



橡胶并用与 橡塑共混

游长江 编著

XIANGJIAO BINGYONG YU
XIANGSU GONGHUN



化学工业出版社

橡胶并用与 橡塑共混

游长江 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书介绍了近年来各种橡胶并用以及橡胶与塑料共混的基础理论与应用。论述了不同橡胶之间并用,以及橡胶与塑料之间共混的结构、性能、加工工艺和具体配方。全书共分8章,内容包括通用橡胶、特种橡胶、废胶粉和再生胶与各种橡胶的并用,胶乳并用,橡胶与热塑性塑料、橡胶与热固性塑料的共混,以及互穿聚合物网络。

本书内容新颖翔实,辅以大量的图表,有较强的实用性,并附有大量的国内外参考文献。

本书可供从事橡胶、塑料等高分子材料的科研、设计、生产、应用、管理等方面人员使用,也可供高等院校、高职院校、中专学校有关专业的教师、学生阅读和参考。



图书在版编目(CIP)数据

橡胶并用与橡塑共混/游长江编著. —北京:化学工业出版社, 2014.3
ISBN 978-7-122-19718-4

I. ①橡… II. ①游… III. ①橡胶-塑料-共混
IV. ①TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 023216 号

责任编辑:赵卫娟

文字编辑:徐雪华

责任校对:吴静

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张23 字数462千字 2014年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着应用范围的扩大以及应用苛刻度的提高，人们对橡胶材料的性能提出了越来越高的要求，单一橡胶已不能满足实际需要，因此，橡胶并用和橡塑共混顺应了这一发展要求。

橡胶并用是采用两种或多种橡胶并用，而橡塑共混是采用橡胶与塑料共混，通过最佳的配合，取长补短，得到具有优良物理机械性能的橡胶材料，以满足不同应用领域对各种性能的需要。

橡胶并用和橡塑共混的过程很复杂，不仅涉及聚合物的宏观状态、分子结构、相对分子质量大小及其分布，还涉及表面张力、热力学相容性以及扩散等一系列高分子物理学的问题。

根据聚合物共混物的热力学理论，橡胶并用和橡塑共混时的混合熵非常小，几乎可以忽略不计。大部分橡胶与橡胶混合、橡胶与塑料混合都是吸热的，在热力学上是不相容的体系，会出现多相的形态。

橡胶在并用时，如果相容性很差，并用胶在混炼及硫化时有分层、聚结的现象存在，使得混合不均匀性和硫化速率不匹配的问题更为突出。由于硫化剂和填料在各橡胶相中的溶解度不同，从而导致硫化剂和填料从极性较弱的相迁移到极性较强的相，使并用硫化胶难以具备优异的物理机械性能。

橡塑共混需考虑橡胶与塑料的相容性和二者加工温度的差异。通常塑料的加工温度应与橡胶的硫化温度接近。若塑料的加工温度过高，与橡胶共混时会对橡胶的物理性能造成不利影响。

尽管很多橡胶并用和橡塑共混体系在热力学上是不相容的，但是只要选择合理的配方和适合的加工工艺，就可以在实际中广泛应用。橡胶并用与橡塑共混仍然是目前提高橡胶性能、改善工艺和降低成本所采取的较为有效的方法。

本书共分8章。第1章绪论；第2章通用橡胶的并用；第3章特种橡胶的并用；第4章废胶粉、再生胶与各种橡胶的并用；第5章胶乳并用；第6章橡胶与热塑性塑料共混；第7章橡胶与热固性塑料共混；第8章互穿聚合物网络。全书由游长江编著。

编者借此感谢 D. R. Paul 教授、J. W. Barlow 教授，Joseph A. Biesenberger 教授、Toshio Nishi 教授和贾德民教授的帮助。本书在编写过程中，参阅了大量的

