外标准

国际标准ISO5725是试验室内标准试验方法重复性和再现性测定的通用标准，该标准1986年刚刚修订代替了1981年的原标准。国家标准GB4471—84参照了ISO5725—81并具体应用到化工产品的试验方法中。而ISO/TR9272—86[2]又依据ISO5725，应用于橡胶的试验方法。美国的ASTM D3040[6]、ASTM D4483[9]与ISO/TR 9272是相近的标准。本章在此着重介绍ISO/TR 9272的主要内容。

（三）橡胶试验的精密度标准ISO/TR9272简介

ISO/TR9272规定了两种试验室精密度，这就是重复性和再现性的概念。重复性是指一定条件下，同一个试验室得到相近试验结果的能力；再现性系指一定条件下，不同试验室得到相近结果的能力。显然，如果试验结果非常一致，则该试验室或试验室之间存在着好的重复性或再现性。

标准强调重复性和再现性都是在现有的或典型的试验室条件下确定的。如果是在非常规条件下或用的是非常均匀的原材料或这两种情况同时都存在，即仪器设备人员条件是特殊的，原材料也是特选的，那么就可能得到过分高的精密度，看上去似乎结果很好，但由于它不反映实际情况引起的只是盲目的乐观。

进行精密度试验时，ISO/TR9272规定了以典型的应力-应变试验为例的四种程序，这四种程序详见图3-16-2至图3-16-6。其中图3-16-2及图3-16-3为两类重复性的程序，图3-16-4及图3-16-5是再现性的两类程序。各类程序中的长时期及短时期所包含的时间的量的变化可以从几分种到几个月，因此，将几分钟到几天这种时间范围规定为“短时期”，几星期到几个月规定为“长时期”。图中符号含意规定如下：

S_r＝试验室内的标准差；

S_R＝试验室间的总标准差；

W＝极差（最大值－最小值）；

$\overline{X}_{repk}$＝在特定试验室中，k次重复试验得到的试验结果的均值或中位数；

$\overline{X}_{repi}$＝在几个试验室之间，i次重复试验得到的试验结果均值或中位数；

$\overline{\overline{X}}$＝几个（$\overline{X}$）的总平均；

TS_m＝仅能产生一个测定值的第m个（或只有一个）试样或试验部分；

r＝重复性（以试验测量单元计算）；

R＝再现性（以试验测量单元计算）；

（r）＝重复性（以平均试验结果的百分数计算）；

（R）＝再现性（以平均试验结果的百分数计算）；

f＝为得到r_{AD}而使极差（W）成倍增加的增殖因子；

下标符号

ST＝短时期（对特定标准必须具体确定时间间隔）；

LT＝长时期（对特定标准必须具体确定时间间隔）；

SV＝由一个试样产生的单一值（可以是一个，也可以是多个）；

AD＝允许差，即平均值的允许范围。

图3-16-2是1型重复性，主要适用于测量同类不同台仪器之间的变异性。图3-16-3是2型重复性，适用于测量试验过程的多个阶段或总的操作中的变异性。图3-16-4是1型再现性，适用于测量各试验室的同类不同台仪器之间或试验操作间的变异性。图3-16-5是各试验室间总的试验步骤和整个试验操作过程中的变异性的测量程序。

图 3-16-2　1型重复性流程图

图 3-16-3　2 型重复性流程图

图 3-16-4　1 型再现性流程图

图 3-16-5　2型再现性流程图

根据需要来选用上述一种程序进行有关精密度的测定。组织精密度试验是一项技术性很强的工作，ISO/TR 9272提出“应当由主席、统计学家和试验专家组成工作组，主席的任务是保证上述程序的一切要求都能准确无误地传达到参加试验的每个试验室，而且每个试验室的负责人必须专门选定”。ISO/TR9272对试验室数目的要求已在第二节谈到，这里不仅要注意数量问题，即10个以上为宜；而且应注意选取具备一定资格的试验室是很重要的，不要以为从现有的试验室中随便选几个就可以了，只有合格试验室的共同合作才能得到有意义的精密度估计。

至于选用试验原材料的问题一般要兼顾所测数据范围，试验费用等各方面，有时对精密度的要求还应考虑商业上或法律上的需要[8,12]。一般至少应选用三种原材料才能包含试验值较全面的范围。在可能的条件下能选用5种或更多的原材料更好。

ISO/TR9272还提出精密度试验的许多具体问题及解决方法。如试验前应对操作人员进行考查，了解他们对标准试验方法及操作要求是否足够清楚。在精密度试验中得到的试验结果要求比常规情况多取一位有效数字以防计算时失去应取的值。为便于管理和统计，ISO/TR 9272规定了统一的原始数据格式见表3-16-4及精密度参数表格式见表3-16-5。

最后，应当说明的是ISO/TR 9272与一般的精密度标准不同，它比ISO 5725增加了一个特殊概念，这就是允许差（acceptance differences）的概念。允许差又可称为检查限（checking limits），在快速的重复性的试验操作中，能够用允许差判断一套试验测定值的线外值。如某一套拉伸强度的试验(不论是哑铃形试样还是环形试样)得到一套测定值，有允许差就可求出允许差值（acceptance difference values），并由允许差值判断并排除这套测定值中的线外值（outliers）。表面来看，允许差类似国家标准中的取值偏差（见GB527及表3-16-1），但取得值的方法不同。ISO/TR 9272的允许差求法与一般重复性的计算（见表3-16-4）类似，如果欲求出允许差AD_2或AD_1，需要再增加一套计算，计算方法可见ISO/TR9272并参考标准试验方法实例，计算结果列表格式也类似于表3-16-5的格式。

由上可知，根据ISO/TR9272，可以进行一切试验方法的精密度试验，ISO/TC45已经进行并将陆续进行各试验方法标准的修订，补充精密度数据，这期间也必将进一步提高试验方

法标准的水平。

表 3-16-4 精密度试验水平及程序的统一格式表

试验室	原材料 1	2	……	l
1				
2				
⋮			Y_{11n}……Y_{1n}	
P				

注：1. 表中P为P个试验室；q为q个水平；Y指试验结果；n指n次重复试验。

表 3-16-5 精密度参数表格式

ISO（或GB）××××—×型抗密度

（测量的性能=××××）

材料	均值水平	试验室内 S_r	r	(r)	试验室间 S_R	R	(R)
A	×	×	×	×	×	×	×
B	×	×	×	×	×	×	×
C	×	×	×	×	×	×	×
D	×	×	×	×	×	×	×
合并值或均值	×	×	×	×	×	×	×

注：1.表中符号的意义与流程图3-16-2～3-16-5的相同。

第五节 试验结果的计算及表达

一、试验数据分布函数的取得

（一）数理统计工作的步骤

正如第一节所述，数理统计的中心任务是从局部观测资料的统计特性来推断事物总体的统计特性。这个工作一般分三步进行。

1. 数据的收集和整理工作

和一般的试验研究工作一样，橡胶物理试验的数理统计工作也有两种搜集数据的方法。一种是把前人或以前在一定条件下取得的试验数据进行集中和整理；另一种是根据需要制订详细的试验计划，然后按照试验计划进行试验取得结果。各种试验结果如拉伸强度、脆性温度、硬度等都是各种物理性能的数量表征。第三步就是将这些试验结果用列表或作图的方法，借助于几个统计特征参数将这些试验数据的主要特点表现出来。这里所说的统计特征参数有算术平均、方差、标准差等。

2. 分析性工作

将整理、归纳后所得到的数据资料加以分析，找出这些数据的分布规律。

3．推断性工作

这步工作就是用找出的样本的分布规律来推测、判断总体所遵循的规律。因为第1步工作已经从一种或几种胶料的不同配方得到了不同水平的试验结果，这一步就要从这些结果对该试验方法的数据分布规律作出预测，并在统计分析试验数据后对试验方法的数据处理及取值方法作出适当的规定，形成试验方法标准的数据处理部分的内容。

（二）分布函数及特征参数

1．分布函数的概念

如上所述，统计工作的第二步就是要找出数据的分布规律，这种规律通常表现为一定的函数形式，就是常讲的分布函数。在探索数据的分布类型时，可以通过理论分析的方法进行；也可以通过对数据进行实际考查，运用检验分布类型的数理统计方法。

分布函数可分为连续型分布和离散型分布两大类，工业上常见的分布类型主要有以下几种。

（1）离散型　如超几何分布、泊松分布、二项分布等。详见有关资料[3,4,5,10,11]。

（2）连续型　如正态分布、双指数分布等。

正态分布是自然界最普遍的分布类型，橡胶物理试验数据一般假定它们服从正态分布，并经过大量试验也证实了这个假定。正态分布的分布密度函数形式是式（3-16-5）。

$$f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\ e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)\right]} \qquad (3\text{-}16\text{-}5)$$

式中　x——试验结果，$-\infty<x<+\infty$；

μ——参数值，可为任意实数；

σ——参数值，可为任意正数。

其分布曲线如图3-16-6所示。

图 3-16-6　正态密度分布函数曲线

图 3-16-7　双指数密度分布函数曲线

双指数分布是橡胶物理试验中很重要的一个分布函数。许多资料[7,8]指出橡胶的一些强度性能如拉伸强度、撕裂强度等都服从双指数分布。但定伸应力却是服从正态分布的。双指数分布的分布密度函数是式（3-16-6）：

$$P(x=\eta)=e^{\eta}e^{-e^{\eta}} \tag{3-16-6}$$

式中 η——参数值，可为0，1，2等正整数。

其分布曲线如图3-16-7所示。

连续型分布函数类型还很多[10,11]，但与橡胶物理试验关系密切的主要就是正态分布和双指数分布。

2．试验数据分布的作图分析

将试验数据经过数学处理，画出直方图及累积频率分布函数图，可以直观地看出数据的分布状态。

（1）试验数据分布的直方图的绘制　画数据分布的直方图前，首先求出全部数据的频率分布并作出频率分布表。

如果样本的容量 n 较小，就可以直接按照数据大小顺序排列为

$$x_1\leqslant x_2\leqslant x_3\cdots\cdots\leqslant x_n$$

从排列好的数据不仅可以看出最大值和最小值，还可以看出大部分值是在什么范围内。

如果样本容量 n 较大，就应将数据分组。如果容量很大，则一般分为10～20组；如果容量小于50，则可以分为5～7组。可以均匀分组，也可以按不等距分组，原则上要求每组内部应落入数据。为防止数据落在两组的分界线上，分组点应比原始数据的精度高一位有效数字。然后计算每组内原始数据的个数，这就是频数，将频数除以样本总容量，从而得到频率。这时可以作出频率分布表3-16-6。如果将频率分布表画成直方图的形式，可以更直观地表现数据的波动情况。直方图的绘制方法如下，在横座标上标出分组的点x_i，在每一点画一垂直线并取其纵座标为 $\frac{P_i}{\Delta x_i}$，Δx_i 为第 i 组的组距，p 为第 i 组的频率。以组距为底画出对应的高度为 $\frac{P_i}{\Delta x_i}$ 的矩形，这样就绘出图3-16-8的频率直方图。图中每个矩形的面积等于对应的频率，当组距相等时，矩形的高度与对应的频率成正比，直方图上全部矩形面积之和为1。

表 3-16-6　频率分布表

组号	区间范围	频数(n_i)	频率(P_i)
1	$x_1\sim x_2$	n_1	n_1/n
2	$x_2\sim x_3$	n_2	n_2/n
⋮			
n	$x_{n-1}\sim x_n$	n_n	n_n/n

图 3-16-8　频率直方图

当数据越多，组越细，频率直方图的矩形上顶之间的连线逐渐趋于一条曲线。这条曲线排除了抽样和测量的误差，充分反映了该随机数的波动规律，该曲线就是随机数的频率分布密度曲线，曲线与横轴间所包含的面积为1。

（2）累积频率分布图的绘制　直方图绘制、应用都很方便，但有一定的局限性，即只有当样本的试验数据是连续变量时，直方图才能作为总体频率分布曲线的近似。所以用累积频率分布函数（或叫经验分布函数）可以更广泛地研究各种总体的频率分布。累积频率分布函数$F_n(v)$按式（3-16-7）的定义，即

$$F_n(x)=\begin{cases}0 & x\leqslant x_1\\ \dfrac{k}{n} & x_k<x\leqslant x_{k+1}\\ 1 & x_n<x\end{cases} \qquad (3\text{-}16\text{-}7)$$

当n足够大，$F_n(x)$变为（3-16-8）式

$$F_n(x)=\begin{cases}0 & x\leqslant x_1\\ \dfrac{\sum_{i=1}^{k+1}v_i}{n} & x_k<x\leqslant x_{k+1}\\ 1 & x_n<x\end{cases} \qquad (3\text{-}16\text{-}8)$$

式中k是样本中数据值不大于x_k的数据的个数。函数$F_n(x)$的图是一个阶梯形的函数图见图3-16-9。由图可知$F_n(x)$随x增大而增加，$F_n(x)$最大为1。假设有一个试验数据在区间[a，b]中，则该数据出现的频率由式（3-16-8）表示。由此可知，得到了经验分布函数就能计算样品中各种数据的频率分布。

$$P=F_n(b)-F_n(a) \qquad (3\text{-}16\text{-}8)$$

图 3-16-9 经验分布函数图

3．分布函数主要参数的点估计

由于试验结果大部分服从正态分布，有一些不是正态分布的函数也可以用变量变换法如用$\log x$、$\frac{1}{x}$、$\sqrt{x^2+a^2}$等使变换后的变量近似服从正态分布[11]。因此这里主要讨论正态分布函数的重要参数μ和σ的点估计问题。

（1）μ的点估计　μ是样本的真值，因此μ的估计值是样本数据中出现概率最高的数值。μ的点估计形式很多，下面介绍几种主要形式。

a．样本的算术平均或均值$\bar{x}_n$　均值$\bar{x}_n$与μ的标准差为$\frac{\sigma^2}{n}$，n越大，$\frac{\sigma^2}{n}$越小，所以用$\bar{x}_n$估计μ时，试验结果波动很小，从表3-16-1也看出，试验数据用计算均值的方法作为μ的估计值是很普遍的方法。

b．样本的中位数x_{mid}　根据中位数的定义（见第一节），对双指数类型的分布函数，其中位数比均值的代表性更强，见图3-16-7。对正态分布用中位数估计μ比用均值估计的波动性大，有的资料介绍[10]对14个原始数据使用x_{mid}的估计效率相当于对10个原始数据用$\bar{x}_n$的估计效率。中位数的优点是计算方便、迅速，多用于工厂的生产质量控制中，大量的或快检项目多用中位数计算结果，见表3-16-1。

c．样本众数x_{mod}　众数的定义就是分布函数图中出现概率最高的数值。在正态分布中，均值、中位数和众数是重合的；而在双指数分布中，众数是中心趋势的最佳量度。前面已谈到拉伸强度一般服从双指数分布，因此用众数表示试验结果比较科学。例如5个哑铃形试样的拉伸性能试验，其试验结果的大小顺序是

$$x_1>x_2>x_3>x_4>x_5$$

则可以得到式（3-16-9）[7]：

$$x_{mod}=0.327x_1+0.269x_2+0.217x_3+0.153x_4+0.034x_5 \qquad (3\text{-}16\text{-}9)$$

尽管理论上认为双指数分布的数据，其结果用众数表示最适当，但最近也有资料[12]提出异议，认为一般情况下数据较少时用中位数表示结果比较适宜。

d．样本的w_{11}型均值　为避免数据中过大或过小的数值的过分影响，就将最大值用次大值代替，最小值用次小值代替，再平均求值得式（3-16-10）：

$$w_{11}=\frac{2x_2+x_3+x_4+\cdots\cdots+2x_{n-1}}{n} \tag{3-16-10}$$

计算结果证明w_{11}的标准差比均值的标准差大。

e．样本的t_{11}均值　与w_{11}均值的计算方法相近，去掉最小和最大值，对余下的$n-2$个数值平均求值，见式（3-16-11）：

$$t_{11}=\frac{x_2+x_3+\cdots\cdots+x_{n-1}}{n-2} \tag{3-16-11}$$

（2）σ的点估计

a．标准差S　数学上已经证明，s^2即样本均方差是参数σ^2的最优估计。

b．极差R　极差的定义同样见本章第一节。由于没有充分利用数据所提供的信息，因此极差反映实际情况的精密度较差。

c．极差估计量w_n　w_n是由极差修正得到的，其值如式（3-16-12）所示[11]：

$$w_n=\frac{R_n}{d_n} \tag{3-16-12}$$

式中　R_n——n个数据相应的极差；

d_n——修正因子，其值与数据的数目有关见表3-16-7。

表 3-16-7　极差修正因子表

n	3	4	5	6	7	8	9	10
d_n	0.591	0.486	0.430	0.395	0.370	0.351	0.337	0.326

当n较小时，极差估计值接近标准差；但$n\geqslant10$以后效果较差。极差估计值w_n的优点是计算简便、效率高，常用在现场统计工作中。

d．平均误[11]估计量σ_n^*　将每个测定值x_i与均值$\bar{x}_n$的绝对偏差之和求出，再乘一个因子就得到σ_n^*，式（3-16-13）表达了σ_n^*的求法。

$$\sigma_n^*=\sqrt{\frac{\pi}{2n(n-1)}}\sum_{i=1}^{n}|x_i-\bar{x}_n| \tag{3-16-13}$$

式中　x_i——测定值；

$\bar{x}_n$——测定值的均值；

π——圆周率。

e．相对平均误估计量σ_g^*　σ_g^*与平均误估计量相似，由式（3-16-14）可求出σ_g^*：

$$\sigma_g^*=\frac{\sqrt{\pi}}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(2i-n-1)x_i \tag{3-16-14}$$

在具体应用时，σ用什么形式的估计量要分析实际情况综合考虑。一般情况用标准差作估计量；为计算方便在小样本的情况下可以用极差或极差估计量；但当测量中易出现异常数值时，应避免用标准差或极差，因为它们对最大、最小值比较敏感，这时用平均误或相对平

分布函数的类型就必须用数理统计方法对数据进行实际考查。下面介绍几种检验方法。

1. χ^2检验法

设物理试验取得一套数据为x_1、x_2……x_n，首先把这些数据分成k组，注意组间不得交叉，而且k组数据应当占满全部实数区域。按照假设检验的思路，如果这组数据的分布函数$F(x)$等于某一理论分布函数$F_0(x)$，那么实测的数据个数与理论的数据个数就应当非常接近，数学上用χ^2函数式（3-16-15）来检验这个关系：

$$\chi^2=\sum_{i=1}^{k}\frac{(np_i-n_i)^2}{np_i} \tag{3-16-15}$$

式中　n——数据总个数；

n_i——落入第i区域I_i的数据个数；

p_i——理论分布$F_0(x)$的变量落在I_i区域中的理论概率。

所以np_i就是区域I_i中的数据的理论个数。np_i由理论分布函数表求出[11]。当n足够大

表 3-16-8　χ^2函数表[15]

f	0.99	0.98	0.95	0.90	0.50	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.000	0.001	0.004	0.016	0.455	2.71	3.84	5.41	6.64	10.83
2	0.020	0.040	0.103	0.211	1.386	4.61	5.99	7.82	9.21	13.82
3	0.115	0.185	0.352	0.584	2.366	6.25	7.82	9.84	11.34	16.27
4	0.297	0.429	0.711	1.064	3.357	7.78	9.49	11.67	13.28	18.47
5	0.554	0.752	1.145	1.610	4.351	9.24	11.07	13.39	15.09	20.52
6	0.872	1.134	1.635	2.204	5.35	10.65	12.59	15.03	16.81	22.46
7	1.239	1.564	2.167	2.833	6.35	12.02	14.07	16.62	18.48	24.32
8	1.646	2.032	2.733	3.490	7.34	13.36	15.51	18.17	20.09	26.13
9	2.088	2.532	3.325	4.168	8.34	14.68	16.92	19.68	21.67	27.88
10	2.558	3.059	3.940	4.865	9.34	15.99	18.31	21.16	23.21	29.59
11	3.05	3.61	4.57	5.58	10.34	17.28	19.68	22.62	24.73	31.26
12	3.57	4.18	5.23	6.30	11.34	18.55	21.03	24.05	26.22	32.91
13	4.11	4.76	5.89	7.04	12.34	19.81	22.36	25.47	27.69	34.53
14	4.66	5.37	6.57	7.79	13.34	21.06	23.69	26.87	29.14	36.12
15	5.23	5.99	7.26	8.55	14.34	22.31	25.00	28.26	30.58	37.70
16	5.81	6.61	7.96	9.31	15.34	23.54	26.30	29.63	32.00	39.25
17	6.41	7.26	8.67	10.09	16.34	24.77	27.59	31.00	33.41	40.79
18	7.02	7.91	9.39	10.87	17.34	25.99	28.87	32.35	34.81	42.31
19	7.63	8.57	10.12	11.65	18.34	27.20	30.14	33.69	36.19	43.82
20	8.26	9.24	10.85	12.44	19.34	28.41	31.41	36.02	37.57	45.32
21	8.90	9.91	11.59	13.24	20.34	29.61	32.67	36.34	38.93	46.80
22	9.54	10.60	12.34	14.04	21.34	30.81	33.92	37.66	40.29	48.27
23	10.20	11.29	13.09	14.85	22.34	32.01	35.17	38.97	41.64	49.73
24	10.86	11.99	13.85	15.66	23.34	33.20	36.42	40.27	42.98	51.18
25	11.52	12.70	14.61	16.47	24.34	34.38	37.65	41.57	44.31	52.62
26	12.20	13.41	15.38	17.29	25.34	35.56	38.89	42.86	45.64	54.05
27	12.88	14.12	16.15	18.11	26.34	36.74	40.11	44.14	46.96	55.48
28	13.56	14.85	16.93	18.94	27.34	37.92	41.34	45.42	48.28	56.89
29	14.26	15.57	17.71	19.77	28.34	39.09	42.56	46.69	49.59	58.30
30	14.95	16.31	18.49	20.60	29.34	40.26	43.77	47.96	50.89	59.70

