



现代橡胶技术丛书
XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

生胶及其共混物

■ 游长江 编著

SHENGJIAO JIQI
GONGHUNWU



化学工业出版社



现代橡胶技术

XIANDAI XIANGJIAOJISHU CONGSHU

丛书主编 游长江

生胶及其共混物

SHENGJIAO JIQI
GONGHUNWU

■ 游长江 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书重点介绍了生胶的制法、基本性能、应用范围、使用方法及其共混物，并介绍了影响共混物性能的各种因素。本书共分6章。第1章通用橡胶及其共混物；第2章特种橡胶及其共混物；第3章热塑性弹性体及其共混物；第4章胶乳及其共混物；第5章硫化胶粉、再生胶及其共混物；第6章其他橡胶及其共混物。

本书可供橡胶工业从事橡胶制品科研、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

生胶及其共混物/游长江编著. —北京: 化学工业出版社, 2013.3

(现代橡胶技术丛书)

ISBN 978-7-122-16562-6

I. ①生… II. ①游… III. ①橡胶-共混-混合物

IV. ①TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 030029 号

责任编辑: 赵卫娟

文字编辑: 林 媛

责任校对: 陈 静

装帧设计: 韩 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 21 $\frac{3}{4}$ 字数 435 千字 2013 年 7 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: 68.00 元

版权所有 违者必究

随着我国国民经济的迅速发展,我国已成为世界橡胶第一消费大国。对于为数众多的中国橡胶企业的从业人员,系统地了解生胶及其共混物,特别是当前最新的技术进展,显得特别迫切。

生胶是一种独具高弹性的聚合物材料,是制造橡胶制品的母体材料。生胶一般指未硫化的橡胶。生胶包括天然橡胶和合成橡胶。没有生胶,就没有橡胶胶料。因此,了解生胶的结构、性能、应用范围和使用方法尤其重要。

但是,单纯一种生胶其综合性能并不理想,不能满足现代科技的要求,工业上通常采取橡胶/橡胶共混或橡胶/塑料共混的方式来改善某种橡胶性能的不足,将多种材料的优点集成到一种产品中。然而大多数的聚合物共混物为热力学不相容体系,即产生相分离——相对含量少的聚合物以一定尺寸的相畴分散于相对含量多的聚合物连续相中。而且,即使分散程度很高或相畴很小,也常是热力学不稳定的。一些重要性能会由于共混各组分不相容而下降,这不仅仅是由于共混物组分之间相容性的差异,对于橡胶/橡胶共混物,更主要的是由于硫化速率的不同所致。

因此,如何增容共混物,以增加界面粘接力,提高分散相结构和形态的稳定性,控制相形态,以及解决橡胶/橡胶共混物的共硫化问题是获得高性能橡胶制品的必要条件和关键所在。

生产厂家通常对共混物的组成和制备方法保密、本书介绍了影响共混物性能的各种因素,如各组分性质、共混比例、混炼工艺、加工条件、硫化体系、增容剂、填料类型(特别是炭黑、白炭黑、有机改性黏土),以及增塑剂、防老剂等。希望读者从中得到启迪。

本书重点介绍了生胶的制法、基本性能、应用范围、使用方法及其共混物。每章都提供了详细的参考文献。

附录提供了国内外主要合成橡胶生产厂家的网址和产品,橡胶相关的手册和指南、文献来源、有关网站、有关专业团体、定期专业会议以及橡胶英文名称缩写,供读者参考。

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、河源职业技术学院、徐州工业职业技术学院、广州橡胶工业制品研究所有限公司、中国兵器工业集团第五三研究所、株洲时代新材料科技股份有限公司、广州市华南橡胶轮胎有限公司、北京万源瀚德汽车密封系统有限公司、广州

胶管厂有限公司、青岛橡六集团有限公司橡六输送带厂、广州加士特密封技术有限公司、湛江市汇通药业有限公司等单位及其专家、教授、工程技术人员的大力支持和帮助。由于参加编写的单位和个人很多，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，但由于编写人员多、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2月