文献资料和其他技术资料，并得到华南理工大学等单位及其专家、教授、工程技术人员的大力支持和帮助，在此恕不一一列举，谨向他们表示衷心的感谢。

虽然全书经过了认真校订，但由于资料来源与编者水平的局限，难免有疏漏之处，敬请读者指正。

编者

2013 年 12 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 前言	1
1.1.1 聚合物共混的主要优点	1
1.1.2 聚合物共混的主要目的	1
1.2 橡胶并用概述	2
1.2.1 各种橡胶的优缺点	3
1.2.2 橡胶并用在轮胎中的应用	6
1.3 橡塑共混概述	6
1.3.1 各种塑料的优缺点	7
1.3.2 橡塑共混在胶管中的应用	8
1.4 橡胶并用及橡塑共混技术进展	8
1.4.1 基本原理	9
1.4.2 共混过程以及增容作用	12
1.4.3 橡胶并用及橡塑共混的加工技术	27
参考文献	36
第 2 章 通用橡胶的并用	40
2.1 天然橡胶及改性天然橡胶的并用	40
2.1.1 天然橡胶的并用	40
2.1.2 改性天然橡胶的并用	53
2.2 丁苯橡胶的并用	55
2.3 聚丁二烯橡胶的并用	63
2.3.1 顺丁橡胶/天然橡胶并用	63
2.3.2 氯酯化顺丁橡胶/顺丁橡胶并用胶	64
2.4 聚异戊二烯的并用	65
2.4.1 聚异戊二烯橡胶/天然橡胶并用	65
2.4.2 顺式聚异戊二烯与反式聚异戊二烯并用	66
2.4.3 反式 1,4-聚异戊二烯与天然橡胶并用	68
2.4.4 天然橡胶/顺丁橡胶/反式 1,4-聚异戊二烯并用胶	70
2.4.5 反式 1,4-聚异戊二烯/丁苯橡胶并用	73
2.4.6 反式 1,4-聚异戊二烯/氯丁橡胶并用	74
2.5 丁腈橡胶及改性丁腈橡胶的并用	78
2.5.1 丁腈橡胶/丁苯橡胶并用	79
2.5.2 丁腈橡胶/三元乙丙橡胶并用	84
2.5.3 氢化丁腈橡胶并用	86

2.6 氯丁橡胶的并用	89
2.6.1 氯丁橡胶/天然橡胶并用	89
2.6.2 氯丁橡胶/丁苯橡胶并用	91
2.6.3 氯丁橡胶/杜仲胶并用	92
2.7 丁基橡胶及改性丁基橡胶的并用	93
2.7.1 丁基橡胶的并用	93
2.7.2 卤化丁基橡胶并用	95
参考文献	97
第3章 特种橡胶的并用	101
3.1 三元乙丙橡胶的并用	101
3.1.1 三元乙丙橡胶/丁腈橡胶并用	102
3.1.2 三元乙丙橡胶/聚乙烯-辛烯弹性体并用	110
3.2 氟橡胶的并用	113
3.2.1 氟橡胶/丁腈橡胶并用	114
3.2.2 氟橡胶/三元乙丙橡胶并用	116
3.2.3 氟橡胶/改性三元乙丙橡胶并用	120
3.2.4 氟橡胶/氯醚橡胶并用	121
3.3 硅橡胶的并用	122
3.3.1 硅橡胶/三元乙丙橡胶并用	123
3.3.2 硅橡胶/氟橡胶并用	125
3.3.3 硅橡胶/聚丙烯酸酯橡胶并用	127
3.4 聚氨酯橡胶的并用	128
3.4.1 聚氨酯橡胶/氯丁橡胶并用	129
3.4.2 聚氨酯橡胶/硅橡胶并用	131
3.4.3 聚氨酯橡胶/氢化丁腈橡胶并用	132
3.5 聚丙烯酸酯橡胶的并用	134
3.5.1 聚丙烯酸酯橡胶/丁腈橡胶并用	135
3.5.2 聚丙烯酸酯橡胶/三元乙丙橡胶并用	137
3.5.3 聚丙烯酸甲酯橡胶/氟橡胶并用	139
3.6 氯化聚乙烯橡胶及氯磺化聚乙烯橡胶的并用	141
3.6.1 氯化聚乙烯橡胶的并用	141
3.6.2 氯磺化聚乙烯橡胶并用	151
参考文献	157
第4章 废胶粉、再生胶与各种橡胶的并用	159
4.1 废胶粉与其他橡胶并用	159
4.1.1 废胶粉/天然橡胶并用	160
4.1.2 废丁腈橡胶/丁苯橡胶并用	176
4.2 再生胶与其他橡胶并用	179
4.2.1 丁基橡胶再生胶/氯化聚乙烯橡胶并用	180