时，χ^2函数的极限分布是（$k-r-1$）个自由度的χ^2分布。其中r是理论分布函数$F_0(x)$的参数数目，例如$F_0(x)$是正态分布函数，则$r=2$。

在判断某组数据的分布函数时，设实际数据个数n_i与理论个数np_i很接近，在显著性水平为α的条件下，$F(x)=F_0(x)$的否定域是

$$\chi^2=\sum_{i=1}^{k}\frac{(np_i-n_i)^2}{np_i}>\chi^2_{k-r-1}(1-\alpha) \qquad (3\text{-}16\text{-}16)$$

式中　　χ^2——利用理论分布函数表计算的值；

$\chi^2_{k-r-1}(1-\alpha)$——χ^2函数的理论值，见表3-16-8（表中$f=k-r-1$）。

当式（3-16-15）的计算值大于式（3-16-16）的理论值时，说明计算值落入否定域中，根据小概率事件在一次试验中不可能发生的原理，原假设被否定，即$F(x)\neq F_0(x)$；反之，就不能否定原假设，即判断为$F(x)=F_0(x)$。

2．K-S检验法

如果统计量D_n用式（3-16-17）表示：

$$D_n=\sup_{-\infty<x<+\infty}|F(x)-F_0(x)| \qquad (3\text{-}16\text{-}17)$$

式中　$\sup$——最小上界。

所以全部x的经验分布与理论分布的最大差值，如$F(x)=F_0(x)$，D_n就不应很大，如D_n超过临界值就判断$F(x)\neq F_0(x)$。

3．C-V检验法[11]

对数据x_1，$x_2\cdots\cdots x_n$，提出统计量ω^2用式（3-16-18）表示：

$$\omega^2=\int[F(x)-F_0(x)]\mathrm{d}F(x) \qquad (3\text{-}16\text{-}18)$$

式中的$F(x)$如果是离散函数，则式（3-16-18）是各项之和；如$F(x)$为连续分布，则式（3-16-18）可变为式（3-16-19）。

$$\omega^2=\frac{1}{12n^2}+\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[F(x_{(i)})-\frac{(2i-1)}{2n}\right]^2 \qquad (3\text{-}16\text{-}19)$$

图 3-16-10　正态概率纸图[7]

式中　x_i——经过重排的数据$x_{(1)}\leqslant\cdots\cdots\leqslant x_{(n)}$的专门表示法。

如果ω^2超过临界值，就认为$F(x)\neq F_0(x)$；否则，$F(x)=F_0(x)$。

4．专用于检验正态分布的方法[11]

（1）正态概率纸检验法　将一组数据按顺序排列$x_1\leqslant x_2\leqslant x_3\cdots\cdots\leqslant x_n$，用式(3-16-20)计算$p(x_i)$，将每个$x_i$与对应的$p(x_i)$点在正态概率纸（图3-16-10）上，如果$n$个点近似在一直线上，则$F(x)$服从所画直线的正态分布。

$$p(x_i)=\frac{i}{n+1}\text{或}\ p(x_i)=\frac{2i-1}{2n} \qquad (3\text{-}16\text{-}20)$$

用直线还可求出均值μ和标准差σ，直线上纵座标为0.50（即图3-16-10纵座标上为50）对应直线上的点的横座标值就是均值μ，纵座标为0.159（同样为3-16-10图的15.9纵座标值）对应的直线点的横座标值为标准差σ。其原理详见有关资料[11]。

（2）偏态、峰态检验法　由于正态函数密度曲线形状对称，可以用样本偏态函数β_1及样本峰态函数β_2表示，根据式（3-16-21）计算β_1，式（3-16-22）计算β_2，所得β_1应按临界值表在零附近，β_2按临界值表在3附近，

$$\beta_1=\frac{\Sigma(x_i-\bar{x})^3}{[\Sigma(x_i-\bar{x})^2]^{2/3}} \tag{3-16-21}$$

$$\beta_2=\frac{\Sigma(x_i-\bar{x})^4}{[\Sigma(x_i-\bar{x})^2]^2} \tag{3-16-22}$$

则可认为该组数据服从正态分布。

（3）W检验法　这个方法是20年代新建立的方法[11]。首先将n个数据按顺序排列为$x_{(1)}\leqslant x_{(2)}\leqslant\cdots\cdots\leqslant x_{(n)}$，然后按式（3-16-23）计算$W$值，将计算的$W$值与表3-16-10[16]的临

$$W=\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}C_{ni}x_{(i)}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_{(i)}-\bar{x}_n)^2} \tag{3-16-23}$$

式中　$x_{(i)}$——顺序统计量；

$\bar{x}_n$——n个数据的均值；

C_{ni}——系数，表3-16-9中为n个统计量中前一半的系数值，后一半由$C_{ni}=-C_{n,n-i+1}$确定，如$c_{12,5}=-c_{12,8}$等。

界值比，若不低于表值则不拒绝数据$x_1\cdots\cdots x_n$服从正态分布的假设。

表 3-16-9　W检验系数C_{ni}表

i \ n			3	4	5	6	7	8	9	10
1			0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739
2			0	0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291
3					0	0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141
4							0	0.0561	0.0947	0.1224
5									0	0.0399

i \ n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
2	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318	0.3306	0.3290	0.3273	0.3253	0.3232	0.3211
3	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460	0.2495	0.2521	0.2540	0.2553	0.2561	0.2565
4	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802	0.1878	0.1939	0.1988	0.2027	0.2059	0.2085
5	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240	0.1353	0.1447	0.1524	0.1587	0.1641	0.1686
6	0	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7			0	0.0240	0.0433	0.0593	0.0725	0.0837	0.0932	0.1013
8					0	0.0196	0.0359	0.0496	0.0612	0.0711
9							0	0.0163	0.0303	0.0422
10									0	0.0140

续表

r \ n	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	0.3185	0.3156	0.3126	0.3098	0.3069	0.3043	0.3018	0.2992	0.2968	0.2944
3	0.2578	0.2571	0.2563	0.2554	0.2543	0.2533	0.2522	0.2510	0.2499	0.2487
4	0.2119	0.2131	0.2139	0.2145	0.2148	0.2151	0.2152	0.2151	0.2150	0.2148
5	0.1736	0.1764	0.1787	0.1807	0.1822	0.1836	0.1848	0.1857	0.1864	0.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	0.1092	0.1150	0.1201	0.1245	0.1283	0.1316	0.1346	0.1372	0.1395	0.1415
8	0.0804	0.0878	0.0941	0.0997	0.1046	0.1089	0.1128	0.1162	0.1192	0.1219
9	0.0530	0.0618	0.0696	0.0764	0.0823	0.0876	0.0923	0.0965	0.1002	0.1036
10	0.0263	0.0368	0.0459	0.0539	0.0610	0.0672	0.0728	0.0778	0.0822	0.0862
11	0	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697
12			0	0.0107	0.0200	0.0284	0.0358	0.0424	0.0485	0.0537
13					0	0.0094	0.0178	0.0253	0.0320	0.0381
14							0	0.0084	0.0159	0.0227
15									0	0.0076

表 3-16-10 W检验临界值表

n \ α	1%	2%	5%	10%	n \ α	1%	2%	5%	10%
3	0.753	0.756	0.767	0.789	17	0.851	0.869	0.892	0.910
4	0.687	0.707	0.748	0.792	18	0.858	0.874	0.897	0.914
5	0.686	0.715	0.762	0.806	19	0.863	0.879	0.901	0.917
6	0.713	0.743	0.788	0.826	20	0.868	0.884	0.905	0.920
7	0.730	0.760	0.803	0.838	21	0.873	0.888	0.908	0.923
8	0.749	0.778	0.818	0.851	22	0.878	0.892	0.911	0.926
9	0.764	0.791	0.829	0.859	23	0.881	0.895	0.914	0.928
10	0.781	0.806	0.842	0.869	24	0.884	0.898	0.916	0.930
11	0.792	0.817	0.850	0.876	25	0.888	0.901	0.918	0.931
12	0.805	0.828	0.859	0.883	26	0.891	0.904	0.920	0.933
13	0.814	0.837	0.866	0.889	27	0.894	0.906	0.923	0.935
14	0.826	0.846	0.874	0.895	28	0.896	0.908	0.924	0.936
15	0.835	0.855	0.881	0.901	29	0.898	0.910	0.926	0.937
16	0.844	0.863	0.887	0.906	30	0.900	0.912	0.927	0.939

（三）正态分布的参数检验及置信区间的估计

1. 均值μ的检验

（1）u检验法　u检验是当总体参数已知时对单个均值的检验或对两个均值的比较，如生产流水线上的产品，试验室用标准胶料校正仪器等都是总体方差已知的情况下进行检验。

当检验某一样本的均值$\bar{x}_n$与已知的均值μ_0是否相同时，就规定原假设为：样本的$\bar{x}_n$等于μ_0，这时原假设的否定域是式（3-16-24）。

$$|\bar{x}_n-\mu_0|>\sqrt{\frac{u\sigma}{n}} \tag{3-16-24}$$

式中　σ——已知的总体标准差；

μ_0——已知的总体均值；

u——一定的显著性水平 α 下的正态分布函数临界值；

n——样本总量（数据总数）；

$\bar{x}_n$——样本均值。

由式（3-16-24）还可得到样本均值的置信区间$\left(\bar{x}_n-\frac{u\sigma}{\sqrt{n}},\ \bar{x}_n+\frac{u\sigma}{\sqrt{n}}\right)$。

当比较两个样本的均值$\bar{x}_n$及$\bar{y}_m$是否相同时，也用 u 检验法。规定原假设为：两个样本的均值$\bar{x}_n$及$\bar{y}_m$相同，则原假设的否定域是

$$|\bar{x}_n-\bar{y}_m|>u\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{m}+\frac{\sigma_1^2}{n}} \tag{3-16-25}$$

式中 σ_1^2、σ_2^2——已知的两个样本总体方差；

$\bar{x}_n$，$\bar{y}_m$——两个样本的均值；

u——一定的显著性水平 α 下的正态分布函数临界值；

n，m——两个样本的分别总量。

同样由式（3-16-25）可得到均值之差（$\bar{x}_n-\bar{y}_m$）的置信区间$\left(\bar{x}_n-\bar{y}_m-u\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{m}+\frac{\sigma_1^2}{n}},\right.$ $\left.\bar{x}_n-\bar{y}_m-\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{m}+\frac{\sigma_1^2}{n}}\right)$。

（2）t 检验法　由于样本量经常不是无限的，而是用有限量求出估计标准差S_x，S_y，故式（3-16-25）应当变为式（3-16-26），参数 u 改由参数 t（表3-16-3）代替。

$$|\bar{x}_n-\bar{y}_m|>\sqrt{\frac{m+n}{mn}}\cdot\sqrt{\frac{(m-1)S_x^2+(n-1)S_y^2}{m+n-2}}\cdot t \tag{3-16-26}$$

这样，第三节的实例就可以解决了。将两种胶料拉伸强度均值及标准差分别代入式（3-16-26）得到以下结果，首先已知：

$\bar{x}_n=20.09$MPa，$\bar{y}_m=19.04$MPa，$S_x=1.738$MPa，$S_y=1.605$MPa，

$m=n=10$，代入式（3-16-26）得到

$|\bar{x}_n-\bar{y}_m|=1.404$，当（$m+n-2$）$=18$，$\alpha=0.05$ 时，查表3-16-3 得到双侧 t 值$=2.10$，因为$1.404<2.10$，不能否定原假设，即胶料A与胶料B的拉伸强度没有区别。

2. 均方差 σ 的检验

（1）χ^2检验法　本节（二）中已介绍用χ^2函数检验分布函数类型的方法。χ^2函数还可以检验标准差 σ。如检查橡胶物理试验仪器的精密度是否符合要求就可用χ^2检验法。这时原假设一般为：所测一组数据的标准差 σ 等于或小于规定的σ_0，则原假设的否定域可用式（3-16-27）表示。如

$$\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}_n)^2}{\sigma_0}>\chi^2 \tag{3-16-27}$$

显著性水平 $\alpha=0.05$，则 σ 的置信区间是$\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}_n)^2}{\chi^2_{0.025}}},\ \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}_n)^2}{\chi^2_{0.975}}}\right)$，$\chi^2$函数的理论值见表3-16-8。

（2）F检验法　χ^2检验是对单个标准差的检验，而F检验法（见表3-16-11[15]）常用以

表 3-16-11　F分布表　（$\alpha=0.05$）

N_2 \ N_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	60	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	252.2	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.48	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.57	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.69	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.43	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.74	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.30	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.01	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.79	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.62	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.49	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.38	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.30	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.22	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.16	2.07

判断两个样本的标准差是否相同。对总体有限的情况，常用估计标准差代替标准差。设两个样本的估计标准差分别是S_x、S_y，原假设是：S_x与S_y相同，原假设的否定域是式(3-16-28)及式（3-16-29）。

$$S_x^2/S_y^2=F_{n-1,m-1}\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)>F_{表值}\ （当S_x\geqslant S_y时）\tag{3-16-28}$$

$$S_y^2/S_x^2=F_{m-1,n-1}\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)>F_{表值}\ （当S_y\geqslant S_x时）\tag{3-16-29}$$

式中　S_x，S_y——两个样本的估计标准差；

（$n-1$），（$m-1$）——两个样本的自由度；

α——显著性水平。

（四）抽样检验的分布函数及应用实例

由于篇幅所限，本章只介绍橡胶工业中常用的计数型抽样检验方法。第三节已谈到GB 2828—87是科学地对抽检样本作出判断的标准方法。也就是说GB2828是利用计数的方法来判断样本的产品质量，再用样本的观测结果判断一批产品是否合格。设一批产品数量为N，从其中抽取大小为n的一个样本，如果p是产品的不合格率，当$p=0\%$时，此批产品是全部合格的；当$p=100\%$时，此批产品全部不合格，实际情况是$0\%<p<100\%$，因此从抽出的n个样品中作出的判断可能有两种，一种是由样品判断产品批合格，另一种是由样品判断产品批不合格。在这种情况下计数型的一次抽检方案由2个正整数决定，一个是样本大小n，一个是合格判断数c。因为样本是从产品批中抽出的，当样本中不合格品的个数$d\leqslant c$时，就判定该批产品合格，当$d>c$时，就判定该批产品不合格，一般用（n/c）表示这种抽检方案。这种抽检方法将一批产品判为合格品的可能性大小用接受概率表示，当产品不合格率p越接近零，则判为合格的可能性——接受概率越大；反之，当产品不合格率越接近100%，则接受概率越小。这样，当抽检方案（n/c）确定之后，接受概率就只依赖于不合

格品率p，用$L(p)$表示产品的接受概率，$L(p)$就是抽检方案（n/c）的特性函数。$L(p)$用式（3-16-30）表示，该式是

$$L(p)=\sum_{d=0}^{c} h(d;\ n,\ D,\ N) \tag{3-16-30}$$

式中 d——样本中的不合格产品数；

n——样本产品总数；

D——产品批中的不合格品总数，$D=Np$；

N——产品批的产品总数；

超几何分布的函数形式。

本节第（一）部分的例3是以不合格品率衡量产品批质量的实例，要解决这个问题必须计算$h(d;\ n,\ D,\ N)$，根据超几何分布[15]的概率公式（3-16-31）

$$h(d;\ n,\ D,\ N)=\frac{\binom{D}{d}\binom{N-D}{n-d}}{\binom{N}{n}} \tag{3-16-31}$$

代入例3的数值，$d=1$，$n=5$，$D=pN=1\%\cdot 100=1$，$N=100$。则有

$$h(1;\ 5,\ 1,\ 100)=\frac{5}{100}$$

这就是说，样本中有1个不合格品的概率只有5%，根据小概率事件在一次试验中不可能发生的原理，说明选用（5|1）的抽检方案不甚合理，容易犯第二类错误，如果选用（5|0）的抽检方案，代入式（3-16-30）得到

$$L(1\%)=\frac{95}{100}$$

说明接受概率为95%，或理解为如果以100件为一批进行抽检，当不合格品率为1%时，100批中将可能有95批被接受。

（五）不同检验方法的正确应用

上述不同的统计函数在应用中首先应明确检验对象，是判断分布函数还是对统计参数进行估计，或是作抽样检验的判断。如果对统计参数进行估计，还需明确统计参数的类型，例如正态分布的均值μ还是标准差σ。

第二是确定适当的显著性水平α。本节已指出过，显著性水平α是犯第一类错误的概率，α根据实际情况而定。如果改变工艺显著地提高了产品的产量与质量，则α可以定得大一些；但在要求比较严格的部门如医药行业，α应定得较小。一般橡胶物理试验α为0.05，但对某些模拟实际使用性能的试验，这种试验往往分散性较大，α可以适当放大如定为0.10。

第三是选用适当的统计函数，上面介绍的u、t、χ^2、F、W等函数是适用于不同情况的，应当弄清楚这些函数后恰当地使用。

三、方差分析及方差分析表[17]

（一）基本概念

在试验方法研究及配方、工艺等研究中如何分析试验结果是个很重要的问题，有时尽管试验很成功，但没有很好分析，损失了很多有用的结果。因此，必须应用方差分析法来整理

式（3-16-32）至式（3-16-35）也可作以下变化，使计算更为简便。

$$P=\frac{1}{pr}\left(\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{r}x_{ij}\right)^2 \tag{3-16-38}$$

$$Q=\frac{1}{r}\sum_{i=1}^{p}\left(\sum_{j=1}^{r}x_{ij}\right)^2 \tag{3-16-39}$$

$$R=\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{r}x_{ij}^2 \tag{3-16-40}$$

$$S_L=Q-P,\ S_e=R-Q,\ S_s=R-P \tag{3-16-41}$$

2. 双因素条件的方差分析

设A、B分别表示二个因素，每个因素都是r个试样，A因素有p个水平，B因素有q个水平。这样，总偏差的平方和S_s为式（3-16-42）。

$$S_s=\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{k=1}^{r}(x_{ijk}-\bar{x})^2 \tag{3-16-42}$$

因素A的偏差平方和S_A为式（3-16-43）。

$$S_A=qr\sum_{i=1}^{p}(K_i^A-\bar{x})^2 \tag{3-16-43}$$

式中 $K_i^A=\frac{1}{qr}\sum_{j=1}^{q}x_{ij}$ 而$x_{ij}=\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}$

因素B的偏差平方和S_b为式（3-16-44）。

$$S_b=pr\sum_{j=1}^{q}(K_j^B-\bar{x})^2 \tag{3-16-44}$$

式中 $K_j^B=\frac{1}{pr}\sum_{i=1}^{p}x_{ij}$ 而 $x_{ij}=\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}$

试验误差的偏差平方和S_e由式（3-16-45）计算。

$$S_e=\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{k=1}^{r}(x_{ijk}-\bar{x}_{ij}) \tag{3-16-45}$$

交互作用的偏差平方和$S_{A\cdot B}$由（3-16-46）式计算。

$$S_{A\times B}=r\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}(\bar{x}_{ij}-K_i^A-K_j^B+\bar{x})^2 \tag{3-16-46}$$

式中 $\bar{x}_{ij}=\frac{1}{r}\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}$。

因素A的作用、因素B的作用及A、B因素相互作用的自由度分别为

$$f_A=p-1;\ f_B=q-1;\ f_{A\times B}=(p-1)(q-1) \tag{3-16-47}$$

总自由度由式（3-16-48）求出：

$$f_s=f_A+f_B+f_{A\times B}+f_e \tag{3-16-48}$$

总偏差平方和由式（3-16-49）得到：

$$S_s=S_A+S_B+S_{A\times B}+S_e \tag{3-16-49}$$

也可以变换算式，便于计算。见式（3-16-50）～式（3-16-56）：

$$K=\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{k=1}^{r}x_{ijk} \tag{3-16-50}$$

$$P=\frac{1}{pqr}K^2 \tag{3-16-51}$$

$$Q_A=\frac{1}{qr}\sum_{i=1}^{p}\left(\sum_{j=1}^{q}\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}\right)^2 \tag{3-16-52}$$

$$Q_B=\frac{1}{pr}\sum_{j=1}^{q}\left(\sum_{i=1}^{p}\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}\right)^2 \tag{3-16-53}$$

$$R=\frac{1}{r}\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\left(\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}\right)^2 \tag{3-16-54}$$

$$W=\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q}\sum_{k=1}^{r}x_{ijk}^2 \tag{3-16-55}$$

$$S_A=Q_A-P,\ S_B=Q_B-P,\ S_{A\times B}=R-Q_A-Q_B+P,\ S_e=W-R \tag{3-16-56}$$

式（3-16-34）及式（3-16-48）是方差分析的最终表达式，或称为平方和分解公式，公式用数学语言表达了方差分析的基本思想，将变异性分离为不同部分，并计算各部分以达到将系统误差和随机误差分开并估计它们各自影响大小的目的。在试验中变异性是用各种统计参数表示的，方差是最常用的统计参数，有时也可以用标准差作为统计参数，或用更容易计算的极差作为统计参数。