目 录

第 1 章 通用橡胶及其共混物	1
1.1 天然橡胶及其共混物	1
1.1.1 天然橡胶	1
1.1.2 天然橡胶共混物	4
1.1.3 马来酸酐改性天然橡胶	9
1.1.4 马来酸酐改性天然橡胶共混物	9
1.1.5 环氧化天然橡胶	11
1.1.6 环氧化天然橡胶共混物	13
1.1.7 氯化天然橡胶	16
1.1.8 氯化天然橡胶共混物	18
1.2 丁苯橡胶及其共混物	18
1.2.1 丁苯橡胶	19
1.2.2 丁苯橡胶共混物	21
1.2.3 充油丁苯橡胶	34
1.2.4 充油丁苯橡胶 (SBR)/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)/高抗 冲聚苯乙烯 (HIPS) 共混物	37
1.3 聚丁二烯橡胶及其共混物	38
1.3.1 聚丁二烯橡胶	38
1.3.2 聚丁二烯橡胶共混物	40
1.4 聚异戊二烯橡胶及其共混物	54
1.4.1 聚异戊二烯橡胶	54
1.4.2 聚异戊二烯橡胶共混物	55
1.5 丁腈橡胶及其共混物	63
1.5.1 丁腈橡胶	63
1.5.2 丁腈橡胶共混物	65
1.5.3 氢化丁腈橡胶	73
1.5.4 氢化丁腈橡胶共混物	75
1.6 氯丁橡胶及其共混物	80
1.6.1 氯丁橡胶	80
1.6.2 氯丁橡胶共混物	82

1.7 丁基橡胶及其共混物	92
1.7.1 丁基橡胶	92
1.7.2 丁基橡胶共混物	93
1.7.3 卤化丁基橡胶	101
1.7.4 卤化丁基橡胶共混物	102
1.7.5 丁基橡胶其他共混物	109
参考文献	110

第2章 特种橡胶及其共混物

2.1 三元乙丙橡胶及其共混物	116
2.1.1 三元乙丙橡胶	116
2.1.2 三元乙丙橡胶共混物	117
2.2 氟橡胶及其共混物	123
2.2.1 氟橡胶	123
2.2.2 氟橡胶共混物	125
2.2.3 丁腈橡胶/氟橡胶共混物	130
2.3 硅橡胶及其共混物	131
2.3.1 二甲基硅橡胶	131
2.3.2 硅橡胶共混物	134
2.4 聚氨酯弹性体及其共混物	139
2.4.1 聚酯型聚氨酯弹性体	139
2.4.2 聚醚型聚氨酯弹性体	141
2.4.3 聚氨酯共混物	142
2.5 聚丙烯酸酯橡胶及其共混物	147
2.5.1 聚丙烯酸酯橡胶	147
2.5.2 聚丙烯酸酯橡胶共混物	149
2.6 氯化聚乙烯及其共混物	154
2.6.1 氯化聚乙烯	154
2.6.2 氯化聚乙烯共混物	155
2.7 氯磺化聚乙烯及其共混物	161
2.7.1 氯磺化聚乙烯	161
2.7.2 氯磺化聚乙烯及其共混物	162
2.8 氯醚橡胶及其共混物	167
2.8.1 氯醚橡胶	167
2.8.2 氯醚橡胶共混物	169
2.9 聚硫橡胶及其共混物	174
2.9.1 聚硫橡胶	174

2.9.2 聚硫橡胶共混物	175
参考文献	180
第3章 热塑性弹性体及其共混物	184
3.1 聚酰胺热塑性弹性体及其共混物	184
3.1.1 聚酰胺热塑性弹性体	184
3.1.2 聚酰胺热塑性弹性体共混物	186
3.1.3 共混型聚酰胺热塑性弹性体	187
3.2 热塑性聚酯弹性体及其共混物	194
3.2.1 热塑性聚酯弹性体	194
3.2.2 热塑性聚酯弹性体共混物	198
3.3 聚烯烃类热塑性弹性体	203
3.3.1 热塑性聚烯烃弹性体	203
3.3.2 热塑性聚烯烃硫化胶	205
3.4 苯乙烯类热塑性弹性体及其共混物	215
3.4.1 苯乙烯类热塑性弹性体	215
3.4.2 苯乙烯类热塑性弹性体共混物	218
3.5 聚氨酯类热塑性弹性体及其共混物	222
3.5.1 聚氨酯类热塑性弹性体	222
3.5.2 聚氨酯类热塑性弹性体共混物	224
参考文献	229
第4章 胶乳及其共混物	232
4.1 天然胶乳及其共混物	232
4.1.1 天然胶乳	232
4.1.2 天然胶乳及其共混物	233
4.2 合成胶乳	246
4.2.1 丁苯胶乳	246
4.2.2 丁苯胶乳共混物	247
4.2.3 氯丁胶乳	256
4.2.4 氯丁胶乳共混物	257
4.2.5 丁腈胶乳	260
4.2.6 羧基丁腈胶乳/天然胶乳共混物	261
参考文献	263
第5章 硫化胶粉、再生胶及其共混物	265
5.1 硫化橡胶粉及其共混物	265
5.1.1 硫化橡胶粉	265
5.1.2 硫化橡胶粉共混物	267