4.2.2 再生改性胶粉/天然橡胶并用	183
4.2.3 三元乙丙橡胶再生胶/三元乙丙橡胶并用	186
4.2.4 再生胶/天然橡胶/聚丁二烯橡胶并用	188
参考文献	194
第5章 胶乳并用	196
5.1 天然胶乳与其他胶乳的并用	196
5.1.1 天然胶乳/丁苯胶乳并用	196
5.1.2 天然胶乳/羧基丁苯胶乳并用	204
5.1.3 天然胶乳/氯丁胶乳并用	211
5.1.4 天然胶乳/丁腈胶乳并用	215
5.1.5 天然胶乳/聚氨酯胶乳并用	215
5.2 合成胶乳的并用	215
5.2.1 羧基丁腈胶乳/明胶并用	215
5.2.2 水性聚氨酯/聚丙烯酸酯并用	217
参考文献	219
第6章 橡胶与热塑性塑料共混	221
6.1 橡胶与聚乙烯共混	221
6.1.1 丁苯橡胶/线性低密度聚乙烯共混物	221
6.1.2 天然橡胶/高密度聚乙烯共混物	224
6.1.3 聚二甲硅氧烷/线型低密度聚乙烯共混物	228
6.1.4 超细全硫化粉末丁腈橡胶/低密度聚乙烯共混物	235
6.2 橡胶与聚丙烯共混	238
6.2.1 天然橡胶与聚丙烯共混	239
6.2.2 聚丙烯/聚乙烯-辛烯共聚物共混	247
6.3 橡胶与聚氯乙烯共混	249
6.3.1 丁腈橡胶/聚氯乙烯共混	249
6.3.2 丁苯橡胶/聚氯乙烯共混	254
6.4 橡胶与聚苯乙烯共混	257
6.4.1 天然橡胶/聚苯乙烯共混	258
6.4.2 三元乙丙橡胶/聚苯乙烯共混	260
6.5 橡胶与聚酰胺共混	264
6.5.1 聚酰胺/乙烯-1-辛烯橡胶共混	265
6.5.2 聚酰胺 66/SEBS-g-MA 共混	270
参考文献	274
第7章 橡胶与热固性塑料共混	278
7.1 橡胶与酚醛树脂共混	278
7.1.1 粉末丁腈橡胶/氨基硅烷/酚醛树脂共混	279
7.1.2 酚醛树脂/端羟基液体聚丁二烯橡胶共混	282
7.1.3 酚醛树脂/丁苯橡胶共混	286

7.2 橡胶与环氧树脂共混	292
7.2.1 环氧树脂/端羧基丁腈橡胶共混	293
7.2.2 环氧树脂/端羟基聚丁二烯橡胶共混	297
7.3 橡胶与不饱和聚酯共混	305
7.3.1 丙烯酸酯封端聚氨酯/不饱和聚酯共混	305
7.3.2 三嵌段共聚物/不饱和聚酯共混	313
参考文献	317
第 8 章 互穿聚合物网络	322
8.1 胶乳互穿聚合物网络	322
8.1.1 天然胶乳/聚乙烯醇 IPN	322
8.1.2 环氧化天然橡胶/聚乙烯醇半 IPN	328
8.2 聚氨酯互穿聚合物网络	333
8.2.1 聚氨酯/环氧树脂互穿聚合物网络	335
8.2.2 聚氨酯和聚丙烯酰胺半互穿聚合物网络	337
8.3 其他弹性体互穿聚合物网络	342
8.3.1 羧甲基纤维素钠/聚乙烯醇 IPN	342
8.3.2 聚氧化乙烯/聚丁二烯 IPN	347
参考文献	352
附录	357

第 1 章 绪 论

1.1 前言

从 20 世纪 70 年代开始,人们通过将商品化的均聚物与共聚物共混来开发新材料。目前,聚合物共混物 (polymer blends) 被越来越广泛地应用,在商业化方面已获得了很大的成功。由于聚合物共混技术的不断发展,产品的性价比越来越高,也越来越适应特殊用途,使聚合物共混物得到了迅速发展。如今,相当多的研究兴趣集中在通过混合两种或多种聚合物来获得新的聚合物材料方面。聚合物共混已成为聚合物行业一个非常流行的做法,在橡胶材料的研究与开发方面占有重要的地位,其市场需求量日益增长,主要应用于航空航天工业、轨道交通、高速铁路、汽车工业、电子工业、电气工业、包装材料、建筑行业和家庭用品。

1.1.1 聚合物共混的主要优点

聚合物共混的主要优点归纳如下。

(1) 有可能开发具有新性能的材料,或改善现有聚合物以满足客户的特殊要求。在聚合物共混物中可以将几种聚合物独特的性能结合,这是单一的聚合物所不能提供的。随着共混技术的发展,聚合物共混物的性能可以获得协同的改进。

(2) 开发新聚合物需要较高的资金投入,与此相比,采用商品化聚合物的共混去开发新产品以满足客户或市场的需求,是更为经济可行的方法。它在大大降低材料的成本的同时还能提高材料性能,或不明显降低材料的性能。