3．方差分析表

方差分析表3-16-12是在方差分析的基础上制成的，具有清晰、明瞭的特点，广泛用在精密度试验及试验室质量控制工作中。方差分析表的倒数第二列“F”即为F判别函数，即也是用表3-16-11判别其显著性的。

表 3-16-12 方差分析表

变异性来源	偏差平方和	自由度	方差	F	显著性
A	× ×	× ×	× ×	×	
B					
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	
总和					

（三）方差分析在橡胶物理试验中的应用

这里以两个实例说明方差分析在橡胶物理试验中的应用。

1．判断样本的均值是否有差别及差别的显著性

例如四种胶料欲制成密封制品，用压缩永久变形性能判断这四种配方的优劣及差别大小。从四种胶料各取少量制成试样，每种胶料重复5次试验，结果如表3-16-13所示。

这是个单因素的方差分析试验，根据本节的（一）、（二）两部分介绍计算分六步进行。

（1）计算总均值$\bar{x}$。

$$\bar{x}=4\%$$

表 3-16-13 四种胶料的压缩永久变形试验结果

单位：%

次数＼试样	胶料1	胶料2	胶料3	胶料4	次数＼试样	胶料1	胶料2	胶料3	胶料4
1	2	3	6	5	4	3	5	4	3
2	3	4	8	5	5	1	0	10	2
3	1	3	7	5	平均	2	3	7	4

（2）计算总偏差平方和S_a。

将表3-16-12中的各方格值代入式（3-16-34），得到

$$S_a=\underbrace{[(2-4)^2+(3-4)^2+(1-4)^2+(3-4)^2+(1-4)^2]}_{\text{胶料1}}$$
$$+\underbrace{[(3-4)^2+(4-4)^2+(3-4)^2+(5-4)^2+(0-4)^2]}_{\text{胶料2}}$$
$$+\underbrace{[(6-4)^2+(8-4)^2+(7-4)^2+(4-4)^2+(10-4)^2]}_{\text{胶料3}}$$
$$+\underbrace{[(5-4)^2+(5-4)^2+(5-4)^2+(3-4)^2+(2-4)^2]}_{\text{胶料4}}=116(\%)^2$$

（3）计算随机偏差平方和S_e，S_e代表胶料样品内部的偏差平方和。

将表3-16-13中的各方格值及各胶料的均值代入式（3-16-32），得到

$$S_e=\underbrace{[(2-2)^2+(3-2)^2+(1-2)^2+(3-2)^2+(1-2)^2]}_{\text{胶料1}}$$
$$+\underbrace{[(3-3)^2+(4-3)^2+(3-3)^2+(5-3)^2+(0-3)^2]}_{\text{胶料2}}$$
$$+\underbrace{[(6-7)^2+(8-7)^2+(7-7)^2+(4-7)^2+(10-7)^2]}_{\text{胶料3}}$$
$$+\underbrace{[(5-4)^2+(5-4)^2+(5-4)^2+(3-4)^2+(2-4)^2]}_{\text{胶料4}}=46(\%)^2$$

（3）计算胶料样品之间的偏差平方和S_L。

将表3-16-12中相应的方格值及总均值$\bar{x}$代入式（3-16-33），得到

$$S_L=5[(2-4)^2+(3-4)^2+(7-4)^2+(4-4)^2]=70(\%)^2$$

这样，又证明（3-16-34）式的S_a为S_e和S_L之和的正确性。因为

$$S_a=S_e+S_L=46+70=116$$

该结果与（2）步计算的结果是相同的。

（4）计算总自由度f_a、胶料样品之间自由度f_L及胶料样品内部的自由度f_e。

根据自由度的概念，四种胶料，5次重复试验的试验得到以下结果。

$f_a=4\times5-1=19$；$f_L=4-1=3$；$f_e=f_a-f_L=19-3=16$。

（5）计算胶料样品之间的总方差$\overline{S_L}$及胶料样品内部的方差$\overline{S_e}$。

根据式（3-16-35）得到 $\overline{S_L}=\dfrac{70}{3}=23.3$；

根据式（3-16-36）得到 $\overline{S_e}=\dfrac{46}{16}=2.9$；

（6）判断胶料样品差别的显著性。

根据式（3-16-37）得到 $F_{计算}=\frac{\overline{S_L}}{\overline{S_e}}=8.03$；

查表3-16-10得到显著性水平$\alpha=0.05$时，$F_{表(3/16)}=3.24$，所以

$$F_{计算}>F_{表}$$

说明四种胶料的样品之间差别显著（在$\alpha=0.05$的水平上）。根据方差分析的概念，样品之间的变异性包括两部分，即样品内部的实际误差加上样品之间的真正差别。在上述实例中这个关系可以用数学式（3-16-57）表达[13]。由式（3-16-57）得到$\overline{S_s}=4.1>\overline{S_e}$，可见胶料样品之间的差别超过试验的随机误差。

$$\overline{S_L}=\overline{S_e}+5\overline{S_s} \qquad (3\text{-}16\text{-}57)$$

式中 $\overline{S_s}$——样品之间方差，它代表样品的变异性；

$\overline{S_e}$——样品试验方差，它代表试样的变异性；

$\overline{S_L}$——样品之间总方差。

上述计算过程也可以用式（3-16-38）～式（3-16-41）进行，得到同样的结果。即将表3-16-13的各方格值代入得到P、Q、R及S_s、S_L、S_e值。

$$P=320;\quad Q=390;\quad R=436;$$

$$S_s=R-P=116;\quad S_L=Q-P=70;\quad S_e=R-Q=46$$

上述例子如还想进一步判断四种胶料之间的差别就需要用T检验法或S检验法，请参看有关资料[18]。将该例的方差分析结果填入表3-16-12，得到表3-16-14。

表 3-16-14 四种胶料的压缩永久变形方差分析表

变异性来源	偏差平方和	自由度	方差	F	显著性
胶料之间S_L	70	3	$(\overline{S})_L$ 23.3	8.07	* *
胶料内部S_e	46	16	$(\overline{S_e})$ 2.9		
总偏差 S_s	116	19	(S_s) 6.1		

表3-16-14中最后一栏显著性通常用一定的符号表示，例如用显著性水平$\alpha=0.01$时的F临界值检验，结果是显著的被认为高度显著，用符号 * * 表示；当$\alpha=0.05$检验结果显著，但$\alpha=0.01$检验不显著，用符号 * 表示；当用$\alpha=0.10$检验结果不显著就不用任何符号标记。

2．对试验方法标准作精密度测定

（1）一般介绍 每个试验结果y基本上应当由三部分组成，这就是试验均值M、随机误差e及试验室之间的差别B。用数学式表达就是式（3-16-58）。

$$y=M+B+e \qquad (3\text{-}16\text{-}58)$$

式中 y——试验结果；

M——均值；

B——试验室间差别；

e——每个试验方法的内部随机误差。

应当注意M是均值而不是真值μ，它们之差（$\mu-M$）即为术语偏倚。式中B又可分为两部分，即

$$B = B_0 + B_s \tag{3-16-59}$$

式中 B_0——试验室间的随机误差；

B_s——试验室间的系统误差。

由于试验室的条件不可能在长时间内完全不变，所以长时间所测的数据变异性大于短时间的变异性，就是说B_0的大小与试验时间有关。B_0 应当是随机变量，服从正态分布。另一方面，不同仪器及不同试验人员之间可能存在系统误差，这种误差也是B_s的一部分。经过校正，试验人员经过严格培训，B_s可以很小或可以忽略，则式（3-16-59）中的 B 主要就指的是B_0。式（3-16-58)的 e 系指试验方法本身的变异性，e 也是随机变量，服从正态分布。对标准的试验方法，在严格执行标准的前提下，应当认为各试验室的 e 是相同的或基本相同的。

第四节的表3-16-2是测定试验方法精密度的标准表格，表格中的y_{ijk}为第 i 个试验室、第 j 个水平时重复第 k 次的试验数据。由表3-16-2的数据可得到S_{ij}^2、S_i^2 及 S_L^2 如以下各公式：

$$S_{ij}^2 = \frac{1}{n_{ij}-1}\sum_{k=1}^{n_{ij}}(y_{ijk}-\bar{y}_{ij})^2 \tag{3-16-60}$$

式中 S_{ij}^2——每个小格的方差；

$\bar{y}_{ij}$——第 i 个试验室在 j 水平下的试验结果均值；

n_{ij}——第 i 个试验室在 j 水平下的试验重复次数。

$$S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^{p}(n_i-1)S_i^2}{\left(\sum_{i=1}^{p}n_i\right)-p} \tag{3-16-61}$$

式中 S_i^2——j 水平下的重复性方差；

$$S_L^2 = \frac{\frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}n_i(\bar{y}_i-\bar{y})-S_i^2}{\bar{\bar{n}}} \tag{3-16-62}$$

式中 S_L^2——j 水平下试验室间的方差；

$\bar{y}$——等于$\dfrac{\sum_{i=1}^{p}n_i\bar{y}_i}{\sum_{i=1}^{p}n_i}$；

$\bar{\bar{n}}$——等于$\dfrac{1}{p-1}\left[\sum_{i=1}^{p}n_i-\dfrac{\sum_{i=1}^{p}n_i^2}{\sum_{i=1}^{p}n_i}\right]$。

当每个试验室的试验次数n_{ijk}都同为n时，S_i^2及S_L^2分别为式（3-16-63）及式（3-16-64）。

$$S_i^2 = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p}S_i^2 \tag{3-16-63}$$

$$S_L^2 = \frac{1}{p-1}\sum_{i=1}^{p}(\bar{y}_i-\bar{y})^2 - \frac{S_i^2}{n} \tag{3-16-64}$$

应当说明，这里计算的S_r^2、S_L^2及S_R^2都是在有限的试验次数下得到的，所以是估计方差。由S_r^2及S_L^2可求重复性r及再现性R，r及R都是一定概率水平下的临界值，r为试验室内部两个试验结果之差的允许范围，R为不同试验室间试验结果之差的允许范围。

$$r=2.83S_r \tag{3-16-65}$$

$$R=2.83\sqrt{S_r^2+S_L^2}=2.83S_R \tag{3-16-66}$$

所计算的结果列入规定格式的表3-16-5中，作为精密度测定结果成为每个试验方法标准的一部分。

ISO/TR 9272为便于计算，介绍一套求S_r^2、S_L^2的公式（3-16-67）至式（3-16-80）。

当$n=2$时

$$T_1=\Sigma\bar{y}_i \quad (y_i\text{为}j\text{水平下的各试验室结果}) \tag{3-16-67}$$

$$T_2=\Sigma(\bar{y})^2 \tag{3-16-68}$$

$$T_3=\Sigma(S_i)^2 \tag{3-16-69}$$

$$S_r^2=\frac{T_3}{p} \tag{3-16-70}$$

$$S_L^2=\frac{pT_2-T_1^2}{p(p-1)}-\left[\frac{S_r^2}{2}\right] \tag{3-16-71}$$

$$M=\frac{T_1}{p} \quad (M\text{为同一水平的试验室间均值}) \tag{3-16-72}$$

如果$n>2$，则式（3-16-71）的第二项用n代替2，其余公式完全相同。如果表3-16-2中各格的重复次数不同时，则用式（3-16-73）至式（3-16-80）计算。

$$T_4=\Sigma n_i\bar{y}_i \tag{3-16-73}$$

$$T_5=\Sigma n_i(\bar{y}_i)^2 \tag{3-16-74}$$

$$T_6=\Sigma n_i \tag{3-16-75}$$

$$T_7=\Sigma(n_i)^2 \tag{3-16-76}$$

$$T_8=\Sigma(n_i-1)(S_i)^2 \tag{3-16-77}$$

$$S_r^2=\frac{T_8}{(T_6-p)} \tag{3-16-78}$$

$$S_L^2=\left[\frac{T_5T_6-T_4^2}{T_6(p-1)}-S_r^2\right]\left[\frac{T_6(p-1)}{T_6^2-T_7}\right] \tag{3-16-79}$$

$$M=\frac{T_4}{T_6} \tag{3-16-80}$$

（2）门尼粘度试验方法的精密度测定　因为门尼粘度试验是目前测定生胶及未硫化混炼胶的加工性能的广泛通用方法，而且相应的标准都基本一致，ISO/TR 9272以门尼粘度试验方法的精密度测定作为典型实例说明方差分析在测定试验方法精密度中的应用。

试验方案是每个试验室都进行七种原材料（见表3-16-15），二次重复的测定，试验在几天内完成，共有11个试验室参加试验。因此试验室数$p=11$，水平数$q=7$，试验次数$n=2$，测定的是短时间的1型精密度。

全部试验结果见表3-16-16。表中所列的数值单位是门尼粘度计的转矩值。

进行门尼粘度试验方法精密度测定的基本计算过程是四步，即，

表 3-16-15 门尼粘度试验的原材料及条件

材料编号	材料名称	试验条件①	材料编号	材料名称	试验条件①
1	丁苯橡胶1500	ML_{1+4}, 100℃	5	并用胶(1500/15 05)	ML_{1+4}, 100℃
2	丁苯橡胶 1712	ML_{1+4}, 100℃	6	炭黑母炼丁苯橡胶(1712)	ML_{1+4}, 100℃
3	三元乙丙橡胶	ML_{1+4}, 125℃	7	天然橡胶	ML_{1+4}, 100℃
4	丁基橡胶	ML_{1+8}, 100℃			

① 此栏内表示的既有门尼粘度值的单位（ML），又有试验条件，含意详见GB6039—88。

表 3-16-16 门尼粘度原始试验结果表

试验室	试验胶料（试验水平）						
	1	2	3	4	5	6	7
1	46.0, 47.0	51.0, 51.0	68.0, 67.0	69.0, 69.0	68.0, 69.0	76.0, 76.0	99.0, 101.0
2	46.8, 50.4	49.2, 50.0	68.4, 69.6	68.3, 68.3	68.9, 69.6	75.8, 75.2	98.0, 100.0
3	46.9, 46.9	48.8, 49.9	68.1, 67.8	70.0, 70.3	69.0, 69.1	72.3, 74.2	100.0, 99.5
4	47.0, 46.0	51.0, 51.0	66.0, 66.0	68.0, 68.5	70.0, 70.0	69.0, 70.0	97.5, 98.0
5	45.6, 46.5	50.4, 49.9	65.1, 65.8	68.1, 68.6	68.3, 67.5	72.6, 73.6	98.7, 99.6
6	48.5, 47.0	51.0, 49.5	67.0, 66.0	68.0, 68.0	68.5, 67.0	79.0, 75.5	98.0, 96.0
7	46.2, 46.3	50.3, 50.1	68.0, 68.5	68.5, 68.5	68.7, 68.1	76.0, 77.1	100.2, 100.4
8	48.2, 48.9	52.4, 52.3	69.0, 70.0	69.5, 69.0	69.2, 70.2	80.4, 82.3	99.0, 99.1
9	46.0, 46.4	50.8, 50.8	69.0, 69.7	69.5, 69.4	68.9, 69.3	71.8, 72.4	98.9, 99.4
10	42.0, 42.5	51.0, 51.0	70.0, 71.0	69.0, 68.5	71.0, 70.5	76.0, 76.0	104.0, 103.0
11	46.0, 45.4	48.1, 48.3	70.0, 66.7	69.0, 68.6	68.3, 67.0	63.6, 61.6	93.0, 91.2
平均值	46.48	50.36	68.03	68.80	68.91	73.93	98.72

① 用表3-16-16的原始数据再计算出每格的均值，列入表3-16-17中；

② 用表3-16-16及表3-16-17的数据计算每格的格准差，列入表3-16-18中；

③ 用表3-16-18及表3-16-17的数据计算每种胶料的 r 及 R；

④ 根据表3-16-5的格式，列出精密度的测定结果表3-16-20。

表 3-16-17 门尼粘度试验格均值表

试验室	试验胶料（试验水平）							
	1	2	3	4	5	6	7	均值
1	46.5	51.0	67.5	69.0	68.5	76.0	100.0	68.36
2	48.6	49.6	69.0	68.3	69.25	75.5	99.0	68.46
3	46.9	49.35	67.95	70.15	69.05	73.25	99.75	68.06
4	46.5	51.0	66.0	68.25	70.0	69.5	97.5	66.96
5	46.05	50.15	65.45	68.35	67.9	73.1	99.15	67.16
6	47.75	50.25	66.5	68.0	67.75	77.25	96.5	68.71
7	46.25	50.2	68.25	68.5	68.4	76.55	100.3	68.35
8	48.55	52.35	69.5	69.25	69.7	81.35	99.05	69.96
9	46.2	50.8	69.35	69.45	69.1	72.1	99.15	68.02
10	42.25	51.0	70.5	68.75	70.75	76.0	103.5	68.96
11	45.7	48.2	68.35	68.8	67.65	62.6	92.1	64.77
均值	46.48	50.36	68.03	68.8	68.91	73.93	98.73	67.88

表 3-16-18 门尼粘度试验格标准差值表

试验室	试验胶料（试验水平）						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.707	0	0.707	0	0.707	0	1.414
2	2.546	0.566	0.849	0	0.495	0.424	1.414
3	0	0.778	0.212	0.212	0.0707	1.344	0.354
4	0.707	0	0	0.354	0	0.707	0.707
5	0.636	0.354	0.495	0.354	0.566	0.707	0.636
6	1.061	1.061	0.707	0	1.061	2.475	2.121
7	0.071	0.141	0.354	0	0.424	0.778	0.141
8	0.495	0.0707	0.707	0.354	0.707	1.344	0.070
9	0.283	0	0.495	0.0707	0.283	0.424	0.354
10	0.354	0	0.707	0.354	0.354	0	0.707
11	0.424	0.141	2.334	0.283	0.919	1.414	1.273
ΣS_{ij}^2	9.648	2.221	8.784	0.631	3.926	13.703	11.798
S^2_{max}	6.482	1.126	5.448	0.126	1.126	6.126	4.499

将表3-16-17及表3-16-18的结果综合在一起，得到表3-16-19，从表3-16-19的数据计算T_1（见式3-16-67）、T_2（见式3-16-68）、T_3（见式3-16-69），再根据式（3-16-70）算出各胶料的S_r，根据式（3-16-71）及式（3-16-65）、式（3-16-66）算出r及R。表3-16-19中的异常数据舍去的原因及判断方法见本节第四部分。将表3-16-19的标准差等值填入表3-16-4中，就得到该试验方法的精密度表。

表 3-16-19 门尼粘度数据综合表

试验室	试验胶料（水平）													
	1		2		3		4		5		6		7	
	S_i	$\bar{y}_i$	S_i	$\bar{y}$	S_i	$\bar{y}_i$	S_i	$\bar{y}_i$	S_i	$\bar{y}_i$	S_i	$\bar{y}_i$	S_i	$\bar{y}_i$
1	0.707	46.5	0	51.0	0.707	67.6	0	69	0.707	68.5	0	76	1.414	100
2	舍去	48.6	0.566	49.6	0.849	69	0	68.3	0.495	69.25	0.424	75.5	1.414	99
3	0	46.9	0.778	49.35	0.212	67.95	0.212	70.15	0.0707	69.05	1.344	73.25	0.354	99.75
4	0.707	46.5	0	51.0	0	66	0.354	68.25	0	70	0.707	69.5	0.707	97.5
5	0.636	46.05	0.354	50.15	0.495	65.45	0.354	68.35	0.566	67.9	0.707	73.1	0.636	99.15
6	1.061	47.75	1.061	50.25	0.707	66.5	0	68	1.061	67.75	2.475	77.25	2.121	96.5
7	0.071	46.25	0.141	50.2	0.354	68.25	0	68.5	0.424	68.4	0.778	76.55	0.141	100.3
8	0.495	48.55	0.0707	52.35	0.707	69.5	0.354	69.25	0.707	69.7	1.344	81.35	0.0707	99.05
9	0.283	46.2	0	50.8	0.495	69.35	0.0707	69.45	0.283	69.1	0.424	72.1	0.354	99.15
10	0.354	舍去	0	51.0	0.707	70.5	0.354	68.75	0.354	70.75	0	76	0.707	103.5
11	0.424	45.7	0.141	48.2	舍去	68.35	0.283	68.8	0.919	67.65	1.414	62.6	1.273	舍去
T_1	469.00		553.90		748.35		756.80		758.05		813.20		993.90	
T_2	22,005.83		27,903.110		50 936.113		52,071.815		52,249.73		60,354.13		98,814.26	
T_3	3.1654		2.221		3.3364		0.6312		3.9255		13.703		11.798	
S_r^2	0.3165		0.202		0.3364		0.0574		0.3569		1.246		1.073	
S_L^2	0.9228		1.0717		2.282		0.3688		0.7964		23.02		2.856	
S_R	1.113		1.129		1.618		0.653		1.074		4.930		1.982	
r	1.592		1.272		1.641		0.673		1.691		3.155		2.932	
R	3.151		3.194		4.579		1.848		3.039		13.94		5.610	

第十七章　电子计算机在橡胶物理性能试验中的应用

以前，橡胶物理测试仪器采用过机械偏转式仪表来指示材料的实验数据。随后，机械偏转仪器被电子仪表所代替。电子仪表的输出量被仪器放大后输出，数据记录在模拟式记录仪中，能较好地得出试验结果，还能以图表的形式给出。

60年代，电子计算机在橡胶物理试验中的应用不断出现[1~2]，明显地减少了处理实验数据的劳动。70年代初期，最早的微型电子计算机出现后，为改进橡胶物理测试质量创造了条件。到70年代后期，微型电子计算机较多地用于橡胶物理测试中，实验数据的自动处理，以及同预先给定的限定值进行比较已成为可能，从而，不再要求操作者整理实验数据。而且，橡胶实验仪器是在微型电子计算机控制下应用，因而在仪器系统设计方面有很大的灵活性。同时出现了一台电子计算机控制多台设备的情况。