5.2 再生胶及其共混物	276
5.2.1 外胎类再生胶	276
5.2.2 再生胶共混物	278
参考文献	287
第6章 其他橡胶及其共混物	288
6.1 粉末橡胶及其共混物	288
6.1.1 粉末丁腈橡胶	288
6.1.2 粉末丁腈橡胶共混物	289
6.1.3 粉末丁苯橡胶	298
6.1.4 粉末丁苯橡胶共混物	300
6.2 液体橡胶及其共混物	304
6.2.1 液体聚丁二烯	304
6.2.2 液体聚丁二烯共混物	306
6.2.3 液体丁腈橡胶	313
6.2.4 液体丁腈橡胶共混物	315
参考文献	324
附录一 合成橡胶企业名称、网址和主要产品	327
附录二 手册和指南	329
附录三 主要文献资料来源	330
附录四 有关网站	331
附录五 有关专业团体	332
附录六 定期专业会议	334
附录七 橡胶英文名称缩写一览表	335

第 1 章 通用橡胶及其共混物

1.1 天然橡胶及其共混物

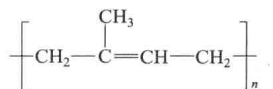
1.1.1 天然橡胶

(1) 商品名称 天然橡胶 (natural rubber, NR)。

(2) 化学名称 聚异戊二烯 (polyisoprene)。

(3) 分子式 $(C_5H_8)_n$ 。

(4) 分子结构



(5) CAS 登录号 9003-31-0。

(6) 制法 世界上约有 2000 多种不同的植物可以生产类似天然橡胶的聚合物，已从其中的 500 多种中获得了不同类型的橡胶，但真正有实用价值的是三叶橡胶树。

橡胶树可以通过嫁接的方法培植。新芽长出后就可以移植。成熟的橡胶树一般可以收成 30 年以上。割胶的时间一般在黎明，一天中温度最低的时间。橡胶树的表面被割开时，树皮内的乳管被割断，胶乳会从树上流出，进入收集杯中。然后将杯中的胶乳倒入桶中，送到收集站储存，再运到工厂加工。从橡胶树上采集的胶乳经过凝固、洗涤、压片、干燥、打包，制得市售的天然橡胶。天然橡胶根据不同的制胶方法可制成烟片、风干胶片、绉片、标准橡胶或颗粒胶等。

由于天然橡胶原料来自不同产地和厂家，质量参差不齐，波动较大。如果破碎后直接绉片、造粒往往导致胶料的混合不充分，杂质和灰分去除效果差。所以，可采用以下加工工艺以保证天然橡胶的质量。

① 将大块的胶料依次投入两台破碎机，同时进行喷水洗涤，通过机内动刀和定刀的组合将胶块破碎，在剪切、揉搓过程中使杂质和灰分随水流出，大块胶料得到初步破碎。

② 从破碎机里出来的胶料进入挤压机，进一步剪切、搓揉，同时进行喷水洗涤，使胶料更进一步破碎、混合，更进一步除去胶料内的杂质和灰分，提高胶料的均匀性，并获得更好的软硬度，以利于压绉成片，为造粒提供有利条件。

③ 第一次挤压后的胶料进入第二台挤压机，进行第二次挤压。

④ 经过二次挤压的胶料先经过绉片机 4 次绉片，然后放入造粒机进行一次造粒，将胶料进一步打碎，进一步除去杂质和灰分，使产品的纯度、一致性得到提高，使胶粒直径减小。