(3) 改善难以成型的聚合物的加工性能。

(4) 聚合物共混技术可以同时回收利用两种、三种或更多种不同性质的废橡胶、废塑料,为提升废料回收利用的质量提供有用、经济、可行的手段。

1.1.2 聚合物共混的主要目的

制造商品化聚合物共混物的主要目的是:降低成本;延长使用寿命;改善耐热性、韧性、耐溶剂性、耐油性、耐湿性、尺寸稳定性、加工性、耐候性和阻燃性等。聚合物共混物的发展方向不仅仅是提高某种聚合物的性能,而且是创造新的材料,产生一加一大于二的效果。

表 1-1 是一些商品化的聚合物共混物,包括通过橡胶并用、橡塑共混获得的聚合物共混物。

表 1-1 商品聚合物共混物

共混物	生产商	商品名	增容机理	共混类型
NBR/EPDM	Japan Synthetic Rubber Co.	JSR NE		
PP/NBR	Advanced Elastomer Systems	Geolast	接枝/动态硫化	结晶聚合物/无定形聚合物
PP/EPDM/NBR	Japan Synthetic Rubber	Dynaflex P	接枝/动态硫化	结晶聚合物/无定形聚合物
PP/EP 或 EPDM	BP Performance polymers; Bayer; D&S International; Ferro; Himont Hoechst; ISR; Mitsubishi Petrochem; Republic Polymers; A. Schulman; Teknor Apex; Tonen 及其他		无增容剂	结晶聚合物/无定形聚合物
PVC/NBR	B. F. Goodrich Showa Denka Polysar, etc.	Hycar Denka LCS Krynac JSR Breon Bulla Europrene Humex Krynac Nipol OZO	当 NBR 中的丙烯腈含量大于 25% 时完全相容	无定形聚合物/无定形聚合物
PA/丙烯酸酯橡胶	DuPont	Zytel FN	接枝/控制交联	结晶聚合物/无定形聚合物
PA/弹性体	DuPont	Zytel ST	接枝/偶联	结晶聚合物/无定形聚合物
		Zytel Z408	极性相互作用	
	Allied Signal	Capron 8350, 8351		
	EMS-American Grilon	A28, BT40X		
PBT/弹性体	General Electric	Valox 357, 430, 780		结晶聚合物/无定形聚合物

1.2 橡胶并用概述

橡胶的玻璃化温度 (glass transition temperature, T_g) 低于室温, 是一类在环境温度下能显示高弹性的高分子物质。

两种或多种橡胶并用, 在橡胶工业中已获得了广泛的应用。橡胶并用主要是因为使用单一橡胶有时不能得到所需的各种性能。而采用两种或两种以上橡胶并用, 它们之间的特性互相补充, 使硫化胶兼具有两种或两种以上橡胶的优势性能。

橡胶并用胶的主要特点是其性能依赖于共混条件、组成、形态和结构等。在橡

胶并用胶体系中,不相容相间的物理-化学作用特别重要。

橡胶包括天然橡胶和合成橡胶两大类。

天然橡胶主要是从橡胶树(如巴西三叶胶)或橡胶灌木(如银菊胶)中获取。天然橡胶是唯一广泛使用的非合成弹性体,它主要由顺式聚异戊二烯组成,并含有天然蛋白质和树脂。公元前已用来制造橡胶带和其他物品,如将胶乳加热后制成硬橡胶球。

后来,Goodyear发现了硫化,这成为橡胶应用的一个里程碑。另一个里程碑是合成橡胶聚丁二烯的开发。后来又开发了聚异戊二烯橡胶、丁二烯与苯乙烯的各种共聚物,如丁苯橡胶。但是由于它们耐溶胀、耐老化和耐高温的性能差,因此限制了它们的应用范围。为了满足特殊用途,后来又开发了三元乙丙橡胶、氟橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶等。

近年来开发的橡胶还有丁二烯嵌段共聚物和热塑性弹性体。它们是通过物理交联的,加热可以熔融,因此可以采用热塑性塑料的加工方法。

但是随着社会的进步和科学技术的发展,单一橡胶已经不能满足材料各种性能的需求,而两种或两种以上橡胶的并用能给予共混物中任何一个组分都没有的性能。

在多数情况下,橡胶胶料是不同类型的橡胶的共混物。通用橡胶的共混物主要用于轮胎、胶管、胶带等的生产。除了采用通用橡胶的共混物外,根据使用的要求、产品和部件,还采用特种橡胶的共混物。