到了80年代，微型电子计算机在橡胶物理试验中的应用非常普遍。现在，各种最新测试设备的特点是：采用微型电子计算机进行控制；能自动打印和输出结果；用电视屏幕进行显示；测试速度快，可靠性高等等。这些仪器由于配有微型电子计算机，成为精度高、自动化程度高、具有多功能的试验机。最近，各种测试仪器又向小型的、完全自动的及无人操作的方向发展。同时，另一应用趋向是发展成为完整的网，使电子计算机系统能对整个试验室或多个试验室和研究部门进行有效的控制和管理。

第一节　电子计算机在橡胶物理试验应用中的某些问题[3~7]

电子计算机在橡胶物理试验中的应用越来越广泛，不仅能进行数值计算、数据处理和分析，而且能控制仪器的运行和试验过程，乃至多层次的控制和管理等。

一、数值计算

采用各种计算方法，通过对具体数值的算术运算来得到数学问题的数值解，这方面的工作称为数值计算。在电子计算机出现以前，数值计算都是人工或借助于机械的计算器来完成，不仅效率低、速度慢，而且精度不高，容易出错。电子计算机的发展和普及为数值计算提供了强有力的工具，使其规模、效率、工作方式都发生了巨大变化。

数值计算是电子计算机的一项重要用途。利用电子计算机进行数值计算的完整步骤如下。

1．定义问题

解决一个问题之前首先必须对问题本身了解清楚，把握准确，尽可能将其严格定义，精确描述，这样既能避免多义性，又便于选择或研制好算法。

2．概述解法

总任务明确之后，按逐步求精结构程序设计的思想，把一个任务分成若干个子任务，严格规定各任务的具体功能，精确描述各任务之间的关系及联结方式。

3．选择和描述算法

根据各任务的具体功能、输入输出形式来确定具体的计算方法，即选择和描述算法。选

据，则$|x_n-x_{n-1}|$或$|x_n-x_{n-2}|$的数值也不应过大。对狄克松统计值，其计算公式按数据组的大小分别为式（3-16-81）～式（3-16-83）。

当数据在3～7个之内时，

$$Q_{10}=\frac{x_2-x_1}{x_n-x_1} \text{ 或 } Q_{10}=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1} \tag{3-16-81}$$

当数据在8～12个之内时

$$Q_{11}=\frac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1} \text{ 或 } Q_{10}=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2} \tag{3-16-82}$$

当数据在13个以上时

$$Q_{22}=\frac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1} \text{ 或 } Q_{22}=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_3} \tag{3-16-83}$$

用上述公式将一系列数据中的极端值代入，求出的统计值与表3-16-21[9]的值比较，如果计算值大于表值，则认为该数据是异常数据，应当舍弃。由公式可知，狄克松检验法检出的可能是一系列值中的最小的值，也可能是一系列值中的最大的值。每次只能检验一个，但检验过的那组数据又可再按新的最大或最小的值继续检验。

表 3-16-21 狄克松临界值表

试验界限	临界值			试验界限	临界值		
	H	5%	1%		H	5%	1%
$Q_{10}=\frac{x(2)-x(1)}{x(H)-x(1)}$ 或 $\frac{x(H)-x(H-1)}{x(H)-x(1)}$	3	0.970	0.994		22	0.468	0.549
	4	0.829	0.926		23	0.459	0.535
	5	0.710	0.821		24	0.451	0.526
	6	0.628	0.740		25	0.443	0.517
$Q_{11}=\frac{x(2)-x(1)}{x(H-1)-x(1)}$ 或 $\frac{x(H)-x(H-1)}{x(H)-x(2)}$	7	0.569	0.680		26	0.436	0.510
	8	0.608	0.717		27	0.429	0.502
	9	0.564	0.672		28	0.423	0.495
	10	0.530	0.635		29	0.417	0.489
	11	0.502	0.605		30	0.412	0.483
$Q_{22}=\frac{x(3)-x(1)}{x(H-2)-x(1)}$ 或 $\frac{x(H)-x(H-2)}{x(H)-x(3)}$	12	0.479	0.579		31	0.407	0.477
	13	0.611	0.697		32	0.402	0.472
	14	0.586	0.670		33	0.397	0.467
	15	0.565	0.647		34	0.393	0.462
	16	0.546	0.627		35	0.388	0.458
	17	0.529	0.610		36	0.384	0.454
	18	0.514	0.594		37	0.381	0.450
	19	0.501	0.580		38	0.377	0.446
	20	0.489	0.567		39	0.374	0.442
	21	0.478	0.555		40	0.371	0.438

在此用本节第三部分的数据作为实例说明狄克松检验法的应用。将表3-16-17的格均值表按每种胶料（每个水平）数据从小到大的顺序重新排列成表3-16-21，然后计算狄克松统计量，检验两端异常数据。

从表3-16-22看出，胶料3、胶料4、胶料5显然没有可疑的两端异常数据，因此只需计算胶料1的最小数据（式3-16-84），胶料2的最大数据（式3-16-85），胶料6的最大数据（式3-16-86）及胶料7的最小数据（式3-16-87）。利用式（3-16-82）、计算得到式（3-16-84）：

表 3-16-22 门尼试验方格均值的狄克松检验

顺序排列的试验值	胶料1(水平1)	胶料2(水平2)	胶料3(水平3)	胶料4(水平4)	胶料5(水平5)	胶料6(水平6)	胶料7(水平7)
1	42.25	48.2	65.45	68.0	67.65	62.6	92.1
2	45.7	49.35	66.0	68.25	67.75	69.5	96.5
3	46.05	49.6	66.5	68.3	67.9	72.1	97.5
4	46.2	50.15	67.5	68.35	68.4	73.1	99.0
5	46.25	50.2	67.95	68.5	68.5	73.25	99.05
6	46.5	50.25	68.25	68.75	69.05	75.5	99.15
7	46.5	50.8	68.35	68.8	69.1	76.0	99.15
8	46.9	51.0	69.0	69.0	69.25	76.0	99.75
9	47.75	51.0	69.35	69.25	69.7	76.55	100.0
10	48.65	51.0	69.5	69.45	70.0	77.25	100.3
11	48.6	52.35	70.5	70.15	70.75	81.35	103.5

$$Q_{11}=\frac{45.7-42.25}{48.55-42.25}=0.548 \tag{3-16-84}$$

利用式（3-16-82）计算得到式（3-16-85）：

$$Q_{11}=\frac{52.35-51.0}{52.35-49.35}=0.450 \tag{3-16-85}$$

利用式（3-16-82）计算得到式（3-16-86）：

$$Q_{11}=\frac{69.5-62.6}{77.25-62.6}=0.471 \tag{3-16-86}$$

利用式（3-16-82）计算得到式（3-16-87）：

$$Q_{11}=\frac{96.5-92.1}{100.3-92.1}=0.537 \tag{3-16-87}$$

从表3-16-21查出显著性水平为5%时11个数据的临界值$Q_{11\alpha}=0.502$，由于0.548和0.537都大于0.502，故胶料1及胶料7的最小数据可认为异常，从而舍弃，但0.450及0.471都不大于0.502，故胶料2的最大数据及胶料6的最小数据不能舍。表3-16-19就是进行了狄克松检验，舍去异常数据再计算r及R的。

3. 戈罗布斯（Grubbs）检验法

戈罗布斯的函数值形式如式（3-16-88）所示。

$$E=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}_n)^2}{\sum_{i=1}^{n-1}(x_i-\bar{x}_{n-1})^2} \tag{3-16-88}$$

式中 E——戈罗布斯统计量；

$\bar{x}_n$——一组数据x_1，x_2……x_n的总均值；

$\bar{x}_{n-1}$——一组数据x_1，x_2……$\bar{x}_n$去掉异常值（怀疑值）后剩下数据的均值。

如果计算的E大于表3-16-23[63]中的临界值，则以相应的概率判断确实有异常数据。后来蒂金（Tietjen）和穆尔（Moore）发展了该方法，可同时判断几个异常数据，其函数形式为式（3-16-89）。

表 3-16-23 戈罗伯斯检验临界值表

n \ α	0.01	0.025	0.05	0.10	n \ α	0.01	0.025	0.05	0.10
3	1.155	1.155	1.153	1.148	16	2.705	2.549	2.408	2.247
4	1.492	1.481	1.463	1.425	16	2.747	2.585	2.443	2.279
5	1.749	1.715	1.672	1.602	17	2.785	2.620	2.475	2.309
6	1.944	1.887	1.822	1.729	18	2.821	2.651	2.504	2.336
7	2.097	2.020	1.938	1.828	19	2.849	2.676	2.527	2.358
8	2.198	2.104	2.011	1.890	20	2.884	2.708	2.557	2.385
9	2.323	2.215	2.109	1.977	21	2.912	2.733	2.580	2.408
10	2.410	2.290	2.176	2.036	22	2.939	2.758	2.603	2.429
11	2.485	2.355	2.234	2.088	23	2.963	2.781	2.624	2.449
12	2.550	2.412	2.285	2.134	24	2.987	2.802	2.644	2.467
13	2.608	2.461	2.331	2.175	25	2.997	2.792	2.682	2.459
14	2.659	2.507	2.371	2.213					

$$E_1=\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{k}^{t}(x_i-\bar{x}_k)^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2} \tag{3-16-89}$$

式中 E_1——统计量；

$\bar{x}$——总均值；

$\bar{x}_k$——舍去异常数据（怀疑值）后剩下数据的均值。

（二）方差（或标准差）异常值的检验

1. 科克伦（Cochran）检验法

科克伦统计量是单边检验的统计函数，主要用来检验方差中最大值是否异常。其函数形式为式（3-16-90）：

$$C=\frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^{n}S_i^2} \tag{3-16-90}$$

式中 S_{max}——最大方差；

$\sum S_i^2$——各方格方差之和；

C——科克伦统计量。

如果$C_{计算}$大于表3-16-24[15]中的临界值，则以一定的显著性水平判断该方差为异常数据。将科克伦检验法具体应用到表3-16-18[13,15]中，检验方差S_{max}^2是否有异常数，代入式(3-16-90)得到胶料1至胶料7的$C_{计算}$值依次是：

0.672，0.507，0.620，0.199，0.287，0.447，0.381

从表3-16-24中查出当$\alpha=0.05$、$n=2$、$p=11$时$C_{表}=0.570$。因此，胶料1和胶料3的最大方差是异常数据，应舍去。表3-16-19的r及R值是经过科克伦检验舍弃上述异常数据后计算的。

2. 最大方差比最小方差检验法

函数F（表3-16-11）[15]在这种检验中的形式是式（3-16-91）：

表 3-16-24 科克伦最大方差试验临界值表

p①	n②=2		n②=3		n②=4		n②=5		n②=6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	—	—	0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.468	0.397
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.521	0.438	0.463	0.391	0.423	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.393	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.246
14	0.599	0.492	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.276	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.189
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.174
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135
28	0.382	0.308	0.255	0.209	0.202	0.168	0.173	0.146	0.154	0.131
29	0.372	0.300	0.248	0.203	0.196	0.164	0.168	0.142	0.150	0.127
30	0.363	0.293	0.241	0.198	0.191	0.159	0.164	0.138	0.145	0.124
31	0.355	0.286	0.235	0.193	0.186	0.155	0.159	0.134	0.141	0.120
32	0.347	0.280	0.229	0.188	0.181	0.151	0.155	0.131	0.138	0.117
33	0.339	0.273	0.224	0.184	0.177	0.147	0.151	0.127	0.134	0.114
34	0.332	0.267	0.218	0.179	0.172	0.144	0.147	0.124	0.131	0.111
35	0.325	0.262	0.213	0.175	0.168	0.140	0.144	0.121	0.127	0.108
36	0.318	0.256	0.208	0.172	0.165	0.137	0.140	0.117	0.124	0.106
37	0.312	0.251	0.204	0.168	0.161	0.134	0.137	0.116	0.121	0.103
38	0.306	0.246	0.200	0.164	0.157	0.131	0.134	0.113	0.119	0.101
39	0.300	0.242	0.196	0.161	0.154	0.129	0.131	0.111	0.116	0.099
40	0.294	0.237	0.192	0.158	0.151	0.126	0.128	0.108	0.114	0.097

① p为试验室数。
② n为试验数据数。

$$F=\frac{S_{max}}{S_{min}} \tag{3-16-91}$$

当$F_{计算}>F_{表值}$时，可以认为S^2_{max}是异常数据。

方差的检验还有极差法[11]等，本章主要介绍橡胶试验常用的方法。

五、数字的修约问题

（一）数字修约的一般规定

试验结果的精密度范围如何表示，如何正确取舍数据中的位数，这些问题除了按照实际情况和根据专业知识作出决定外，还应当遵照国家标准GB8170—87“数值修约规则”的有关要求。该标准除包括原GB1.1—81中的附录C内容外还增加了0.2单位修约、0.5单位修约及确定修约位数的表达方式等许多内容和概念，在科技、生产及一切经济活动中都是适用的。特别要注意传统的四舍五入法规定很粗，只有按GB8170的规定执行才能保证修约误差的对称性及平衡性，而不致因为修约带来新的误差。

（二）界限数值的修约

（1）标准在规定界限数值时，应当同时规定测量值在界限值附近时是否允许采用修约的方法。否则就会产生判定混乱的后果。

例如，一种用织物增强的输水橡胶管，规定其爆破压力不得小于0.75MPa。当某个样品的真值就是0.750MPa时，其测量值可能在 0.750±0.005MPa 范围内波动，如不允许修约，那么测量值为0.745～0.749时产品将判为不合格，这就有50%的概率使合格产品判为不合格；反之如果某样品胶管的真值是0.744MPa，那么测量值为0.745～0.749MPa 的概率也是50%，如果允许修约，则有50%的概率使不合格产品判为合格。所以，只要有测量误差存在，就必然有错判的可能性，即可能产生以真为假的第一类错判，也可能产生以假为真的第二类错判。问题就在于如何根据实际情况安排这两类错判概率的适当比例。另外，从输水胶管的实例可以看出，假如产品的接收概率相同，是否允许修约在界限值上相差最后一位有效数字的半个单位，如输水胶管允许修约的界限值为0.745MPa，不允许修约界限值为0.750MPa，这时它们的接收概率是相同的。

（2）当提高仪器精度或改变计量单位时，界限值的最后一位应当予以注意。以不改变原质量要求为原则确定新的界限值还常常需要做试验，例如当输水胶管的爆破压力界限值可以规定到小数点后第三位时，那么究竟确定为0.750MPa还是0.754MPa就需要做一定的工作。

总之，为正确计算试验数据，除了正确修约，正确使用有效数字外，还应当在界限数字等方面作出一些具体的规定。

六、回归分析

（一）概述

橡胶物理试验的各种性能之间，试验结果与使用性能之间常有一定的关系，这种关系不象物理、化学定律那样确定，而是存在一定的相关关系。回归分析就是研究这种相关关系的数学工具。例如拉伸强度与胶料的配合剂种类及用量的关系，定伸应力与圆盘振荡硫化仪试验的T_{90}之间都可以用回归分析的方法了解它们之间的关系。

显然，如果自变量只有一个，那么用图解法就可以解决变量之间的关系；但如果数据较分散，变量较多，那么回归分析就是较实用和精确的方法。回归分析不论一元还是多元，线性还是非线性，其一般过程可归纳为三步：

① 对自变量与应变量之间是否有响应关系进行分析；

② 估计自变量与因变量之间的适当形式的关系式；

③ 用方程解出可以解释的因变量的变化，并用残差分析求出随机误差的影响，因为随机误差的影响往往无法解释。

（二）回归方程及相关系数

1．回归方程

（1）一元线性回归方程的一般形式如式（3-16-92）所示。对符合式（3-16-92）

$$y=ax+b \tag{3-16-92}$$

关系的一组数据（x_1，y_1），（x_2，y_2）……（x_i，y_i）……（x_n，y_n）画图如图3-16-11。图中任一点（x_i，y_i）与回归直线在y轴方向的距离为（y_i-a-bx_i），该距离称为残差。最小二乘法的原理就是最佳回归线是各点距该直线的残差平方和为最小的回归直线。该直线的斜率b由式（3-16-93）及截矩a由式（3-16-94）求出。

图 3-16-11 一元线性回归图

$$b=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_iy_i-\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i\sum_{i=1}^{n}y_i}{n}}{\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2}{n}} \tag{3-16-93}$$

$$a=\frac{\sum_{i=1}^{n}y_i}{n}-b\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n} \tag{3-16-94}$$

一元回归方程是应用最广的关系式，因为通过变量代换，许多非线性方程可以变换为线性关系，如图3-16-12的曲线关系$\frac{1}{y}=a+\frac{b}{x}$可以通过$\left(\frac{1}{y}\right)=y$，$\left(\frac{1}{x}\right)=X$的代换变为$y=aX$的直线关系形式。可以进行这种变换的函数很多，如$y=ae^{bx}$，$y=ax^b$，$y=a+b\log x$，$y=a^{\frac{b}{x}}$等[3,11]。

图 3-16-12 $\frac{1}{y}=a+\frac{b}{x}$函数曲线

（2）一元非线性回归函数如不能变换为线性函数就采用多项式回归（式（3-16-95））方法，根据需要确定项数。应用电子计算机解决这类问题并

$$y=a_0+a_1x+a_2x^2+\cdots\cdots+a_mx^m \tag{3-16-95}$$

不困难。

（3）多元回归方法，如果所有自变量都是独立变量，则对m个自变量、因变量y的函数关系式用式（3-16-96）表示。

$$y=a+b_1x_1+b_2x_2+\cdots\cdots+b_mx_m \tag{3-16-96}$$

式中
$$a=\bar{y}-\sum_{i=1}^{m}b_i\bar{x}_i$$

$b_1\cdots\cdots b_m$由矩阵方程（3-16-97）表示。

$$\begin{aligned}&L_{11}b_1+L_{12}b_2+\cdots\cdots+L_{1m}b_m=L_{1y}\\&L_{21}b_1+L_{22}b_2+\cdots\cdots+L_{2m}b_m=L_{2y}\\&L_{m1}b_1+L_{m2}b_2+\cdots\cdots+L_{mm}b_m=L_{my}\end{aligned} \tag{3-16-97}$$

式（3-16-97）中的L_{ij}、L_{iy}、L_{yy}由式（3-16-98）、式（3-16-99）及式（3-16-100）求出。

$$L_{ij}=\sum_{k=1}^{n}(x_{ik}-\bar{x}_i)(x_{jk}-\bar{x}_j) \tag{3-16-98}$$

$i=1,\ 2,\ \cdots\cdots m;\quad j=1,\ 2,\ \cdots\cdots m$。

$$L_{iy}=\sum_{k=1}^{n}(x_{ik}-\bar{x}_i)(y_k-\bar{y}) \tag{3-16-99}$$

$i=1,\ 2,\ \cdots\cdots m;$

$$L_{yy}=\sum_{k=1}^{n}(y_k-\bar{y})^2 \tag{3-16-100}$$

式中
$$\bar{x}_i=\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}x_{ik}\qquad i=1,\ 2\cdots\cdots m;$$

$$\bar{y}=\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}y_k$$

以上讨论的是线性多元回归，对非线性的多元回归，其中自变量之间往往有交互作用，在此不再讨论。

图 3-16-13 回归线的置信区间

（4）回归方程的置信区间 以一元回归方程$y=f(x)$为例，作为因变量y，由于试验误差的存在，必然存在一个以一定概率水平估计y范围的置信区间，如果是线性回归，就是一个把回归直线夹在中间的置信范围，如图3-16-13所示。同样，也可以用方差分析法将因变量y的误差分为随机误差S_t^2和其它误差S_R^2。S_t^2由式（3-16-102）求出，总偏差平方和S由式（3-16-101）求出，$S^2-S_t^2=S_R^2$就得到回归平方和S_R，S_t又叫残差平方和。

$$S^2=\sum_{i=1}^{m}(y_i-\bar{y})^2 \tag{3-16-101}$$

$$S_t^2=\sum_{i=1}^{m}(y_i-\hat{y}_i)^2 \tag{3-16-102}$$

式中 y_i——单个试验结果；

$\hat{y}_i$——自变量对应的回归线值（或回归方程计算结果）；

$\bar{y}$——全部试验结果总均值。

2. 回归方程的检验

（1）相关系数检验法 通过相关系数的计算以确定回归方程中因变量与自变量的关系的拟合程度。以一元线性回归方程为例，其相关系数 r 由方程（3-16-103）求出。

$$r=\frac{L_{xy}}{\sqrt{L_{xx}L_{yy}}} \tag{3-16-103}$$

式中 r——相关系数；

$$L_{xy}=\sum(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})$$
$$L_{xx}=\sum(x_i-\bar{x})^2$$
$$L_{yy}=\sum(y_i-\bar{y})^2$$

相关系数 r 是 $+1\sim-1$ 间的实数，当 r 接近 $+1$ 时，y 与 x 是正相关；当 r 接近 -1 时，y 与 x 是负相关；r 接近零时，y 与 x 相关性很差。r 的值与试验次数有关（见表3-16-25）[15]。例如当 $n=6$ 时，$|r|>0.811$ 就可以以95%的概率判断 y 与 x 线性相关，但当 $n=72$ 时，$|r|>0.232$ 就能以同样概率判断 y 与 x 线性相关。实际上，n 大临界值小，n 小临界值大，这是相关系数检验法的缺点。