⑤ 经过第一次造粒的胶料再次经过绉片机 4 次绉片，然后经过造粒机第二次造粒。

⑥ 将二次造粒后的胶料放入烘炉烘干。

⑦ 称量打包。

此工艺是在原有工艺基础上增加了挤压工序，将破碎机出来的胶料进行更充分的剪切、揉搓，使胶料更进一步破碎、混合，克服了目前采用破碎后直接绉片造粒工艺导致的胶料揉搓不足、混合不均、撕裂效果差，胶料不能更好地达到软硬度、绉片过程中不成片、碎胶多、混合不均匀、杂质和灰分去除率低、产品质量均匀性得不到保证等缺陷。

通过此加工工艺，可使不同原料在破碎后得到较好的混合。通过二次挤压，保证了不同批次、不同质量状况的原料得到充分混匀，整体提升了成品理化性能的一致性和稳定性。此工艺使不同质量状况的原料得到充分利用，较大程度地缓解了对原料选择的局限性，提高了产品的附加值。

(7) 基本性能 天然橡胶的顺式结构含量几乎是 100%（约占 98.2%），这种微观结构使得天然橡胶的玻璃化转变温度（ T_g ）接近 -75°C 。天然橡胶在常温下具有较高的弹性和良好的机械强度及电绝缘性能，耐滞后损失小，在多次变形时生热低，因此其耐屈挠性也很好。

天然橡胶有不饱和双键，是一种化学反应能力较强的橡胶，光、热、臭氧、辐射、屈挠变形以及铜、锰等金属都能促进橡胶的老化，因此，天然橡胶要添加防老剂。

天然橡胶是非极性橡胶，它有较好的耐碱性能，但不耐浓强酸，只能耐一些极性的溶剂，不耐非极性溶剂，因此其耐油性和耐溶剂性很差。一般来说，烃、卤代烃、二硫化碳、醚、高级酮和高级脂肪酸对天然橡胶均有溶解作用，其溶解度受塑炼程度的影响，而低级酮、低级酯及醇对天然橡胶是非溶剂。

天然橡胶具有多种良好的特殊性能，如优良的回弹性、高强度、高伸长率，经过适当处理后还具有耐热、耐寒、耐压、耐磨、耐撕裂、耐冲击、耐油、耐酸碱和耐腐蚀等性质，以及良好的绝缘性、密封性、柔韧性、黏合性、隔水性和可塑性等，所以天然橡胶具有非常广泛的用途。

橡胶要获得有效的高弹性，必须要将高度柔顺的大分子链交联以防止它们在应力的作用下发生相互滑动。在橡胶工业，此过程称为“硫化”。通过对天然橡胶硫化的深入研究，硫黄硫化橡胶可能存在的交联结构见图 1-1。

标准胶是指按杂质含量、塑性保持率、塑性初值、氮含量、挥发分含量、灰分含量、颜色指数等理化指标进行分级的橡胶。

标准胶的分级方法较为科学，所以很快为各主要天然橡胶生产国和国际标准

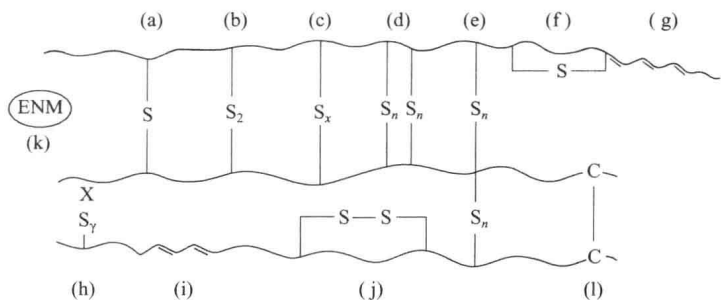


图 1-1 硫黄硫化天然橡胶的交联结构示意图

- (a) 单硫键；(b) 二硫键；(c) 多硫键 ($x=3\sim6$)；(d) 连位平行交联 ($n=1\sim6$)；
(e) 连接邻近碳原子的交联；(f) 链内环单硫键；(g) 共轭三烯；(h) 来自
促进剂 X 部分终止的侧硫基团；(i) 共轭二烯；(j) 链内环二硫键；
(k) 外加的网络材料；(l) 碳-碳交联