取自胶乳的天然橡胶大部分是聚合的异戊二烯,并含有一部分杂质。尽管加入硫黄硫化后,其性能得到改进,但仍然限制它的应用范围。合成橡胶是人工制造的、能起到弹性体作用的聚合物材料。在许多情况下,合成橡胶与天然橡胶并用,可以改善材料的性能。

1.2.1 各种橡胶的优缺点

天然橡胶(natural rubber, NR)具有良好的耐磨性、很高的弹性和伸长率、高的湿抓着性和低的滚动阻力,以及高的强度和黏着性,并且屈挠过程中生热少,因此成为高抗冲和动态负载的重要材料。天然橡胶的缺点是耐臭氧、耐高温、耐老化、耐氧、耐油以及耐浓酸和浓碱的性能都较差。

乳聚丁苯橡胶(emulsion polymerized styrene-butadiene rubber, E-SBR)牵引性好,耐磨性能和动态性能优良,耐老化和耐热性能优于天然橡胶,硫化平坦性好。其缺点是弹性较差,滞后损失大,生热高,黏性、黏着性和抗切割增长不如天然橡胶,而且纯胶硫化强度和抗撕裂性能较低,必须要进行补强。

溶聚丁苯橡胶(solution polymerized styrene-butadiene rubber, S-SBR)耐老化、耐热性和耐磨性比天然橡胶优良。其缺点是弹性比天然橡胶低、滞后损失大,生热高,收缩变形大,表面不光滑,而且黏性和自黏性差。

聚丁二烯橡胶(polybutadiene rubber, BR)耐磨性优异,具有良好的抗低温

性能和抗屈挠性能,较好的抗氧化性能。与天然橡胶相比,其回弹性好、动态生热小。缺点是抗撕裂性能和抗切割性较差,抗湿滑性能不好,生胶有冷流现象,加工性较差。

聚异戊二烯橡胶 (polyisoprene rubber, IR) 的加工性优于天然橡胶,而耐化学药品性、滞后性和抗氧化性能与天然橡胶相似,黏着性和流动性好,机械强度和物理性能接近天然橡胶。其缺点是抗撕裂性能、回弹性、黏着性和未硫化胶强度比天然橡胶低,易发生降解,硫化速度较慢。

丁腈橡胶 (acrylonitrile-butadiene rubber, NBR) 具有优异的耐油性,对非极性或弱极性的矿物油、动植物油、液体燃料和溶剂等有较高的稳定性,而且丙烯腈含量越高耐油性越好,抗热老化性优于天然橡胶,气密性较好,仅次于丁基橡胶,其缺点是耐撕裂性能比天然橡胶差,耐寒性、耐低温性和介电性能较差,而且丙烯腈含量越高,耐寒性越差;由于是非结晶性橡胶,生胶强度较低,需要补强剂来提高强度。

氢化丁腈橡胶 (hydrogenated nitrile rubber, HNBR) 具有良好的耐油性、耐热性、耐臭氧性、耐天候老化性和耐化学酸碱性,具有拉伸结晶性,因而强度较高。缺点是弹性和耐寒性较差。

氯丁橡胶 (chloroprene rubber, CR) 综合性能很好,比天然橡胶具有更好的耐油性、耐溶剂性、耐臭氧性、耐热性和耐老化性能。氯丁橡胶的缺点是高温下的拉伸强度比相应的天然橡胶胶料要低,电绝缘性能和耐寒性能较差,容易出现预硫化和焦烧,生胶在贮存时不稳定。

丁基橡胶 (isobutylene-isoprene rubber, IIR) 气体透过性低,气密性好,具有优异的耐热老化性能,良好的耐潮湿、耐氧、耐臭氧性、耐电晕性和电绝缘性,受充氧的溶剂和其他极性溶剂的影响很小。其缺点是硫化速度慢,黏合性和自黏性差,与金属黏合性不好,而且在烃类溶剂和油中溶胀很大。

卤化丁基橡胶 (halogenated butyl rubber, XIIR) 有氯化丁基橡胶 (chlorobutyl rubber, CIIR) 和溴化丁基橡胶 (bromobutyl rubber, BIIR) 两类。卤化丁基橡胶硫化致密性好,耐热性好,撕裂强度高,保持了丁基橡胶的特性,但是硫化速率加快,自黏性和互黏性提高。溴化丁基橡胶比氯化丁基橡胶的硫化速率更快,黏合性更好。但卤化丁基橡胶比丁基橡胶的成本高,价格贵。