表 3-16-25 相关系数检验表

$n-2$	5%	1%	$n-2$	5%	1%	$n-2$	5%	1%
1	0.997	1.000	16	0.468	0.590	35	0.325	0.418
2	0.950	0.990	17	0.456	0.575	40	0.304	0.393
3	0.878	0.959	18	0.444	0.561	45	0.288	0.372
4	0.811	0.917	19	0.433	0.549	50	0.273	0.354
5	0.754	0.874	20	0.423	0.537	60	0.250	0.325
6	0.707	0.834	21	0.413	0.526	70	0.232	0.302
7	0.666	0.798	22	0.404	0.515	80	0.217	0.283
8	0.632	0.765	23	0.396	0.505	90	0.205	0.267
9	0.602	0.735	24	0.388	0.496	100	0.195	0.254
10	0.576	0.708	25	0.381	0.487	125	0.174	0.228
11	0.553	0.684	26	0.374	0.478	150	0.159	0.208
12	0.532	0.661	27	0.367	0.470	200	0.138	0.181
13	0.514	0.641	28	0.361	0.463	300	0.113	0.148
14	0.497	0.623	29	0.355	0.456	400	0.098	0.128
15	0.482	0.606	30	0.349	0.449	1000	0.062	0.081

对多变量的线性回归，相关系数 R 用式（3-16-104）求出：

$$R=\sqrt{\frac{S_R^2}{L_{yy}}} \tag{3-16-104}$$

式中 S_R^2——回归平方和；

L_{yy}——总偏差平方和。

（2）F检验法 将回归平方和 S_R^2 和残差平方和分别除以它们的自由度 f_R 及 f_r，得到相应方差值 $\overline{S_R^2}$ 及 $\overline{S_r^2}$，这样求出 $F_{计算}$ 见式 3-16-105，与表3-16-10的临界值相比，如 $F_{计算}>F_{表}$，则相关性好，所建立的回归方程是可信的。

$$F=\frac{\overline{S_R^2}}{\overline{S_r^2}} \qquad (3\text{-}16\text{-}105)$$

3. 橡胶物理试验应用回归分析法实例

（1）胶料的老化时间与其疲劳寿命的相关性分析　表3-16-26列出某胶料在老化一定时间对应的疲劳寿命。

表 3-16-26　某胶料的疲劳寿命与老化时间原始数据

x_i，日 老化时间	1	2	3	4	4.5	8	9	10	11	12	13.5	15
y_i，次 疲劳寿命	40.8	38.7	42.9	41.4	40.5	41.7	37.8	32.7	33.3	36.9	30.0	31.2

利用式（3-16-103）求出 $r=-0.831$，查表3-16-23得 $r_{表}=0.576$，因此 $|-0.831|\geqslant 0.576$，说明 x_i（老化时间）与 y_i（疲劳寿命）线性相关（显著性水平 $\alpha=0.05$）。如果用式（3-16-101）及式（3-16-102）求出 $S_R^2=151.86$、$S_r^2=68.18$、自由度 $f_R=2-1=1$、$f_r=12-2=10$，代入式（3-16-105）得到 $F_{计}=\frac{151.86}{6.82}=22.27$，从表3-16-11得到 $F_{表}(\alpha=0.05)=4.96$，$F_{计}>F_{表}$，故从F判别法得到一致的结果，即 x_i（老化时间）与疲劳寿命线性相关。

图 3-16-14　r 及 R 对门尼粘度平均水平值的回归直线图（丁基橡胶例外）

利用式（3-16-93）及式（3-16-94）求出斜率 b 和截距 a，得到 x_i 与 y_i 的回归方程（3-16-106）：

$$y_i=43.405-0.785x_i \qquad (3\text{-}16\text{-}106)$$

（2）门尼粘度的精密度试验结果[9,21]　由表3-16-20的 r、R 与对应的门尼粘度平均值的关系得到 r 或 R 与门尼粘度是线性相关的，回归方程分别为式（3-16-107）及式（3-16-108），回归直线见图3-16-14。

$$y_r=-0.16+0.033x_r \qquad (3\text{-}16\text{-}107)$$

$$y_R=0.32+0.052x_R \qquad (3\text{-}16\text{-}108)$$

第六节　试验设计

一、试验设计的概念及目的

进行试验方法研究、仪器精密度分析、制订或修订标准等工作时，除研究已有的结果外，还常常需要做一批或多批试验以保证结论的可靠。进行试验必须首先作试验设计，好的试验设计，次数不多就能得到满意的结果；反之，劳而无功甚至导致错误结论。

橡胶物理试验的试验设计中应尽量消除一些不需要的变异性而保留那些要研究的重要因素。如同时进行老化前后的试验以便消除不同时间里操作人或操作仪器可能产生的变化。又如同时制备一大批试验胶料就要将所炼的不同辊胶料混合后再分成几部分；硫化胶片按随机

方法分发给各试验室，这样减少或消除了各辊胶之间、不同的硫化平板之间、不同模型及模型不同位置、不同批硫化等的变异性，如果将硫化胶片裁切成试样再随机分发给各试验室，又减少了裁切过程的变异性。总之，应当以下述四点作为设计的原则。

（1）试验的可变因素不能任意简化，除非确有依据，否则应考虑每个因素。

（2）试验范围应大于规定范围，因为有时小范围的规律不一定符合大范围的情况。

（3）设计应当合理。简单问题可用全面试验法或因素轮换法，多因素的复杂问题应采用正交设计、回归设计、均匀设计等方法，否则不是得不到结论就是可能导致错误结论。

（4）试验次数应当足够，做一次试验就企图下结论是不够可靠的，但也不是越多越好，如磨耗试验的次数太多就必然使磨耗面的变化成为无法控制的系统误差，反而增加了变异性。

二、试验方案的设计法

（一）全面试验设计法

全面试验设计法就是使参加试验的所有变化因素及全部水平都有配合的机会，设 p 个因素，q 个水平，重复相同的次数 n，则全部试验次数是 pqn 次。全面的因素试验可以得到各个因素的测量值关系曲线，因此不同因素之间的关系就从曲线之间是否有交叉看出，如曲线相交，说明因素之间有交互作用，如果曲线间基本平行，说明无交互作用。

全面试验设计法的优点是可以完整无缺地得到所有变化因素及各个水平的影响。但它只适用于因素及水平数有限的情况，多因素多水平的试验往往由于时间、成本及人力、物力原因无法采用全面试验设计法。

（二）正交试验设计法

正交试验设计法是根据正交表[15]来布置试验。表3-16-27是一套正交设计表之一，L表示正交表，9表示该表有9行，在试验设计中表示9次试验；4表示该表有4列，在试验设计中表示最多允许有4个因素；3表示每列又有3个变化，在试验设计中表示每个因素有3个水平。如果每个因素每个水平重复3次试验，那么全面试验设计法要做36次试验，但正交设计法做9次试验就可达到预期目的。

表 3-16-27　$L_9(3^4)$ 正交表

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

注：任意二列间的交互作用为别外二列。

正交试验法的优点是因素水平分布均匀、整齐可比，使用方便、分析简单、试验方案编制也较简单而且还可以看出因素间的交互作用和各因素的影响主次程度等。

（三）区组试验设计法

如果实际情况除了考察变化的因素外，其它条件不可能完全一致，这时就用分组的方法使每组内条件基本一致。每个区组中如果每个因素每个水平都能出现，叫做完全区组试验。

例如有三个因素的圆盘振荡式硫化仪试验（温度、摆动频率、摆动角），设三台仪器同时参加和三个水平的试验，这样每台仪器算一个区组，这就是一个完全区组试验。完全区组试验从试验布置到数据分析都比较方便，有条件时应尽量采用。但当条件所限必须使用不完全区组试验时，用平衡不完全区组设计也可以达到目的，例如要比较四个配方制成的飞机轮胎，由于一个飞机只有两条轮胎可装，所以用六架飞机，将轮胎进行排列组合设计成平衡不完全区组的试验方案，可以取得满意的对比结果。区组试验设计法是正交试验设计法的发展，要应用这种方法请参看有关资料[11]。

（四）均匀设计法

对因素较多，水平也较多的试验，有时正交法也难以进行，如4因素6水平用正交法也需做72次试验，但用均匀设计法做6次试验则可得出结果。该法是根据U表[15]安排试验，表3-16-28是U表之一。

表 3-16-28 $U_5(5^4)$表及使用说明

试验号＼列号	1	2	3	4
1	1	2	4	3
2	2	4	3	1
3	3	1	2	4
4	4	3	1	2
5	5	5	5	5

$U_5(5^4)$表

因素数	列号			
2	1,	2		
3	1,	2,	4	
4	1,	2,	3,	4

$U_5(5^4)$使用说明表

看上去U表与正交表类似，如列数表示因素数，行数表示试验次数，但U表各列不是均衡的，使用时应注意说明见表3-16-28。

（五）回归设计法

将正交法与回归分析相结合起来产生的新方法，使试验效率和结果的可靠性都有很大提高，具体方法请参考有关资料[16]。

三、试验设计法在橡胶物理试验中的应用

例1 比较二种含量的促进剂及硫黄，二个硫化条件的胶料压缩永久变形性能有什么差别。

设促进剂为因素1，硫黄为因素2，硫化时间为因素3，二个不同的含量或条件则为2个试验水平。这个3因素2水平的试验用正交设计的$L_4(2^3)$表，具体试验安排见表3-16-29。

表 3-16-29 应用$L_4(2^3)$表的试验设计表

试验数＼因素	1	2	3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

例2 为加快试验进度在七个疲劳试验机上同时进行7种胶料疲劳试验，考虑到消除试验机间的差别造成的系统误差，必须进行试验设计。

设7种胶料是A、B、C、D、E、F、G，试验机为1～7号；表3-16-30列出了完全区组的试验设计。

表 3-16-30 不同试验机不同胶料的完全区组试验

试验机号 \ 疲劳次数（万次）	1	2	3	4	5	6	7	试验机号 \ 疲劳次数（万次）	1	2	3	4	5	6	7
1	A	B	C	D	E	F	G	5	E	D	B	C	A	G	F
2	B	E	A	G	F	D	C	6	F	C	D	A	G	E	B
3	C	F	G	B	D	A	E	7	G	A	F	E	B	C	D
4	D	G	E	F	C	B	A								

例 3 为消除胶片不同位置，模型不同等的系统误差，在将5个胶片裁成的4个位置的哑铃形试样向5个试验室发放时需要设计分发方案。

设试验室是1～5号，胶片是A、B、C、D、E号，试样位置是1～4号。则试样分发方案如表3-16-31所示。

表 3-16-31 试样的分发方案

试样位置 \ 试验室	1	2	3	4	5	试样位置 \ 试验室	1	2	3	4	5
1	A	E	D	C	B	3	C	B	A	E	D
2	B	A	E	D	C	4	D	C	B	A	E

试验设计实例介绍到此，设计法的应用请参看有关专著[11][15]。

主要参考文献

〔1〕 复旦大学数学系，《概率论及数理统计》，上海科学技术出版社，1962年。
〔2〕 王梓坤，《概率论基础及其应用》，科学出版社，1976年。
〔3〕 江体乾，《化工数据处理》，化学工业出版社，1984年。
〔4〕 中国科学院数学研究所统计组，《常用数理统计方法》，科学出版社，1973年。
〔5〕 胡宣达，《数理统计初步》，江苏教育出版社，1984年。
〔6〕 ASTM D3040—81.
〔7〕 BS 5324—76.
〔8〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubbers", Applied Science publishers LTD., London, 1979.
〔9〕 ASTM D4483—85.
〔10〕 GB 3358—82.
〔11〕 方开泰 马毅林 吴传义 刘璋温，《数理统计与标准化》，技术标准出版社，1981年。
〔12〕 Barker, L. R. and Smith, J. F., Polymer Testing, 5, (1985).
〔13〕 JIS，品质管理，日本规格协会，1985.
〔14〕 ASTM E178—80.
〔15〕 中国科学院数学研究所概率统计组，《常用数理统计表》，科学出版社，1974年。
〔16〕 方开泰，应用数学学报，4，(1980)。
〔17〕 中国科学院数学研究所统计组，《方差分析》，科学出版社，1977年。

(18) Brown, R P, Polymer Testing, 6, (1985).
(19) GB 8170—87.
(20) ISO 5893—85.
(21) ISO TR 9272—86.
(22) GB 2828—87.

第十七章　电子计算机在橡胶物理性能试验中的应用

以前，橡胶物理测试仪器采用过机械偏转式仪表来指示材料的实验数据。随后，机械偏转仪器被电子仪表所代替。电子仪表的输出量被仪器放大后输出，数据记录在模拟式记录仪中，能较好地得出试验结果，还能以图表的形式给出。

60年代，电子计算机在橡胶物理试验中的应用不断出现[1~2]，明显地减少了处理实验数据的劳动。70年代初期，最早的微型电子计算机出现后，为改进橡胶物理测试质量创造了条件。到70年代后期，微型电子计算机较多地用于橡胶物理测试中，实验数据的自动处理，以及同预先给定的限定值进行比较已成为可能，从而，不再要求操作者整理实验数据。而且，橡胶实验仪器是在微型电子计算机控制下应用，因而在仪器系统设计方面有很大的灵活性。同时出现了一台电子计算机控制多台设备的情况。

到了80年代，微型电子计算机在橡胶物理试验中的应用非常普遍。现在，各种最新测试设备的特点是：采用微型电子计算机进行控制；能自动打印和输出结果；用电视屏幕进行显示；测试速度快，可靠性高等等。这些仪器由于配有微型电子计算机，成为精度高、自动化程度高、具有多功能的试验机。最近，各种测试仪器又向小型的、完全自动的及无人操作的方向发展。同时，另一应用趋向是发展成为完整的网，使电子计算机系统能对整个试验室或多个试验室和研究部门进行有效的控制和管理。

第一节　电子计算机在橡胶物理试验应用中的某些问题[3~7]

电子计算机在橡胶物理试验中的应用越来越广泛，不仅能进行数值计算、数据处理和分析，而且能控制仪器的运行和试验过程，乃至多层次的控制和管理等。

一、数值计算

采用各种计算方法，通过对具体数值的算术运算来得到数学问题的数值解，这方面的工作称为数值计算。在电子计算机出现以前，数值计算都是人工或借助于机械的计算器来完成，不仅效率低、速度慢，而且精度不高，容易出错。电子计算机的发展和普及为数值计算提供了强有力的工具，使其规模、效率、工作方式都发生了巨大变化。

数值计算是电子计算机的一项重要用途。利用电子计算机进行数值计算的完整步骤如下。

1．定义问题

解决一个问题之前首先必须对问题本身了解清楚，把握准确，尽可能地其严格定义，精确描述，这样既能避免多义性，又便于选择或研制好算法。

2．概端解法

总任务明确之后，按逐步求精结构程序设计的思想，把一个任务分成若干个子任务，严格规定各任务的具体功能，精确描述各任务之间的关系及联结方式。

3．选择和描述算法

根据各任务的具体功能、输入输出形式来确定具体的计算方法，即选择和描述算法。选

择算法时应考虑具体任务的性质和特点，现有机器的精度、容量、速度以及它所配备的算法语言等。算法可从有关资料中选择标准或现成的，也可特别研制。

4．选择一相适应的算法语言，将上一步描述的算法程序化

5．调试

在程序的设计过程中已考虑到程序的正确性问题。但程序编制成后还需进一步的调试，通过人工和上机运行检查各程序的动态执行流程和输出是否合乎要求，以保证它的正确性。

6．整理资料

程序的资料整理工作是一个连续贯穿在整个过程中的工作。第一步的详细说明，第二步的算法描述，第三步程序本身都要做为程序资料的一部分加以整理保存。以便将来进一步完善和供用户使用。

7．程序维护

在程序运行中应经常注意观察，以便发现新的隐患，及时修改。并做一些必要的维护工作，以延长程序的生命期。

二、测试仪器的智能化、配套使用和自动化实验系统

橡胶物理测试仪器同其它电子仪器一样，在其发展道路上，由于不断采用半导体工艺和电子计算机技术的新成就，经历过晶体管化、数字化、集程电路化和程序控制化等阶段，现在更由于微型电子计算机的引入而向“智能化”的阶段发展。所谓“智能化”就是使测试仪器在具有数据信息加工和处理能力的同时还具有一定程度的自我管理能力。美国自1975年开始设计的先进电子仪器，几乎全部采用了微型电子计算机。近来，美国、日本等技术先进的国家新生产的测试仪器都具有智能化特点，有自动调零、自动校准、自动换档、自动寻找故障和自动处理数据等功能。

此外，由于设计出仪器的标准接口，能够根据不同实验的需要，将各种测试仪器设备随意组合，进行配套使用。目前通行的“通用接口母线”（GPIB或IEEE-488）就是这样一种仪器标准接口。这种仪器标准接口的结构简单，接口电路部分都已分别装在仪器内，外面只需用无源的接口母线电缆简单地接插相连。它允许联接多至10余台仪器设备，组成一个自动化的测试系统。在系统中可以有1台微型电子计算机作为控制器，用以发出各种测试、传递和记录数据的命令。系统中的其它仪器设备，一部分供测试或采集实验数据用；另一部分供记录和输出数据用，如打印机或绘图仪等。试验人员可通过键盘发出命令，使整个系统自动地进行测试和记录等。

由于大规模集成电路的不断发展，不仅生产出各种微处理单片，还设计制造出形形色色的具有特殊功能、能够满足各种要求的大规模集成电路单片，例如各种大容量和高速度的存贮器、可编程序外围接口、各种规格的模数转换器和数模转换器等。这样就能按照不同试验的要求，用微处理单片和其它单片设计和组成自动化测试系统。在这样的系统中，从实验数据的采集、处理和计算到试验过程的控制，都是在微型电子计算机的统一管理下自动地进行的。对于较简单的试验，或对于整个实验室，可组成具有分层次的控制和管理系统。

三、过 程 通 道

电子计算机在橡胶物理测试应用中，过程通道是电子计算机与测试仪器（或测试现场）相互交换信息的重要部件。过程通道可分为输入过程通道与输出过程通道。输入过程通道又

分为模拟量输入和数字量输入两部分。输入过程通道与电子计算机联系密切，完成对测试对象的各种测量参数信号的标度变换、采样、数据放大、模数转换和数字量输入等。输出过程通道也可分为两部分，即模拟量输出过程通道和数字量输出过程通道。

（一）输入过程通道

输入过程通道一般由下面几个单元组成：标度变换器、采样单元、数据放大器、模拟量数字转换器（A/D转换器）、数字量输入单元等。

图3-17-1为输入过程通道的方框图。测试对象的参数（温度、压力、流量等）通过测量元件、变送器和转换器，转换成电平信号。为了能用同一个输入过程通道来测量不同的输入电平信号，就必须用标度变换器将信号变换成统一的电平信号。然后，各种测量参数信号经

图 3-17-1 输入过程通道

采样单元的开关矩阵依次接入数据放大器进行直流放大。放大后的信号送至模数转换器中，把模拟量电压信号转换成数字代码，然后送到电子计算机中，完成数据输入的任务。另外，测试对象如有开关量输入信号和脉冲量输入信号，也可直接送入电子计算机中。

1．标度变换器

目前使用较多的标度变换器是直流电压制标度变换器，它把各种被测信号变换成统一的直流电压信号。测量参数中以温度信号较多，在温度较低且精度要求较高的情况下，一般采用铂电阻作为测温元件。其它参数的测量，可类似地设计专门的标度变换器对压力、流量等信号进行变换。

2．采样单元

采样单元的作用是把已变换成统一电压信号的测量参数值按程序的要求接入数据放大器的输入端。采样单元是一个多点切换开关。目前，直流小信号采样单元的较理想采样元件是干簧继电器和无触点（晶体管）开关元件，它们各有优缺点。采样单元究竟采用何种采样元件要根据实际情况决定。在工作频率要求不高的场合，建议使用干簧继电器做采样单元的采样元件。

3．数据放大器

采样单元输出的信号一般不能直接送往模-数转换器，中间要经过数据放大器予以放大。数据放大器一般都是直流放大器，其频带应以零频开始，而截止频率则与测量速度有关。测量速度越高，则频带应宽。近来常用的放大器有三大类型：调制式直流放大器；直接耦合直流放大器；双通道放大器。这些放大器在特性上各有利弊，应根据使用要求进行选择。

4. 模-数转换器

模-数转换器（A/D转换器）是一个把模拟量信号转换成等价的数字量信息的装置。在试验中遇到的物理量往往是连续的模拟量，如各种电讯号的变化，温度、压力、流量的变化，各种机械量的线位移或角度的变化等都是连续的形式出现。不能把诸如电压这样的量直接送到电子计算机内进行运算，而必须把电压的数值变为数字的形式才能送到电子计算机，这一任务要靠A/D转换器来完成。由于电子计算机的运算速度很高，计算精度也高，就要求A/D转换器也能适应高速、高精度的要求。

5. 数字量输入单元

数字代码输入、开关量输入、脉冲量输入可归并为数字量输入。其输入寄存可用晶体管触发器、保持型继电器、记忆磁心和计数器等作寄存器。第一种适用于数字量输入点数少，但速度要求高的情况；第二种的特点是比较经济；第三种适用于数字量输入点数多的场合；第四种多用于需累计脉冲量的场合。