化机构接受，并先后制定了标准胶的分级标准。这些标准大体相同，但又不完全一致。如中国标准胶（SCR）规定分四个等级，国际标准胶（ISO 2000）规定分五个等级。

天然橡胶的详细分类与说明请参阅 ASTM D2227（天然橡胶说明）、ISO 2000（天然橡胶说明）、ISO 1434（天然橡胶包涂料量）、SCR（中国标准胶品种等级）、SMR（马来西亚标准胶）以及 SIR（印度尼西亚）、STR（泰国）、ISNR（印度）、SLR（斯里兰卡）、SVR（越南）等国家的标准。世界主要产胶国标准胶质量参数见表 1-1。

表 1-1 世界主要产胶国标准胶质量参数

项目	SCR5	SMRL	SMR5	SMR10	SMR20	STR10	STR20	SIR10	SIR20	SVR 3L
杂质(上限)/%	0.05	0.02	0.05	0.08	0.16	0.08	0.16	0.1	0.2	0.03
灰分(上限)/%	0.06	0.50	0.60	0.75	1.00	0.60	0.80	0.75	1	0.5
氮含量(上限)/%	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.6	0.6	0.6	0.6
挥发分(上限)/%	1.0	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.8	0.8	0.8	0.8
华莱氏塑性初值 P_0 (下限)	30	35	35	30	30	30	30	30	30	30
抗氧指数 PRI(下限)	—	60	60	50	40	50	40	60	50	60
罗维邦色调个别色值(上限)	—	6.00	—	—	—	—	—	—	—	6
色值范围	—	2.00	—	—	—	—	—	—	—	2
标记颜色	—	浅青色	浅青色	褐色	红色	褐色	红色	褐色	红色	—
包装用塑料薄膜颜色	—	透明	透明	透明	透明	—	—	透明	透明	—
塑料带颜色	—	透明	白色	白色	白色	—	—	白色	白色	—

(8) 应用范围与使用方法 天然橡胶在有些方面是其他物质不可替代的，被广泛应用于国民经济各领域，如日常生活中使用的雨鞋、胶鞋、暖水袋、松紧带；医疗卫生行业所用的外科医生手套、输血管、避孕套；交通运输上使用的各种轮胎；工业上使用的传送带、运输带、胶布、胶板、胶垫、耐酸和耐碱手套；

农业上使用的排灌胶管、氨水袋；气象测量用的探空气球；科学试验用的密封、防震设备。另外，国防上使用的飞机、坦克、大炮、防毒面具，航空航天所用的高精尖科技产品等都使用到天然橡胶。

(9) 生产厂家 中国主要产地在海南省、广东省。国外主要产地有印度尼西亚、泰国、马来西亚、印度、越南、斯里兰卡、尼日利亚、利比里亚、缅甸、巴西、利特迪瓦、菲律宾、柬埔寨、孟加拉、危地马拉、喀麦隆等国。

1.1.2 天然橡胶共混物

1.1.2.1 天然橡胶/丁苯橡胶共混物

天然橡胶具有良好的动态力学性能。然而，它的一些性能如耐候性和耐油性却远远低于合成橡胶。

天然橡胶与丁苯橡胶共混结合了两种橡胶的优异性能，能改善胶料的加工性能并降低最终产品的成本。

天然橡胶与丁苯橡胶共混能改善耐磨耗、回弹性、低温柔顺性和花纹沟龟裂等，因此被广泛应用于轮胎工业和汽车工业，以及胶管和胶鞋的生产。而且共混物中的两种橡胶都可辐射交联。辐射硫化橡胶可以获得良好的物理机械性能，而不必加入传统方法所需的配料。