二元乙丙橡胶 (ethylene-propylene rubber, EPM) 相对密度小,耐候性、抗氧化性、耐热性、耐低温性优良,耐化学药品性、电绝缘性良好,耐臭氧老化性能优于氯丁橡胶和丁基橡胶。其缺点是黏性差以及不能用硫黄硫化体系硫化。

三元乙丙橡胶 (ethylene-propylene-diene rubber, EPDM) 具有优良的电性能、抗氧化性、耐臭氧性和耐低温性,耐化学稳定性好,耐极性溶剂 (如丙酮和乙醇),可采用硫黄促进剂硫化体系硫化,也可用有机过氧化物交联。其缺点是耐脂肪烃、芳香烃和氯化烃的性能差,未硫化胶黏合性差,而且缺乏生胶强度,需要填

充大量的补强剂来提高拉伸强度和撕裂强度。

乙烯-乙酸乙烯酯橡胶 (ethylene-vinylacetate rubber, EVM) 耐热老化性能优异, 具有良好的柔软性、弹性、低温性能、耐屈挠性和抗冲击性能, 耐气候性、耐臭氧性和耐水蒸气性较好。其缺点是永久变形大, 耐油和耐溶剂性差。

聚丙烯酸酯橡胶 (polyacrylate rubber) 的耐屈挠龟裂性能很好, 而且具有非常高的抗氧化、抗臭氧和抗阳光辐射性能, 以及优异的耐石油基油类和燃料的特性, 耐油性接近中低丙烯腈含量的丁腈橡胶, 耐热性和耐气候性优于丁腈橡胶。其缺点是强度、耐水性和耐低温性能较差, 加工性能稍差。

乙烯-丙烯酸甲酯橡胶 (ethylene-methylacrylate rubber) 具有良好的耐热性和耐油性, 耐臭氧性和耐候性好, 低温性能比丙烯酸酯橡胶好, 但价格高。

氯磺化聚乙烯 (chlorosulfonated polyethylene, CSM) 具有优异的耐臭氧性、耐气候性、耐化学药品性和介电性能, 耐热性、耐油性、耐不变色性和阻燃性好。其缺点是耐低温性差。

氯化聚乙烯 (chlorinated polyethylene, CPE) 具有优良的耐热性、耐臭氧性和耐候性, 良好的耐油性、阻燃性和着色稳定性, 并保持聚乙烯的化学稳定性和良好的电性能, 胶料的压出性能好, 但不能用硫黄硫化体系交联。

聚硫橡胶 (polysulfide rubber, TR) 具有优异的耐油性, 良好的耐溶剂性、耐候性、耐臭氧性、低透气性以及低温屈挠性和对其他材料的粘接性。其缺点是加工性能和物理性能较差。

氯醚橡胶 (epichlorohydrin rubber, CO) 具有优异的耐油性、耐热性和耐臭氧性, 气体透过性低, 阻燃性和黏着性好。其缺点是强度不高、加工性能不好, 并且不能用硫黄硫化。

聚氨酯橡胶 (polyurethane rubber) 有聚酯类聚氨酯和聚醚类聚氨酯两类。聚酯类聚氨酯橡胶 (polyester urethane rubber) 机械强度高, 耐热老化性、耐臭氧性、耐化学药品性好, 但耐寒性差。聚醚类聚氨酯 (polyether urethane rubber) 的耐寒性和弹性优异, 拉伸强度和耐磨性好, 耐热老化性、耐臭氧性、耐化学药品性良好, 但机械强度较差, 耐热水性较差。

硅橡胶 (silicone rubber) 有二甲基硅橡胶 (dimethyl silicone rubber)、甲基乙烯基硅橡胶 (methyl-vinyl silicone rubber)、甲基-苯基-乙烯基硅橡胶 (methyl-phenyl-vinyl silicone rubber)、氟硅橡胶 (fluoro silicone rubber) 等。二甲基硅橡胶的耐热性、耐寒性优异, 耐臭氧性、电绝缘性优良, 缺点是力学性能特别是撕裂强度低, 耐湿热性差, 压缩变形大, 而且厚制品硫化较困难, 硫化时易起泡。甲基乙烯基硅橡胶的耐热性和耐寒性极佳, 电性能优良, 耐臭氧性和耐候性好。缺点是压缩变形较大, 力学性能低。甲基-苯基-乙烯基硅橡胶具有硅橡胶的一般特性, 耐辐射性、阻燃性优异, 耐低温性能有所改进, 但是由于增加了苯基, 混炼加工性能变差, 硫化胶的耐油性差。氟硅橡胶具有优异的耐寒性和低的永久变形, 耐油性也