（二）输出过程通道

电子计算机对试验对象的参数经过巡回检测、数字运算和逻辑分析后，有的要通过输出过程通道控制电动执行器或气动执行器调节试验对象参数，实现对试验现场的控制。

输出过程通道可分为两类：模拟量输出通道；数字量输出通道。

1. 模拟量输出通道

模拟量输出通道将电子计算机与外部执行机构联系起来。因为电子计算机输出是二进制数字信息，而许多执行机构如控制器记录仪等是按模拟量输入来工作的。因此模拟量输出通道的首要任务是实现数字量到模拟量的转换，这由通道中的主要部件数模转换器（D/A转换器）来完成。对模拟量输出通道的特殊要求，除了有高度可靠性，保证一定精度和稳定性外，还必须有输出保持的功能，以保证被控对象的可靠工作。

2. 数字量输出通道

数字量输出通道的主要目的是为控制对象提供产生数字的控制信号和动作。这种信号和动作可能是电流或电压信号，或者是半导体开关动作或继电器的触点开关动作。

四、微处理器的选择

在橡胶物理试验中应用的电子计算机，原来多为台式电子计算机、小型电子计算机和工业控制电子计算机等，后来由于微型电子计算机的迅速发展，多采用微型电子计算机，它既可作数据处理和计算，又可用于逻辑判断和控制等。微型电子计算机发展至今天，已有许多机种和规模，可根据不同的用途来选择不同的机型。

微型电子计算机的核心部件是微处理器。不同的应用应选择不同的微处理器，这样才能较好地满足给定的任务，又使整个系统的成本、体积、功耗等最低。例如，一般工业应用中的逻辑控制系统，它需要较多的接口，而数据处理的工作量不大，对于这种应用，应选用一种面向输入/输出的微处理器。对于有大量计算的应用场合，应选用16位微处理器，甚至采用32位微处理器。

微处理器的主要指标包括：指令、字长和速度。不同的微处理器有不同的指令系统。有些微处理器的指令系统适用于控制系统，而有些微处理器的指令系统则适用于数据处理。例如Intel 8080微处理器的指令系统只能处理无符号的数，因此，不适用于数据处理而主要用于控制。MC 6800微处理器的指令系统，也是主要适用于控制，但能进行一些数据处理的工

作。而MC 68000和Z8000微处理器则主要用来进行数据处理。

五、电子计算机编程及语言

使用电子计算机时，必须事先把求解的问题或控制和处理数据的方式分解为电子计算机可以执行的各种基本运算，按照机器能够识别的格式编制好整个计算步骤，这一步骤称为编程序。程序由许多条基本指令组成，每一条指令规定了电子计算机应执行什么操作，从何处获得操作数据。把编制好的程序和有关原始数据送入电子计算机后，电子计算机自动按照程序编排的次序逐条执行程序中的指令，直至最后计算出所需的结果。

编程序时常使用三种语言。第一种为机器语言，即通常说的指令。它由一组二进制（八进制或十六进制）代码组成，能为电子计算机直接识别。电子计算机内存中保存的程序都是这种形式的语言。用机器语言编写程序是一件十分繁琐的工作。由于这种语言与人们习惯用的语言差别太大，难学、难写、难记、难检查、难修改，而且不同机器间又不通用，因此给电子计算机的推广使用造成了很大的障碍。

第二种语言称为汇编语言，它由各种符号及数字组成。汇编语言虽然比机器语言容易了解和掌握，但它与机器语言是一一对应的，即它的一条程序代表机器的一条指令，所以编制程序的工作量没有减少，工作效率仍然很低。编程人员必须了解掌握电子计算机的指令功能和编程技巧。各种电子计算机的汇编语言也有很大差别，为某一机器而编制的程序也不能在另一种机器上使用。

第三种语言即所谓的高级语言（又称算法语言），例如BASIC、FORTRAN、COBOL、PL/I等。这些语言的每一条程序和机器指令间不存在一一对应的关系，往往是一条程序代表着数量很大的一组机器语言。这些高级语言很接近于人们习惯用的语言和数学语言。和汇编语言一样，电子计算机不能直接接受和执行这种语言，必须要有编译程序（或解释程序）将它翻译成机器指令的程序才能执行。用高级语言编写程序不仅简单、容易掌握，能大大节省编程人员的工作量，而且通用性强，用某一种高级语言编写的程序几乎可以不加修改地使用在不同的电子计算机上，这给使用者带来了很大的方便。

第二节　电子计算机用于试验数据处理和计算

电子计算机用于橡胶物理试验数据处理和计算时，通常是处于“脱机”情况下进行的，即电子计算机与试验仪器脱离，没有直接连接。处理试验数据时，首先要测得试验数据，再向电子计算机系统输入一个高级语言（如FORTRAN）编写的数据处理程序和测得的试验数据，经电子计算机处理和计算后，最后打印输出结果。

用脱机电子计算机系统处理试验数据有以下缺点：①用人工方法读取数据精度低，再经过复杂的运算，其最后计算结果误差大；②由于实验人员从获得试验数据到最后得知实验结果所需时间较长，因此无法及时对试验的成败好坏作出相应的判断。

尽管脱机电子计算机系统在数据处理方面有上述缺点，但仍然是橡胶物理试验数据处理的主要手段之一。

一、微型电子计算机系统的选择原则

现在，橡胶物理试验的数据处理和计算大部分采用了微型电子计算机系统。对微型电子计算机系统的选择，除了考虑主机的字长、运算速度和内存空间的大小外，还应重视以下几

个方面。第一，微型电子计算机系统要能满足应用需要。它不仅要有丰富的软件，并且要求所配的软件应与国际上流行的互相兼容。优质的微型电子计算机应具有面向机器的系统软件及面向广大用户的支持软件和面向现场的应用软件，对我国来说最主要的是灵活、方便、汉字处理功能强。第二，微型电子计算机要适应变化的环境。由于事业发展很快，要求机器具有很大的灵活性，可以扩充，可以变换组合，亦可组成局部网络。第三，要有成套的服务知识，经销户要面向用户，为用户开发应用系统和应用软件，保证机器发生故障时能及时得到修理。第四，机器的质量要可靠，机器的性能要有良好的质量来保证。第五，价格要合理。在要求机器性能高的同时，还要求价格要低。

数据处理和计算常选用的微型电子计算机系统有美国的IBM-PC系列机、国内的长城系列机、东海系列机和浪潮系列机等。它们都具有上述几个特点，机器上所配的软件也能互相兼容。

用于一般的不复杂的情况，选用高级袖珍微型电子计算机就可以了，如CASUO FX-702P和SHARP PC-1500等。

二、程序设计步骤

计算步骤，在第一节里已经谈到，其中程序设计需遵循以下步骤。

1. 绘制框图

根据算法绘制出程序流程框图。框图直观地表示了运算的次序，它是由各种形状的边框图和指向线及文字说明组成的图式。图式代表的意义和用法并不统一，但大同小异。这里介绍一种图形的用法。

矩形表示运算（要做的事情）。

菱形表示做判断（逻辑框）。

平行四边形表示输入或输出。

椭圆表示程序的开始和停止。

箭头表示进行的方向。框图中每根线都有箭头。

例：圆管管径为D，流体线速U，流体密度G，粘度Z，求摩擦系数F。

已知 $F=\frac{64}{R_e}$，$R_e\leqslant 2300$；$F=\frac{0.316}{R_e^{0.25}}$，$R_e>2300$

根据此数学表达式作出如图3-17-2所示的框图。

这种程序框图从逻辑上完整而正确地表达了数学问题。记法直观、清晰、易懂、易交流。框图步骤写得越细致，编程序时也越方便。

2. 编写程序

有了框图，就可以编制程序。如果选用机器语言编写程序，即根据框图选择适应的指令，再依流程实现每一框内的要求，从而写出一个有序的指令流——程序。若采用汇编语言或其它程序设计语言，则源程序写出后还要进行汇编或编译，以产生目标程序。在编写源程序时，每一语句必须遵从所选用那种语言的语法规则，按流程框图逐一编写，直至结束。所谓语法，是描述语言的一组规则，它规定了语句的形式和结构，即字符组允许组合的规则，但不包含它的含义。

3. 调试

当程序编写好后，必须进行调试检查，发现问题及时修改。这一步可以在所选用的微型电子计算机上进行，也可在其它机器上模拟进行来纠正错误。调试直到没有错误完全满足应用要求为止。

图 3-17-2 框图示例

以上是编制程序的一般步骤。在这一工作过程中，只有通过实践才能对这些步骤积累经验，编出质量好的程序。所谓一个程序的质量，一般是从速度与长度两个方面来衡量的，即称时空指标（时间与空间）。对于同一问题，若所编程序占据存储空间越小，执行此程序所用的时间越短，则这个程序质量越高。

三、应用实例

（一）微型电子计算机用于橡胶电性能测试[8]

橡胶材料的电性能测试，在科研和生产中都是必不可少的。其基本电性能测试，有直流电压下的电阻（或电导）系数（包括表面电阻系数和体积电阻系数）、交流电压下的介电常数和介质损耗角正切（或介电损失系数）、交直流电压下的击穿电压等的测试。在电性能测试中，计算量大，有些项目的计算比较复杂。过去人工计算不仅麻烦、劳动强度大，而且很难保证不出差错。为了减少测试人员的脑力劳动，节约劳动力，提高工作效率和保证计算结果准确无误，将SHARP PC-1500微型电子计算机用于橡胶电性能测试数据的计算（用BASIC语言编程），收到良好的效果。

以检流计法测定体积电阻系数为例，按式（3-17-1）计算体积电阻系数。

$$\phi_v=R_v\frac{S}{d}=\frac{U\cdot N\cdot S}{C_a\cdot a\cdot d} \qquad (3\text{-}17\text{-}1)$$

式中 U——试验电压，V；

C_a——检流计电流常数，A/mm；

S——测量电极有效面积，cm^2；

N——分流比；

a ——偏转格数，mm；

d ——试样厚度，cm。

每种试验测三次（3个试片），每次计算后按部颁标准电子计算机自动判断能否求平均值．若能则将算出的平均值和胶号、日期打印出来；否则把三次的计算结果和胶号、日期打印出．并在不合要求的数值前打上“*”符号。

计算程序框图如图3-17-3所示。

图 3-17-3 计算流程框图

使用实践表明，用SHARP PC-1500电子计算机来计算，操作简单，使用方便，计算时只须将测试数据送入电子计算机内后启动程序就能自动打印出计算结果。这样，避免了原来的烦琐计算，大大节约了时间。以损耗角正切值为例，可节省20余倍的计算时间。此外，保证了计算的准确无误，避免了用计算尺计算可能造成的误差，同时清除了以往人为的偶然错误，从而大大提高了测试质量。

（二）电子计算机在橡胶及其制品保存期测算中的应用[9-30]

橡胶及其制品的保存期测定，数值计算比较复杂，特别是用数理统计方法时，计算工作量很大。

在保存期测算中，当用动力学直线化方法处理试验数据时，其计算包括三部分：①寻找很好拟合试验数据的经验公式；②公式直线化后计算各种温度下速度常数K和截距A；③根据$\lg K$与$1/T$的直线关系，外推计算仓库温度下的寿命。根据这三部分编制了三个计算程序：①自变量变换计算程序；②最小二乘法计算程序；③直线回归分析计算程序。现分别叙述如下。

1、自变量变换程序

永久变形或应力松弛性能随时间变化可用下面两类经验公式描述：

$$1-\varepsilon=A_1e^{-K_1t^{\alpha_1}} \tag{3-17-2}$$

$$\sigma/\sigma_0=A_2e^{-K_2t^{\alpha_2}} \tag{3-17-3}$$

式中　　ε——永久变形；

σ_0、σ——分别为初始时间和 t 时间的应力；

A_1、A_2、α_1、α_2——经验常数；

K_1、K_2——速度常数。

式（3-17-2）和式（3-17-3）两边取对数

$$\lg(1-\varepsilon)=\lg A_1-\frac{K_1}{2.303}t^{\alpha_1} \tag{3-17-4}$$

$$\lg\sigma/\sigma_0=\lg A_2-\frac{K_2}{2.303}t^{\alpha_2} \tag{3-17-5}$$

为了使用最小二乘法估计常数A_1、A_2、K_1和K_2，式（3-17-4）和式（3-17-5）改写成直线方程的形式。

$$y_\varepsilon=a_1+b_1x_\varepsilon \tag{3-17-6}$$

$$y_\sigma=a_2+b_2x_\sigma \tag{3-17-7}$$

式中，自变量$X_\varepsilon=t^{\alpha_1}$，$X_\sigma=t^{\alpha_2}$，$\alpha_1$和$\alpha_2$是未知常数，它们的值通常在0～1范围内，确定$\alpha_1$和$\alpha_2$值用“试试看”的方法，为此要进行自变量变换。用手摇或电动计算机计算$X_i=t_i^\alpha$时，是先对一组 t 值取对数，然后乘上 α 值，最后查反对数，这是相当麻烦的。用微型电子计算机，可以编一个简单的程序便能达到同样的目的，计算很方便。

2、用最小二乘法计算 a 和 b 的程序

当 α 值确定后，得到直线方程：

$$Y_i=a+bX_i,\ i=1,2,\cdots\cdots n$$

用最小二乘法计算系数 a 和 b 时，利用公式（3-17-8）：

$$b=\frac{\Sigma XY-\frac{\Sigma X\cdot\Sigma Y}{n}}{\Sigma X^2-\frac{(\Sigma X)^2}{n}} \tag{3-17-8}$$

$$a=\frac{\Sigma Y}{n}-b\frac{\Sigma X}{n} \tag{3-17-9}$$

编出的计算程序也很简单。

3、直线回归分析的计算程序

各种试验温度下的速度常数得到之后，利用式（3-17-10）计算仓库温度下的速度常数 K：

$$K=Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{3-17-10}$$

$$\ln K=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{3-17-11}$$

式中　A——经验常数；

E——表观活化能；

T——绝对温度；

R——气体常数。

设$Y=\ln K$，$a=\ln A$，$b=-\frac{E}{R}$，$X=\frac{1}{T}$，则$Y=a+bX$。这条直线的相关系数计算公式为：

$$r=\frac{\Sigma XY-\frac{\Sigma X\cdot\Sigma Y}{n}}{\sqrt{\left[\Sigma X^2-\frac{(\Sigma X)^2}{n}\right]\left[\Sigma Y^2-\frac{(\Sigma Y)^2}{n}\right]}} \tag{3-17-12}$$

回归直线的标准估计误差为：

$$S_{Y\cdot X}=\sqrt{\frac{\Sigma(Y-\hat{Y})^2}{n-2}}=\sqrt{\frac{\Sigma Y^2-\frac{(\Sigma Y)^2}{n}-b\cdot\left(\Sigma XY-\frac{\Sigma X\cdot\Sigma Y}{n}\right)}{n-2}} \tag{3-17-13}$$

Y的标准误差为：

$$S_Y=S_{Y\cdot X}\sqrt{1+\frac{1}{N}+\frac{(X-\bar{X})^2}{\Sigma(X-\bar{X})^2}}=S_{Y\cdot X}\cdot S_X \tag{3-17-14}$$

Y的可信限为：

$$\hat{Y}-t_{0.05}S_Y\leqslant\mu_Y\leqslant\hat{Y}+t_{0.05}S_Y \tag{3-17-15}$$

由此得到Y的最大和最小估计值。上述的计算框图如图3-17-4所示。

图 3-17-4 Y值计算框图

此外，还可采用二元一次和二次回归分析方法来处理试验数据。如果试验是经过设计

的，二元一次或二次回归分析计算是简单的，但是如果试验是未经设计的，在观测数据较多的情况下，回归分析就相当麻烦，特别是在二次回归分析时，不用电子计算机则难以实现。这里介绍的是实验未经设计情况下，二元一次和二次回归分析的计算。

4．二元一次和二次回归分析方法

二元一次回归方程：

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2 \tag{3-17-16}$$

二元二次回归方程：

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_1X_2+b_4X_1^2+b_5X_2^2 \tag{3-17-17}$$

式（3-17-17）中当设$X_3=X_1X_2$，$X_4=X_1^2$，$X_5=X_2^2$时，则可成为一个线性方程：

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_4+b_5X_5 \tag{3-17-18}$$

如果用矩阵形式表示的话，它的数据结构式为：

$$X=\begin{pmatrix} X_{01} & X_{11} & X_{21} & X_{31} & X_{41} & X_{51} \\ X_{02} & X_{12} & X_{22} & X_{32} & X_{42} & X_{52} \\ X_{03} & X_{13} & X_{23} & X_{33} & X_{43} & X_{53} \\ — & — & — & — & — & — \\ — & — & — & — & — & — \\ X_{0N} & X_{1N} & X_{2N} & X_{3N} & X_{4N} & X_{5N} \end{pmatrix} \qquad Y=\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ \vdots \\ Y_N \end{pmatrix} \tag{3-17-19}$$

用最小二乘法估计系数$b_0, b_1, \cdots b_5$时的正规方程为：

$$\begin{aligned}
&b_0(00)+b_1(01)+b_2(02)+b_3(03)+b_4(04)+b_5(05)=(0Y)\\
&b_0(10)+b_1(11)+b_2(12)+b_3(13)+b_4(14)+b_5(15)=(1Y)\\
&b_0(20)+b_1(21)+b_2(22)+b_3(23)+b_4(24)+b_5(25)=(2Y)\\
&b_0(30)+b_1(31)+b_2(32)+b_3(33)+b_4(34)+b_5(35)=(3Y)\\
&b_0(40)+b_1(41)+b_2(42)+b_3(43)+b_4(44)+b_5(45)=(4Y)\\
&b_0(50)+b_1(51)+b_2(52)+b_3(53)+b_4(54)+b_5(55)=(5Y)
\end{aligned} \tag{3-17-20}$$

式中 $(ij)=(ji)=\sum_{u=1}^{n}X_{iu}X_{ju}$，$(ii)=\sum_{u=1}^{n}X_{iu}^2$，$(iY)=\sum_{u=1}^{n}X_{iu}Y_u$

当实现中心化时，正规方程减少为5个：

$$\begin{aligned}
&a_{11}b_1+a_{12}b_2+a_{13}b_3+a_{14}b_4+a_{15}b_5=a_{1Y}\\
&a_{21}b_1+a_{22}b_2+a_{23}b_3+a_{24}b_4+a_{25}b_5=a_{2Y}\\
&a_{31}b_1+a_{32}b_2+a_{33}b_3+a_{34}b_4+a_{35}b_5=a_{3Y}\\
&a_{41}b_1+a_{42}b_2+a_{43}b_3+a_{44}b_4+a_{45}b_5=a_{4Y}\\
&a_{51}b_1+a_{52}b_2+a_{53}b_3+a_{54}b_4+a_{55}b_5=a_{5Y}
\end{aligned} \tag{3-17-21}$$

其中

$$a_{ii}=\sum_{U=1}^{n}X_i^2-\frac{\left(\sum_{U=1}^{n}X_i\right)^2}{n}$$

$$a_{ij}=\sum_{U=1}^{n}X_i^2-\frac{1}{n}\left(\sum_{U=1}^{n}X_i\right)\left(\sum_{U=1}^{n}X_j\right)$$

$$a_{iy}=\sum_{U=1}^{n}XY-\frac{1}{n}\left(\sum_{U=1}^{n}X_i\right)\left(\sum_{U=1}^{n}Y\right) \tag{3-17-22}$$

$$b_0=\frac{\sum_{u=1}^{n}Y}{n}-b_1\cdot\frac{\sum_{u=1}^{n}X_1}{n}-b_2\cdot\frac{\sum_{u=1}^{n}X_2}{n}-b_3\cdot\frac{\sum_{u=1}^{n}X_3}{n}-b_4\cdot\frac{\sum_{u=1}^{n}X_4}{n}-b_5\cdot\frac{\sum_{u=1}^{n}X_5}{n}$$

正规方程组用消元法得到的阶梯方程组为：

$$\begin{aligned}a_{11}b_1+a_{12}b_2+a_{13}b_3+a_{14}b_4+a_{15}b_5&=a_{1Y}\\c_2b_2+c_3b_3+c_4b_4+c_5b_5&=c_0\\d_3b_3+d_4b_4+d_5b_5&=d_0\\e_4b_4+e_5b_5&=e_0\\f_5b_5&=f_0\end{aligned}\qquad(3\text{-}17\text{-}23)$$

式中 $c_2=a_{22}-\frac{a_{12}^2}{a_{11}}$；

$c_3=a_{23}-\frac{a_{12}a_{13}}{a_{11}}$；

$c_4=a_{24}-\frac{a_{12}a_{14}}{a_{11}}$；

$c_5=a_{25}-\frac{a_{12}a_{15}}{a_{11}}$；

$c_0=a_{2Y}-\frac{a_{12}}{a_{11}}a_{1Y}$；

$d_3=a_{33}-\frac{a_{13}^2}{a_{11}}-\frac{c_3^2}{c_2}$；

$d_4=a_{34}-\frac{a_{13}a_{14}}{a_{11}}-\frac{c_3c_4}{c_2}$；

$d_5=a_{35}-\frac{a_{13}a_{15}}{a_{11}}-\frac{c_3c_5}{c_2}$；

$d_0=a_{3Y}-\frac{a_{13}}{a_{11}}a_{1Y}-\frac{c_3}{c_2}\cdot c_0$；

$e_4=a_{44}-\frac{a_{14}^2}{a_{11}}-\frac{c_4^2}{c_2}-\frac{d_4^2}{d_3}$；

$e_5=a_{45}-\frac{a_{14}a_{15}}{a_{11}}-\frac{c_4c_5}{c_2}-\frac{d_4d_5}{d_3}$；

$e_0=a_{4Y}-\frac{a_{14}}{a_{11}}a_{1Y}-\frac{c_4}{c_2}\cdot c_0-\frac{d_4}{d_3}\cdot d_0$；