显著改进，但是价格昂贵，加工比较困难。

氟橡胶（fluoro rubber）具有优异的耐高温、耐氧化、耐化学药品、耐水蒸气和耐油性。其缺点是耐低温性能不好，耐辐射性能较差。

从以上橡胶的性能可见，尽管橡胶的质量不断改善，品种不断扩大，但是每种橡胶既有它的优点也有它的缺点，有些橡胶的优点很明显，缺点也很明显。因此，采用两种或多种橡胶并用可以使橡胶制品的性能得到互补，甚至获得协同效应，通过与多种材料物质的并用、共混和复合，可以获得综合性能良好的橡胶材料。

1.2.2 橡胶并在轮胎中的应用

以应用并用橡胶最多的轮胎为例，胎面胶直接与地面接触，承受苛刻的外部应力作用，主要的破坏形式是磨损。为了保证胎冠胶具有优异的耐磨性，要求胶料耐磨性好，拉伸强度和撕裂强度高，弹性大，以减小轮胎生热，提高抗刺扎性能，降低轮胎的滚动阻力。此外还要求提高摩擦系数，以提高胎面胶与路面特别是湿滑路面的抓着力；提高耐疲劳和耐热老化性能，以提高轮胎的使用寿命。

而且，轮胎的类型、规格和使用条件不同，对胎面胶的要求也不同。随着轮胎规格增大，生热增加，因此，生热对于大型载重轮胎来说，便成为决定其可靠性和使用性能的关键因素。对轿车和摩托车轮胎胎面而言，提高摩擦系数便显得格外重要，为提高这两种轮胎胎面胶与湿滑路面的抓着力，其胶料的滞后损失要稍大一些。但是这些性能和要求有些是相互矛盾的，没有单一的橡胶能全部满足这些性能，因此在设计胎冠胶配方的时候，要通过橡胶并用来获得这些性能的最合理的匹配。国外典型的大型载重胎胎冠胶中约含 50% 的天然橡胶、30% 聚丁二烯橡胶和 20% 的丁苯橡胶，而中型载重胎胎冠胶中聚丁二烯橡胶约占 30%，丁苯橡胶约占 70%。

1.3 橡塑共混概述

塑料是一类玻璃化温度或结晶聚合物熔点在室温以上，添加辅料后能在成型中塑制成一定形状的高分子材料。

橡胶与塑料共混可以改善加工工艺，降低成本，改善橡胶的某些性能，从而增大橡胶的应用范围。例如，用塑料来提高橡胶制品的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力、耐磨性、耐油性、耐热性等。通过加入聚烯烃类塑料或其他树脂可以改变橡胶的流变行为。橡塑共混被广泛地运用在橡胶增韧塑料方面。

塑料包括天然树脂和合成塑料两大类。

天然树脂的生产受到地区的限制而产量不大，质量也不高，使用受到限制。随着人类对天然树脂的需求的日益增加，自然界所提供的天然树脂，如松香、琥珀和虫胶等已满足不了需要。人们开发出了比天然树脂用途广泛得多的合成塑料。1907

年 Baekeland 成功制备了热固性塑料——酚醛塑料，开始进入合成高分子时期，1931 年开始聚氯乙烯的工业生产，此后合成高分子工业发展迅速，尼龙 66、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯等陆续工业化生产，从而出现了各种各样的合成塑料，目前有工业生产的约 30 大类。

1.3.1 各种塑料的优缺点

聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 具有良好的刚性、透明度、表面光泽和电绝缘性，易于加工成型，密度小，耐水及化学腐蚀性好，吸湿性低。但缺点是机械强度不高、质硬而脆，耐热性差，易燃。

聚丙烯 (polypropylene, PP) 的电绝缘性优良，耐化学品性和耐水性良好，其强度、刚性、耐热性均比低压聚乙烯好，而且具有来源丰富、价格便宜、无毒、无味、密度小、流动性好、易加工等优点。但存在低温时变脆、不耐磨、易老化、制品收缩率大等缺点。与大多数的聚合物混合存在相容性较差的问题。

聚乙烯 (polyethylene, PE) 在常温下不溶于任何一种已知溶剂，具有优良的抗化学性能和电绝缘性能，透水率低，但受到空气中的氧、紫外线辐射以及热的作用时，老化性能较差。低温冲击强度较低，在受热时会发生尺寸减小。

聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 具有化学稳定性好、耐燃自熄、耐磨、消声消震、强度较高、电绝缘性较好、气密性好，而且价廉、材料来源广等优点。其缺点是热稳定性差，受光、热、氧的作用容易老化。

酚醛塑料 (phenolic plastics) 的机械强度高、坚硬耐磨、尺寸稳定、耐热、耐燃、耐腐蚀、电性能优异，而且原料来源广泛，价格便宜，制法简便。其主要缺点是耐电弧性差，介电性能会随频率的变化而改变，而且容易吸湿，拉伸强度和冲击强度低。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, ABS) 的综合性能好，具有耐热、表面硬度高、尺寸稳定、耐化学性和电性能好、冲击强度和耐磨性优良、易于成型和机械加工等优点，但与烃类长期接触后会软化 and 溶胀。ABS 表面受冰醋酸、植物油等化学药品的侵蚀也会引起应力开裂。

聚酰胺 (polyamide, PA) 具有优良的耐磨性和自润滑性，耐热性和机械强度也比较高，耐低温性能优良，能自熄，耐烃、酮、酯等化学药品，耐油性特别优良，而且易成型、无毒、易染色，但吸水性高，耐光、耐氧化、抗水解和尺寸稳定性较差。

聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 透明度可达 90% 以上，刚硬而有韧性，具有高抗冲击性、高度的尺寸稳定性和很宽的使用温度、良好的电绝缘性及耐热性和无毒性，燃烧缓慢，但其制品的耐开裂和耐药品性较差，高温易水解，与其他聚合物混合的相容性差，无自润滑性，在高温加工过程中含有的水分会引起它的水解，导致其相对分子质量急剧下降，树脂变色，制品出现气泡甚至裂纹。

含氟塑料 (fluorine-containing plastics) 具有卓越的耐化学腐蚀性、优良的耐高温和耐低温性、介电性能优异, 摩擦系数低, 但价格高, 与其他聚合物的相容性差。

环氧树脂 (epoxy resin) 具有极高的力学性能、极好的耐碱性、良好的耐酸和耐溶剂性, 而且电气性能、体积稳定性、抗菌性和耐水性都非常好, 但固化后脆而硬, 断裂能较低, 易开裂。

每种塑料各自都具有很多优异的性能, 如果与相应的橡胶共混, 可以弥补橡胶某些性能的不足, 进一步扩大橡胶的应用范围。

1.3.2 橡塑共混在胶管中的应用

以胶管为例, 它主要用于输送气体、液体或固体, 胶管的内层胶要求胶料具有一定的强伸性能及耐老化性能, 并具有良好的致密性, 以保证胶管在承压状态下不产生渗漏。如耐油胶管多以丁腈橡胶为主, 与聚氯乙烯等塑料共混, 以获得较好的耐油性和综合性能。一些橡塑并用耐油胶管的内外层胶中, 丁腈橡胶约占 100 份, PVC 母胶约占 50 份。

1.4 橡胶并用及橡塑共混技术进展

橡胶并用和橡塑共混的目的是提高聚合物的物理机械性能, 改善加工特性, 降低最终产品的成本。但并不是任意两种聚合物都可以通过共混而形成具有实用价值的共混材料。大多数聚合物共混物是不相容的, 聚合物共混物能否很好地共混依赖于一系列的条件, 包括聚合物的相容性、溶解度参数、极性、表面张力、黏度等内在性能以及外界条件 (如温度) 等。如果几种参与共混的橡胶或塑料具备了上述条件, 就能达到良好的共混。

在橡胶并用中, 相容性是关键, 存在的相容性问题主要有以下三个方面。

(1) 热力学不相容性, 从而使共混物难以形成分子级共混。

(2) 黏度不匹配引起的不相容性, 由于黏度差异大, 难以形成紧密结合的共混物。黏度除了对微区尺寸起作用外, 对炭黑在两相中的分布状况也起作用。一般来讲, 炭黑优先进入黏度较小的橡胶相, 这是因为黏度小, 意味着分子链柔顺性好, 跟炭黑的亲和力也大。另外, 黏度对炭黑在共混胶中的分散也有影响。

(3) 由于硫化速率不匹配引起的硫化不相容性。

在橡塑共混中, 工艺参数是关键因素。

(1) 两相配比 溶解度参数 δ 接近的聚合物, 因为它们的 δ 差值小, 容易实现微观不均相结构形态, 即典型的“海岛结构”。其中, 质量比大的一相为连续相, 另一相则以颗粒状均匀分布在连续相中。

(2) 黏度 如果两相的质量比相等或接近, 塑料对温度的敏感性大, 当它们共