$f_5=a_{55}-\frac{a_{15}^2}{a_{11}}-\frac{c_5^2}{c_2}-\frac{d_5^2}{d_3}-\frac{e_5^2}{e_4}$；

$f_0=a_{5Y}-\frac{a_{15}}{a_{11}}a_{1Y}-\frac{c_5}{c_2}\cdot c_0-\frac{d_5}{d_3}\cdot d_0-\frac{e_5}{e_4}\cdot e_0$。

当一次方程时，

$$b_1'=\frac{a_{1Y}a_{22}-a_{2Y}a_{12}}{a_{11}a_{22}-a_{12}}\qquad(3\text{-}17\text{-}24)$$

$$b'_2 = \frac{a_{2Y}a_{11} - a_{1Y}a_{21}}{a_{11}a_{22} - a_{12}^2} \tag{3-17-25}$$

$$b'_0 = \frac{1}{n}(\Sigma Y - \Sigma X_1 \cdot b'_1 - \Sigma X_2 b'_2) \tag{3-17-26}$$

回归方程的平方和按式（3-17-27）计算：

$$u = \Sigma(\hat{Y} - \overline{Y})^2 = \sum_{i=1}^{K} b_i a_{iY} \tag{3-17-27}$$

总的平方和：

$$S = \sum_{u=1}^{n} Y^2 - \frac{\left(\sum_{u=1}^{n} Y\right)^2}{n} \tag{3-17-28}$$

剩余平方和：

$$Q = S - u \tag{3-17-29}$$

程序框图如图3-17-5所示。按框图所编的程序可以同时进行二元一次、二元二次回归分

图 3-17-5 二元回归分析计算框图

析的计算。执行前，先输入数据组数n，接着按顺序X_1、X_2、Y一组一组输入数据，直到把n组数据输入完毕。打印时部分中间结果和结果都打印出来。

实践表明，保存期测定中的计算，在CASIO FX-702P微型电子计算机上用编程的方法进行，比在手摇或电动计算机上进行快很多，提高计算效率数十倍。而且，由于采用了电子计算机，使计算不存在问题，这样就可以使用多种方法来寻求经验公式，以便找出更可靠、更精确的公式来拟合实验数据。

（三）PC-1500袖珍电子计算机用于橡胶耐油试验数据处理[31,32]

采用一台SHARP PC-1500袖珍电子计算机来实现手工按键输入方式的自动化数据处理，每批能处理180组试片的数据（包括小组编号和试片重量等，大约900个数据）。

以4个试片为一组（一串），预先编上小组号，称量前将小组号输入电子计算机，然后根据实际的称量（质量）值，顺次输入4个质量数据。浸油前数据是成批进入电子计算机的。为了备查，打印机同时将原始数据打印出来。在一定温度条件下，经过一定时间浸油膨润后的试片，在同一台天平上成批称量。数据处理过程是这样的：先送入小组编号。然后顺次输入本小组浸油后的4个数据，电子计算机自动查找出本组浸油前的质量数据，再按公式进行计算，并按偏差大小进行取舍判断。至少有3个试片符合取值规则时方可打印出原始记录——浸油前后实测质量值、小组编号、小组平均值。如果4个测定数据按规定不能取平均值时，则用红色打印出每一个测定值，以供参考。其过程参见图3-17-6和图3-17-7。

本程序有一系列保护措施，如误将小组编号当作质量值送入，或将质量值当作小组号送入，以及输入数据出现明显错误时，电子计算机均不接受，并发出声音信号。对于重复编号或查不到编号，电子计算机也能识别。电子计算机本身具有断电保护功能。总之，数据的安全性是有保证的。

此外，还有一些子程序，供使用者查阅内存及修改差错之用，调用这些子程序非常方便。如子程序“E”为打印每一个试片测定值；子程序“D”为取消已写入的某一小组号；子程序“Z”为取消已写入的某一片质量值；子程序“V”为查阅某一组4个质量值。

整个程序的编制使用BASIC语言，所有数据的输入均采用人机对话的方式。试验员要正确回答显示屏上的提问，将数据准确输入电子计算机内，便能完成数据处理。操作简单易学，即使从未接触过电子计算机的人，只要预先有10分钟的学习时间，就会使用这台电子计算机来进行橡胶试片的耐油试验数据处理。

后来，进一步用DBJ-Z_{80}单板微型电子计算机作为智能部件，用MD-100电子天平做A/D转换部件，用VOESA1871PD袖珍打印机做输出设备，实现了耐油试验数据采集与处理的自动化。

（四）微型电子计算机用于未硫化胶的可回复剪切应变的测定[33~35]

1．计算方法

可回复剪切应变可用于表征未硫化胶在加工条件下的弹性，对橡胶的成型加工有重要影响。将它与细管挤出实验中的末端校正因子联系起来，得到

$$e = n_c + S_R/2 \qquad (3\text{-}17\text{-}30)$$

式中 e——细管挤出实验中的末端校正因子；

n_c——入口粘性损失常数，称为Couette校正因子；

S_R——可回复剪切应变。

假设S_R与壁面剪切应力τ_w的关系用下式描述：

$$S_R = ak\tau_w^c \qquad (3\text{-}17\text{-}31)$$

式中，k 和 c 均为与材料有关的待定常数。将式（3-17-31）代入式（3-17-30），便得

$$e = n_c + k\tau_w^c \qquad (3\text{-}17\text{-}32)$$

为书写方便，将式（3-17-32）改写为

$$Y = a_0 + a_1 X^c \qquad (3\text{-}17\text{-}33)$$

式中

$$Y = e,\ a_0 = n_c,\ a_1 = K,\ X = \tau_w。$$

问题归结为由变量组（X, Y）的 N 组实测数据（X_k, Y_k）（$k=1, 2, \cdots N$）估计 a_0、a_1 和 c，使残差平方和最小

图 3-17-6 浸油前数据存入过程

图 3-17-7 浸油后数据处理过程

$$\phi=\sum_{k=1}^{N}[Y_k-(a_0+a_1X_k^c)]^2 \tag{3-17-34}$$

此即熟知的最小二乘准则。

由于含有非线性项X_k^c，单纯用解析法对式（3-17-34）求极值是困难的，故考虑用数值方法，思路如下：

任意赋予c一个值c_0，则易求出在$c=c_0$条件下ϕ的极小值$\min\limits_{c=c_0}\phi$以及使ϕ取极小值时对应的$a_0(c_0)$和$a_1(c_0)$。取步长h，再令$c=c_0+h$，又可求出此条件下的$\min\limits_{c=c_0+h}\phi$、$a_0(c_0+h)$和$a_1(c_0+h)$，如果$\min\limits_{c=c_0+h}\phi<\min\limits_{c=c_0}\phi$，称为“搜索成功”。下一步以$c_0+h$为新的出发点$c_0$，加大步长继续沿该方向搜索，直到出现$\min\limits_{c=c_0+h}\phi\geqslant\min\limits_{c=c_0}\phi$，即“搜索失败”，则减少步长并沿反方向搜索。如此反复迭代，直至步长$|h|$小于预先根据精度要求给定的小正数ε为止。于是得到使ϕ取极小值的a_0、a_1和c（满足一定精度要求的近似解），也即使式（3-17-32）与试验点达到最佳拟合的n_c、k和c，再由式（3-17-31）计算S_R。

计算框图如图3-17-8所示。程序用MS-BASIC语言编制，在VICTOR-9000微型电子计算机上实际计算。

图 3-17-8 计算框图

2. 实验

试样为生产实用混炼胶，表3-17-1给出其配方。用孟山都加工性能试验机在120℃下进

表 3-17-1 试样配方

原材料名称	配合量（重量份）	原材料名称	配合量（重量份）
烟片胶	70	防老剂D	1.5
丁苯橡胶	30	松焦油	4
氧化锌	5	固体古马隆	3
硬脂酸	2	高耐磨炉黑	10
石蜡	1	半补强炉黑	30
促进剂DM	0.9		
防老剂4010NA	0.5	合计	157.9

行压出实验。选用$D=1.003$mm，$L/D=30$；$D=1.503$，$L/D=20$；$D=2.000$，$L/D=16$三种细管。直径不同并不影响末端校正。利用以下公式整理实验数据，得到末端校正因子e，真实壁面剪切应力τ_w和表观切变速率$\dot{\gamma}_w'$：

$$\tau_w=\frac{\Delta P}{2(L/R+e)} \tag{3-17-35}$$

$$\dot{\gamma}_w'=\frac{4Q}{\pi R^3} \tag{3-17-36}$$

式中 ΔP——总压降；

R——细管半径；

e——细管挤出实验中的末端校正因子；

Q——体积流率。

由柱塞下降速率与柱塞横截面积的乘积求算。

将e与τ_w的一系列对应数据输入电子计算机，按图3-17-8所示程序计算S_R。同时，测量压出膨胀比B（压出物直径与细管直径之比）。

3. 结果与讨论

对实验数据进行整理、计算所得结果（略）可以看出，在相当宽的切变速率范围内，可回复剪切应变S_R随切变速率的增加而增大。

根据粘弹性流体力学理论，引进某些简化假设，可以从理论上证明出口膨胀与可回复剪切应变有关。得到如下方程：

$$B=\frac{\sqrt{3}[(1+S_R^2)^{4/3}-1]^{1/2}}{2S_R} \tag{3-17-37}$$

式中 B——出口膨胀；

S_R——可回复剪切应变。

这个方程可用来从出口膨胀的实验数据推算可回复剪切应变。

图 3-17-9 用末端校正法测定的S_R值与出口膨胀方程计算值的比较

图3-17-9给出了末端校正法测得的S_R值与从出口膨胀方程计算的结果之间的比较。可以

看出，两种方法得到了变化趋势一致、数值大体相近的结果。这就提供了S_R与B具有较好相关性的一个实验证据。

4. 结论

这里采用了比“剪切服从虎克定律”更松的限制条件，从而扩大了用末端校正法测量S_R的适用范围。微型电子计算机为这一改进提供了必不可少的计算手段，解决了人工难以实现的、十分费时的大量计算。

第三节　电子计算机与试验设备联用

电子计算机与试验设备联用，系统是处于联机状态，它与脱机电子计算机系统的主要区别在于试验仪器与电子计算机之间有了直接的通讯线——电子接口。接口包括控制逻辑、数据寄存器、同步时钟、模数转换器、数模转换器等。通过接口直接采集试验仪器的输出数据并进行计算，能立即从试验系统中得到最终结果。还可通过接口直接控制各种试验仪器和试验现场的全部情况。

一、控制是联用系统的主要功能[36]

电子计算机与试验设备联用，能实现试验数据的存贮和处理，能对各种试验进行控制。控制是联用系统的主要功能。电子计算机控制是把被控对象的有关参数（如温度、压力、流量、电量等）进行采样，并通过输入通道，把模拟量变成数字量（也可直接输入数字量）送给电子计算机，电子计算机根据这些数字信息，按预定的控制规律（数字模型）进行计算，并通过输出通道把计算结果转换成模拟量去控制被控试验对象（或直接以数字量输出去控制被控对象）。一般的电子计算机控制系统示意图如图3-17-10所示。微型电子计算机控制系统的基本结构如图3-17-11所示。

图 3-17-10　电子计算机控制试验设备示意图

图 3-17-11　微型电子计算机控制系统的基本结构

联用电子计算机系统通过接口直接控制各种试验仪器。通常用改变电压和电流的方法控制电子或机电部件，例如电路开关、继电器、步进电机、伺服电机等。在电子计算机的监督下可以使仪器在最佳状态下进行工作。当仪器发生故障时，电子计算机能自动报警。一些复杂的大型仪器由于采用电子计算机自动控制而使其操作变得极为简单。

在一些试验仪器集中的地方还可采用分时联用电子计算机系统，利用一台功能较强的电子计算机同时为很多仪器服务。在某些场合某种仪器的数据产生速率比其它仪器快很多时，常用一个较小的专用卫星电子计算机和这种仪器相接，通过它把采集的数据传送到中心电子计算机，卫星机起暂时贮存数据的缓冲作用。

二、联用系统电子计算机的选择[36]

按其不同用途，对电子计算机的要求和选择也大不一样。用于单台小型试验设备的简单控制，配装上合适的微处理器（或单片机）就行了，这样既能达到控制目的，又很经济。它们的品种很多，可供选用；较为复杂的控制或兼之某些运算，选用适当的单板微型电子计算机也能满足要求。单板微型电子计算机的种类也很多，如TP-801、DBJ-Z80、CJ-800～CJ-900和STD等系列单板微型电子计算机都可选用；更为复杂的控制和较复杂的数据处理（或多台试验设备的管理）需要选择合适的微型电子计算机（或微型电子计算机系统）。总之，在既有控制，又有数据处理和计算时，或用于多级控制和管理等情况下，要选用综合性能好、功能较强的微型电子计算机（或小型电子计算机）系统。

现将微处理器、微型电子计算机和微型电子计算机系统以图表形式总述如下。

联用系统对微处理器（μpu）有一定的要求。

（1）要有比较完善的中断能力　电子计算机控制系统一般必须具有实时性能，它不仅要有实时控制能力，而且能及时处理紧急情况。因此必须具有比较完善的中断系统，这样当控制系统或电子计算机本身发生一些特殊情况，如输入、输出信号异常或出现故障等，电子计算机可以暂停原来的工作去处理紧急发生的情况，处理完毕，又继续执行原来的程序。

（2）要有实时钟　在联机（控制）系统中，“时间”概念很强。因为，控制过程中要求按照一定的“时序”进行各种操作，而且要记下某事件发生的时刻。这就要求在系统中应有时间的参数，这个时间参数是由实时钟来提供的。

（3）内存保护　要使控制稳定，不出事故，则需要控制程序和内存的某些单元不被破坏，这是很重要的。已经设计好的程序，如果因某种意外原因而被改变，则可能导致系统的错误动作，甚至失灵，程序不能执行下去，这是必须避免的，解决的办法是保护内存。保护

内存有多种方法，对应用程序的保护，常采用写入只读存贮器（ROM）的办法。

（4）要有较丰富的指令系统，尤其是逻辑判断指令和外围设备的控制指令。

总之，联用系统对微处理器的要求与科学计算对微处理器的要求不同，它要求实时、中断能力强、可靠性高、功能灵活。但对运算速度和精度的要求相对较低。

三、电子计算机与试验设备配套使用实例

（一）全自动动态粘弹仪DDV-Ⅱ-EA型[37]

1．概述

测定动态粘弹性对于描述高聚物的物理特性具有很重要的意义。日本TOYO Baldwin公司虽然已将这类测定仪器发展成为系列产品（RHEO-VIBRON），但由于以粘弹性为主要对象的测量项目与温度分布有关，故必须以温度作为基本参量，所以至今仍须很长的时间，而且在操作上也要求有一定的技术。为了克服这些缺点而发展起来的DDV-Ⅱ-EA型粘弹谱仪是一种性能明显提高的全自动动态粘弹性测量装置。

2．测量范围

- 粘弹性试验
- 动态弹性模量：10^6～10^{11}(Pa)　　tagδ：0.002～9.99
- 试验尺寸：长：最大为7cm
  宽：最大为1cm
  厚：最大为0.5cm
- 测量温度范围：－150～＋250℃
- 升温速率：0.5，1，2，3(℃/min)
- 显示：tagδ：显示三位有效数值0.002～9.99
  $\Delta F/\Delta L$：显示三位有效数值0.020～6.25
  温度：显示四位有效数值－150.0～＋250.0℃
  L_0：显示二位有效数值0.00～0.50cm(L_0：试片增长量)
- 打印：按宽度为72位数字电传打字机打印
- 打印输出：温度（TEMP·），tagδ，F/L，L_0等

3．自动测量中动态粘弹性模量的计算

$$|E^*|=\frac{\Delta F}{S}\times\frac{L_t}{\Delta L}=\frac{L_t}{S}\times\frac{\Delta F}{\Delta L} \tag{3-17-38}$$

式中　$|E^*|$——弹性模量，Pa(dyn/cm²)；

ΔF——动态载荷；

ΔL——动态位移；

S——试样横截面积，cm²；

L_t——试样长度，cm。

对于自动测量，假定试样长度的变化为L_0，则

$$L_t=L+L_0 \tag{3-17-39}$$

式中　L——初始试样长。

式（3-17-38）通过代入放大因子A，则被调整为：

$$|E^*| = \frac{L+L_0}{S}\left(A\cdot\frac{\Delta F'}{\Delta L'}\right)\times 10^7 \tag{3-17-40}$$

下面再修正在高温范围内由蠕变而引起的横截面积的变化：

因为 V(试样体积)$=S\cdot(L+L_0)$

所以
$$S=\frac{V}{L+L_0} \tag{3-17-41}$$

将式（3-17-41）代入式（3-17-40），则

$$|E^*| = \frac{(L+L_0)^2}{V}\left(A\cdot\frac{\Delta F'}{\Delta L'}\right)\times 10^7$$

图 3-17-12 RHEO-3000方框图

式中　L_0——RHEO-2000显示的数值；

$\Delta F'/\Delta L'$——RHEO-2000显示的数值；

V——长×宽×厚；

A——3.16。

4. 辅助装置

该试验机带有如下辅助装置：油压装置，高驱动功率测量装置，试验温度环境装置，自动显示测量部件，自动张力控制装置，低频测量装置，低频测量记录仪，压电测量装置，数据处理控制器，打印机，绘图仪及液氮瓶等。

5. 微型电子计算机

RHEO-3000方框图如图3-17-12所示，其中核心是SMP 80/15，所有信号要经它加工处理，其方法是将已存贮在PSM-32里的信息取出。绘图仪和打印机分别有它们各自的接口。已编入的程序有：①单一频率下自动测定；②计算检验；③温度控制检验；④接口检验；⑤炉子老化处理；⑥频率变换下自动测定；⑦压电自动测定；⑧恒温测定；⑨阀门动作检验；⑩恒温测定作图（10～3000分钟）；⑪等速升温测定作图（0～+200℃；-150～+250℃）；⑫其它有关程序控制。

综合使用程序控制器（RHEO-3000），可实现自动测定温度分布特性、操作检验和计算E'、E''、检验RHEO-2000和RHEO-3000的联接情况、温度控制检验、频率自动转换测量、定温测量、阀门操作检验、油压马达的启动和停止、程序清除、控制显示和打印输出等。

自动打印例子如下。

程序类型　3ZA

*** 数据图表 ***

日　期	1979-07-05	
检 验 员	TOYO BALDWIN	
试样名称	ABC	
顺 序 号	123	
试 样 长	..... cm	7.00
试 样 宽	..... cm	1.00
试 样 厚	..... cm	0.5000
幅　度	L	
频　率	110Hz	
线性温度	2.0	

注：虚线框内的内容为每次需要在键盘上输入后而打印出的内容，其余各项是自动打印的。

（二）微型电子计算机用于硫化试验

在橡胶工业的生产和科研中，硫化试验是一项极为重要的试验。为了节约劳动力和提高测试质量，世界各国都将电子计算机用于硫化试验。我国1980年实现了将JS-10A电子计算机与Ⅰ型硫化仪联用[38]，后来实现DBJ-Z80单板微型电子计算机与硫化仪联用[39]。实现电子计算机对硫化试验的自动控制和数据处理，做到实验过程自动控制，每做一次试验只需操作者按动一次电钮，实验数据自动处理，计算出所需要的各种参数（包括最大转矩、最小转

矩、正硫化时间、焦烧时间、硫化速度指数等），自动打印出试验报告（报告内容包括胶号、试验日期、试验条件、计算出的各参数值和硫化曲线等）。效果好。

配有微型电子计算机的硫化仪有多种，现仅举几例。

1．硫化程度数据处理机[40]

纳达电子研究所出售一种橡胶硫化程度的数据处理装置，在产品的质量管理和节能方面发挥了优势，深受有关方面的关注。

本装置是与住友工业共同开发研制的，它与硫化仪相接，进行硫化程度的测定。由于数据处理快速、准确，因此不仅降低了试验成本，而且提高了测试质量。该机的特点是：①可打印出硫化曲线和数据处理结果（最大转矩、最小转矩、T_{90}、T_{95} 等）；② 可利用计数开关指定任意的中间点（T_{90}、T_{95}等）；③具有自身故障诊断的功能；④小型、轻便、价格便宜。

2．新型无转子硫化仪[41]

这种新型仪器是以ISO 6502 的要求为基础的一种无转子硫化仪。该仪器的加热板结构、测试及控制系统，是模拟等温试验情况进行设计的，因而克服了以往硫化仪的许多弊病。

所有的试验参数都是通过以内装Z80A芯片的微型电子计算机来监测的。实验结束时，显示出所有力矩的读数，并绘出图形。当达到预定的硫化程度所需要的时间时，可由已贮存的数据进行内推，最后输出结果。

3．配有微型电子计算机的转矩硫化仪[42]

这是一种配备塑性测量仪的转矩硫化仪，该仪器配有微型电子计算机，用于在包含有一定的塑性功（力学分量）的动态条件下测定胶料的流动和焦烧性状。测量和计算都是自动进行的，其过程示意图如图3-17-13所示。

由存贮器、接口装置、微型电子计算机和显示器组成的数据处理机构保证了对硫变仪运转过程的控制和调整。使用时，可得出一条温度对时间的特性曲线，从测量数据、图象记录和计值等可以推算出聚合物交联结果的转矩升高的坡度以及根据有关曲线计算出反应速率。

图 3-17-13 自动测量和计值过程示意图

4．带有微型电子计算机的其它硫化仪[43]

由微型电子计算机控制的硫化仪，还有Brabender的圆盘振荡硫化仪(Cycle-Visco E型)；Wallace-Shawbury 的Ⅶ型改进型华莱氏硫化仪，以及 Goffertt-Wersfoff-Prufmaschinen Gmbh 的旋转剪切硫化仪。这些仪器不仅自动控制试验过程，而且还画出每一变形频率的交联速度曲线和对数曲线，最后打印出每一增量高、低、中值的统计计算以及标准误差。

（三）电子计算机用于拉力试验机

橡胶试片的拉伸强度、伸长率等是评价橡胶制品物理机械性能的重要参数，而拉力试验机是广泛用于这方面测试的设备。通常拉力试验机分为摆锤式（机械式）和电子式两大类。它们可以进行拉伸、压缩、弯曲、剪切、撕裂、剥离等项常规力学性能试验。

未配电子计算机的拉力试验机，不仅操作不方便，计算麻烦，而且还具有测力范围小、精度低、误差大等缺点（特别是摆锤式试验机）。为了提高测量精度和实现测试自动化，近

年来，国外普遍将电子计算机（特别是微型电子计算机）用于拉力试验机，国内也有应用，现举例如下。

1．国外

国外工业发达的国家，如美国、英国、联邦德国、法国、日本等广泛采用电子测力、电子测变形、电子调速、自动控制和自动记录等新技术，使拉力试验机的结构、性能、精度和应用范围都有了显著的进展。最近研制的拉力试验机无一不配有微型电子计算机。有的甚至是老型号机装配上微型电子计算机改型，如劳依德（J. J. Lloyd）仪器公司的T系列机，装备上微型电子计算机就变成新的系列M。可以说，近几年拉力试验机的发展特点便是微型电子计算机化[44]。

（1）电子计算机在INSTRON 1122型万能材料试验机中的应用[45] INSTRON 1122型万能材料试验机由于使用先进的电子技术，具有试验精度高，操作方便等特点，是我国引进较多的材料试验机。附件有华莱士（Wallace）无接触型光电伸长仪、温度箱（-70～315℃）及各种平板、纱线夹具，并配有2490-100型控制和数据处理系统。

2490-100型控制和数据处理系统是一种小型电子计算机，它可以对试验机横梁移动的方向、移动的速度进行调节，对横梁的启动、停止和返回操作进行调节，可将试验结果处理后由电传打字机打印出来。该系统使用BASIC程序设计语言，并根据使用需要加以扩充，增加了校准、回归、积分、检索极大值、最大斜率等功能。因此可以取代试验机某些单元，并可补充试验缺少的某些性能。节省大量的人工计算并减少人为误差。

图 3-17-14 试验流程图

标准试验过程：①由电传打字机输入启动指令，程序开始执行；②输入有关参数，例如：日期、编号、满量程负荷、样品尺寸、试验速度等；③夹好试样，按一下前面板上“Start”（开始）开关，试验开始。试验在“实时(real time)控制区”进行，此时，试验数据由电子计算机高速取样，根据程序要求以一定的速率或百分率记录下来，供试验后进行数据处理。试验可以随时中断；④试验后，电子计算机将记录数据处理后打印出来，可继续进行新的试验；⑤一批试验结束后，可计算出平均值、最大值、最小值、弹性模量、标准误差等。试验流程图如图3-17-14所示。

电子计算机与材料试验机联机使用，使原来人工计算不能实现的试验现在能进行了。如计算最大弹性模量，根据尼龙帘线的强伸曲线，尽管它的变化复杂，但曲线切线的斜率总有一点达到极大值。这个极大值，用人工计算不能准确算出，将电子计算机联机使用后就可以

实现。根据程序安排，电子计算机在记录的试验数据中先找出最大斜率的负荷、时间坐标，然后根据操作者的要求在该坐标附近进行一元线性回归，将回归系数作为最大斜率，经过应力应变转换即可求出最大弹性模量。

随着电子计算机的更新换代，材料试验机应用的电子计算机也不断更新，向微型化、多功能、通用化方向发展。近年来，INSTRON公司采用美国 Hewlent Packard公司生产的HP85型电子计算机取代了2490-100型电子计算机。HP85型电子计算机容量大、体积小、无噪音、采用显像管显示（CRT），盒式磁带存取程序和数据，工作可靠稳定，克服了原来电子计算机的缺点，而且价格有所降低，因此应用单位越来越多，必将发挥材料试验机的广泛用途。

（2）BUD-Ⅱ型拉力试验机[44] 美国 Uniroyal 公司研制的一种卧式横向拉力试验机BUD-Ⅱ型，采用试片输送带、光电测伸仪、自动测厚计及用电子计算机进行数据处理，基本上实现了无人操作。测试过程为：试样输送带装填(每次上60片，每小时装一次)，输送带印标记，输送带气动测厚仪自动测厚，光电测伸仪自动测伸，面积补偿断裂强力伸长率直接显示出来，电子计算机打印出试验报告。在使用BUD-Ⅱ型以前，每个操作者按8小时工作时间计算，一个工作日试验量是120个试样，而用BUD-Ⅱ型之后则完成480个试样，提高工效3倍。

（3）其它 还有许多带有微型电子计算机的拉力试验机。如美国1345型、孟山都T10型万能试验机，英国T5K型和T20000型拉力机，法国DY型系列拉力试验机，联邦德国Zwick公司的1474型万能试验机和日本的许多拉力试验机等，性能都很好。

2．国内

我国电子计算机在橡胶拉力试验机上的应用还不普遍，但已引起了人们的重视。近几年除了引进的新设备带有电子计算机外，还着手进行老设备的改造，在原有设备上增加自动测试和自动处理数据部件。如微型电子计算机自动跟踪装置[46]，能配接在各种摆锤式拉力试验机上实现自动测试橡胶试样的力值和伸长值的变化情况，能自动输出（打印和显示）试验结果。也有生产厂家研制了新型拉力试验机。现各举一例如下。

（1）LCY-Ⅱ型橡胶拉力伸长自动测定仪[47] 该仪器与XQ-250型橡胶拉力试验机配套使用，实现非接触的自动测定橡胶试样的强力和伸长率，可提高测量精度，减轻操作工人的劳动强度。

该仪器由光电跟踪装置、测长测负荷装置、CMC-80型微电脑和微型打印机等组成，如图3-17-15所示。

测试原理为：从图3-17-16试样的标记可知，在哑铃试样的中部相距L_0处粘上两个与试样本色有明显差异的圆形标记。无接触的光电跟踪器的原理如图3-17-17所示。当光源投射在试片的标记上，为光电跟踪提供了跟踪目标。光接收器接收到标记的反射光信号时，便在光电差动变换器上产生电压差。该电压差经过功放后获得足够的电功率去驱动可逆电机转动，从而带动光接收器移动，光接收器根据试片的移动方向作相应移动，直到电压差为零。在试片被拉伸过程中，上下两个光发射及光接收器一直分别跟踪上下两个标记，直到试片被扯断为止。根据这两个光发射及光接收器的位置，便可测得试样的伸长。

用SL-X/50型拉力传感器作为测量试片负荷的敏感元件，其原理如下。当拉力传感器受到拉伸时，轴向拉伸，应变片电阻增加；横向收缩，电阻值降低，故电桥失去平衡，对角输出端有不平衡电压输出。该电压与作用在拉力传感器上的力大小成正比。将此电桥输出的电

压差送信号放大器放大。配用A/D转换器，便得到负荷值，供微型电子计算机采集运算用。

图 3-17-15 LCY-Ⅱ橡胶拉力伸长测定仪硬件系统

图 3-17-16 带有标记的试样

图 3-17-17 无接触式光电跟踪器的原理

在软件的支持下，CMC-80型微型电子计算机自动采集负荷和伸长率，采样速度不小于30次/s；自动存贮、输出100%、200%、300%、400%、500%伸长率之一的负荷值、扯断伸长率和扯断负荷值；能根据试样的工作截面积计算出定伸应力值及拉伸强度值；根据每组的试片数计算出强度的中值和平均值，计算出扯断伸长率的中值和平均值；显示器先后显示出扯断伸长率和扯断负荷值；由点阵打印机将原始数据及试验结果打印记录下来。

通过使用表明，LCY-Ⅱ仪只需一人操作，抗干扰性能强，稳定性高，操作简便，提高了工作效率，减轻了操作工人的劳动强度。测量精度达到国外同类拉力试验机的水平，所采用的可见光光电跟踪技术和微型电子计算机数据处理技术达到国外80年代的技术水平。

（2）XDL-500型拉力试验机[48] 天津市材料试验机厂研制成一种带有微型电子计算机控制的XDL-500型拉力试验机。该机采用精密伸长仪自动测伸长，并使用DJS-062微型电子计算机进行数据处理，采样速度不少于10个/s，对试验数据可自动计算、处理和打印，能计算应力平均值(用两种单位表示)，并绘出应力-应变曲线。该机可以对橡胶制品的拉伸性能进行测试，具有精度高、性能可靠和操作方便等特点。

（四）微型电子计算机与其它试验设备配套使用

微型电子计算机控制的加工性能试验机（PT)能测量粘弹物质的表观剪切应力、口型膨胀率和应力松弛时间。当编制出每次实验有4个不同压杆速度的程序和设定出预热时间后，便能自动计算出剪切应力和粘度、口型膨胀率等。

ROTOVISCO RV 200型粘度计和SMV-200型自动门尼粘度计[49,50]，都是装有微型电子计算机的自动处理数据的新型粘度计。由微电子计算机控制的Defo塑性仪能自动测定出试样的粘度、弹性和塑性等。

自动扭变仪是用于测量扭变模量、力学损失系数和长度变化百分率等。由于采用了微型电子计算机，数据处理、输出和图表显示完全自动化。

美国Monsanto公司生产的Densifron自动比重仪是应用阿基米德原理，分别称量试样在空气中和水中的质量，然后由微型电子计算机计算出相对密度值。该仪器测试准确，操作简单，把30个试样一次装入仪器内暗盒中，在20分钟内即可将全部试样自动测试完，试验结果以小数点后三位数字打印出来，并附有样品编号。

由Zwick公司生产，装有微型电子计算机控制的3212型硬度试验机，可对成品和原材料配方直接进行维氏、努氏或布式硬度试验。算术平均值、标准误差和变异系数等统计数据可按预定程序由微型电子计算机处理并打印出来。

日本的KEM导热系数测定仪配有微型电子计算机，由固化程序控制全部操作，实现自动显示并自动打印测试结果。

英国开发的液压密封件试验台能做动摩擦和泄漏、启动摩擦、静态泄漏、模拟使用寿命等试验项目。特点是有一完整的安全保护系统，微型电子计算机控制可实现无人值班试验，用红外线记录仪记录摩擦力，32通道记录压力和温度，有相应的数字显示系统，可同时试验活塞和活杆密封件，自动化程度高，是研究高压液压往复密封件的理想试验设备。

还有其它许多试验设备带有微型电子计算机，提高了测试精度和工作效率，特别是美国、英国、联邦德国等国家表现得更突出一些。

四、电子计算机与多台试验设备联用

（一）Monsanto数据系统

几年前，Monsanto公司研制生产出MONCAL·电子计算机辅助系统。该系统是为了满足许多工厂的质量控制和实验需要而开发的，它是一个对实验数据进行记录、收集、分析和存贮的完整系统。Monsanto公司把硫化仪100S、门尼粘度计1500S、拉力试验机10、比重计和硬度计汇集在一起组成MONCAL·网络。

近来，Monsanto公司还推出橡胶试验仪器数据获得系统，该系统使操作人员对试验结果的存贮、分析、整理和报告等的工作量减至最少。

该系统提供了各台仪器的最终结果，并且由中心电子计算机处理和计算试验结果，而不需要人工计算。对于每种类型仪器的独立部分，试验结果由于直接反馈到操作人员，所以能自动地减少橡胶试验数据。为了存贮、统计分析和将来检索用，每个试验结果都送到数据终端显示或打印。

该系统满足了橡胶工业关于橡胶试验仪器数据获得的需要。它视实验的大小可配置2～32台仪器，每台仪器也可脱离系统独立使用，如图3-17-18所示。

数据耦合器MDC4可自动计算出多达4台硫化仪或门尼粘度计的最终试验结果，也能控制质量，对预先选定的计算极限得出肯定或者否定的判断。电视屏幕显示出所有的试验数据。

图 3-17-18 数据系统示意图

数据集中器连接多至8个模块化的数据耦合器或Monsanto数据获得仪器，将这些仪器的

最终试验结果送到数据终端。

数据终端按照仪器型号和配方号来存贮最终的试验结果。对一批质量控制记录可以进行统计分析。

所有试验是由配方和批量号来识别的，以便给出全部试验的报告或对特殊试验进行重新试验。

为了质量控制的概略统计，对每次配方和数据进行计算，并将每次试验结果记录下来。曲线形式的统计趋向图可供加工制品中研究。

（二）电子计算机试验室测定橡胶的加工和物理性能[51]

图 3-17-19 橡胶制品的开发和试验中物理试验和工艺情况

在橡胶的研究和试验中，如果要随意增大数据量，经济的处理方法是将数据加工和通信系统结合起来。这里介绍的具体系统是在系统分析的基础上所开发的，如图 3-17-19。该系统使用了一个电传打字机，以便将分散的数据进行输入和输出处理，和工艺控制电子计算机是同等重要的。工艺控制电子计算机与大容量的电子计算机连接，以达到存贮和处理大量资料信息的目的。解决了各种试验设备与电子计算机相连接的方法，从而完全实现自动化。

规划数据处理的出发点是系统分析，见图 3-17-20。试验中所涉及到的全部信息是按顺序收集、编码和存贮在磁盘上，以便由电子计算机处理。

数据处理系统的硬件以电子计算机为核心，见图3-17-21。这个电子计算机的中央处理器的存取周期为 4 毫秒，存贮量为32K 字节。外存贮器是 3 个磁盘，总的存贮量可达 1.5×10^6字节。通过数据通道连接到中央处理器。数据的输入和输出是由几个外部设备（I/O）来实现，包括系统控制板、数据输入设备、打印机、绘图仪和显示器等。它们的任务是执行数

图 3-17-20 系统分析

图 3-17-21 数据处理系统

U—用户；T—试验机；A—试验设备；

I/O—输入/输出数据通道；➡模拟(量)；⟹；数字

据读入，试验的结果由打印机和绘图仪显示或以图形的形式输出。

表征数据加工和通信系统的特性是由多个电传打字机组成的复合电传打印系统。该电传系统可以说是一个网络系统，它涉及到各个实验室和研究部门。通过电传的互连与中央处理器连接起来，对分散的工作信息、测量数据和测试报告进行输入和输出。

数据处理系统软件是一个实现多程序运行功能的现代化操作系统。组合的面广、多样化。其中，数据管理程序管理着实验次序、实验报告和相应的各种数据记录等。在实验过程中，有机的实时控制是需要大量的软件。管理程序的任务是材料的监测和设备的尽可能完善的综合利用，还自动计算出试验费用。分析程序是提供每种试验步骤，以便评价数据。这个程序从原始数据中计算出有关量，求出平均值及其变化情况。其它问题，如关于统计学的实验计划和模拟问题，聚合物研究的科学家们遇到的数学和物理上的问题等也都会用电子数据处理来解决。特性曲线图、方差分析和一般的物理计算都属于这个范围。

该系统包含有许多试验仪器，采用卫星式电子计算机控制。有硫化仪、动态模量测定仪、4台拉力试验机、2台支架硬度试验机和2台回弹测定仪等。自动计算出各项试验数值。

（三）其它联用与展望

我国1982年实现了电子计算机与Ⅱ型硫化仪和24台老化箱联用[52]，做到计算机在对硫化试验进行自动控制和数据处理的同时，还对24台老化箱的温度进行巡回检测。

卫星型硫化仪控制系统是为控制实验室多台硫化仪而设计的。每台硫化仪装有1台卫星微型电子计算机来采集数据，中心电子计算机从每台卫星电子计算机里收集数据，并将所有数据存贮到一个数据库里。

装有自动试验仪器的实验室能有效地测试硫化胶和未硫化胶的性能。实验室装有四种不同测试仪器，可以测定弹性体的机械性能、硬度、密度和硫化特性等。每台仪器连接1台微型电子计算机，每台微型电子计算机又与中心电子计算机连接，有条不紊地管理着试验过程，处理所有的试验数据。

这些联用实例，说明了近年来世界各国电子计算机与物理试验装备联用的水平都有很大进步，新技术、新设备不断涌现，出现一机多用、多机联用的现象，提高了测试精度和工作效率。

今后物理性能测试的发展趋势仍是应用新技术，提高结果的准确性和重复性，实现测试手段自动化。未来理想的微型电子计算机控制设备，能够自动地装卸样品试片，自动地进行试验、积累数据和处理数据，按技术要求自动检查数据和打印试验结果，并把这些数据送到用于整理的电子计算机中心。操作者只需监督过程。

主要参考文献

〔1〕 Van Beek, W. V. C., Koch, W. F., Steggerd, B. F., Rubber Journal, 12, 34(1968).
〔2〕 Claxton Dale Pearson, W. E., Clarke, R. E., and Conant, F. S., Rubber Chemistry and Technology, 1, P. 86(1968).
〔3〕 江义超　孙仲美编，《工业控制计算机》，机械工业出版社，1979年。
〔4〕 西北橡胶研究所，"电子计算机概述"，1979年10月(内部资料)。
〔5〕 吕德忠主编，《微型计算机及其应用》，光明日报出版社，1984年。
〔6〕 黄俊杰主编，《电脑知识手册》，海洋出版社，1984年。
〔7〕 高宗仁，物理，1,9,34(1980)。
〔8〕 西北橡胶研究所，"电子计算机在橡胶物理试验中的应用"(一)，1979年10月(内部资料)。

〔9〕 Carney, J. R., Rubber World, 6,18(1967).
〔10〕 Schlueter, T. A., Rubber Chemistry and Technology, 4,1095(1966).
〔11〕 梅泽芳朗等，日本ゴム协会志，5,329(1969).
〔12〕 Howie, J. R., Polymer Age, 1,39(1972).
〔13〕 Diehr, J. R , Rubber Chemistry and Technology, 2,442(1977).
〔14〕 Van Beek, Rubber Journal, 12,34(1968).
〔15〕 Clamroth, R., Rubber World, 4,54(1970).
〔16〕 Silrey, D. H., Rubber Age, 8,57(1971).
〔17〕 Howie, I. R., Polymer Age, 1,39(1972).
〔18〕 Лапцова, А. А., Каучук и Резина, 4,58(1980).
〔19〕 北京橡胶研究院，"电子计算机在橡胶工业中的应用研究"，1977年(内部资料)。
〔20〕 梁克怀，特种橡胶制品，3,29(1980)。
〔21〕 刘天臣，橡胶工业，6,1(1980)。
〔22〕 梁鸿辉，橡胶工业，11,1(1980)。
〔23〕 梁克怀，曙光橡胶，3,16(1979)。
〔24〕 西北橡胶研究所，"电子计算机"，1974年(内部资料)。
〔25〕 李咏今，橡胶工业，1,14(1977)。
〔26〕 李咏今，橡胶工业，1,41(1982)。
〔27〕 西北橡胶研究所，"科研报告"，第一集，1977,P.1。
〔28〕 西北橡胶研究所，"科研报告"，第六集，1978,P.64。
〔29〕 西北橡胶研究所，"科研报告"，第六集，1978,P.72。
〔30〕 曾令斌　李吟今，"电子计算机应用两例"，(全国橡胶密封制品技术交流会论文)，1984年10月。
〔31〕 邱功勋，特种橡胶制品，3,59(1984)。
〔32〕 李祚经，特种橡胶制品，6,41(1986)。
〔33〕 Pena, J. J., Polymer Engineering Science, 2,307(1981).
〔34〕 Goettler, L. A., Rubber Chemistry and Technology, 55,1448(1982).
〔35〕 郑融　刘国俊，橡胶技术与设备，4,49(1985)。
〔36〕 刘植桢等编著，《计算机控制》，清华大学出版社，1981年。
〔37〕 粘弹谱仪的技术简介，纺织科学研究院测试中心站，1982年。
〔38〕 曾令斌，橡胶工业，11,37(1981)。
〔39〕 西北橡胶研究所，DBJ—Z80在Ⅱ型硫化仪上的应用，专题报告，1987年。
〔40〕 高桥照雄氏，ラバーインダストリー，8,34(1985).
〔41〕 Hands, D., and Norman, R. H., Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 4,330(1986).
〔42〕 L. Schöne著，王根兴译，橡胶工业，1985,1,92(1985)。
〔43〕 褚佩荣，"橡胶物理测试技术经验汇编"(一)，4,1(1985)。(内部资料)
〔44〕 祝洪利，"橡胶物理测试技术经验汇编"(一)，4,14(1985)。(内部资料)
〔45〕 王瑞忠，"橡胶物理测试技术经验汇编"(二)，4,262(1985)。(内部资料)
〔46〕 彭宗惠，橡胶工业，9,58(1986)。
〔47〕 蔺倬成　吴南平，特种橡胶制品，2,33(1987)。
〔48〕 张平，辽宁橡胶工业，3,24(1985)。
〔49〕 张亚萍译，国外橡胶文选，18辑，p.86。
〔50〕 "岛津ムーニーピスコメータ SMV-200形取极说明书"，1976.1制.
〔51〕 Clamroth, R., König, J., Picht, W., Rubber World, 161,4,54(1970).
〔52〕 曾令斌，橡胶物理测试技术经验汇编(二)，1985.4,p.365(内部资料)。