(1) 辐射剂量对拉伸强度的影响 随着辐射剂量的增加，共混物的拉伸强度

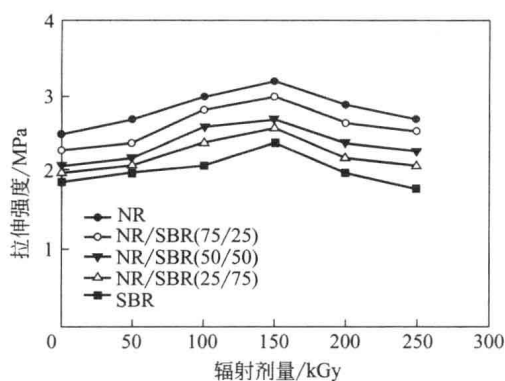


图 1-2 辐射剂量对 NR/SBR 共混物拉伸强度的影响

上升，在辐射剂量为 150kGy 时达到最大值。继续增大辐射剂量，共混物的拉伸强度下降。天然橡胶的拉伸强度最高，而丁苯橡胶的拉伸强度最低。共混物的拉伸强度随着丁苯橡胶用量的增加而降低（见图 1-2）。

辐射橡胶会同时引发交联和降解，但速率不同。当辐射剂量范围为 1~150kGy 时，以交联过程为主；当辐射剂量超过 150kGy 时，以降解为主。高剂量辐射增加了交

联的程度，因而削弱了橡胶大分子链的定向。因此当辐射剂量高于 150kGy 后，拉伸强度会下降。

丁苯橡胶生胶是无定形和匀质的聚合物材料，因此，辐射硫化的产品的力学性能会依赖其内在的化学结构和辐射条件。在高拉伸下，丁苯橡胶不像天然橡胶那样发生自增强，也无助于其拉伸强度。

根据结构，大分子主链上的叔碳原子是最易受攻击的碳原子，在辐射时这些碳原子的键会发生断裂，导致形成氢键、苄基类自由基。

形成的苄基自由基与苯乙烯单体的苯环是共振稳定的, 它会降低苄基自由基的效率, 同时增加它的半衰期。当这些自由基相互靠近时, 可能发生反应, 形成共价键, 即两个相邻的大分子之间发生交联, 如图 1-3(a) 所示。辐射交联天然橡胶见图 1-3(b)。然而, 天然橡胶在拉伸时具有结晶的能力, 并在结构上缺少丁苯橡胶的苯基, 因此预料它的拉伸强度高于丁苯橡胶。

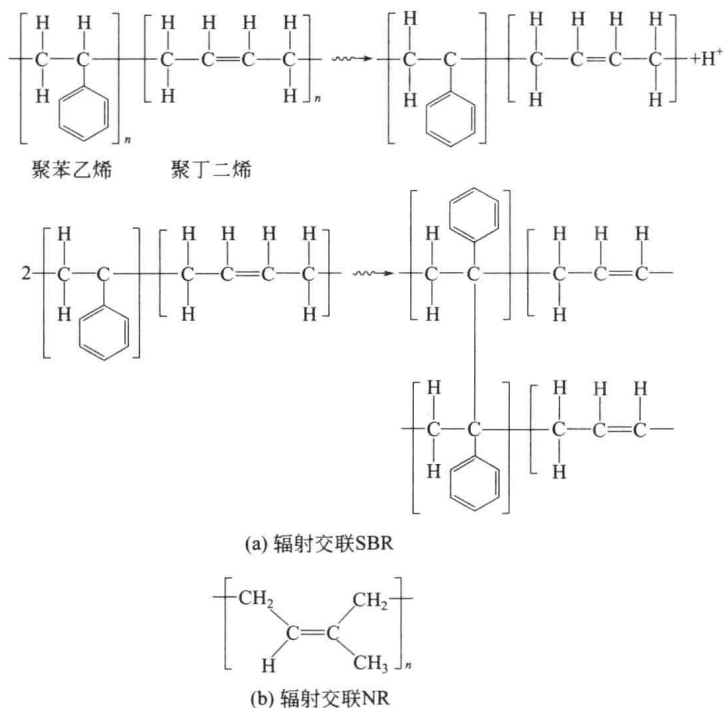


图 1-3 辐射交联 SBR 和 NR 示意图

(2) 定伸应力 随着辐射剂量的增加, 天然橡胶、丁苯橡胶及其共混物的 100% 定伸应力增大, 其中天然橡胶的 100% 定伸应力值最大, 而丁苯橡胶最小。共混物中丁苯橡胶的用量越大, 其 100% 定伸应力越小 (见图 1-4)。天然橡胶硫化胶可以获得最高的收缩力 (对应变形或拉伸的抵抗力)。另外, 天然橡胶/丁苯橡胶共混物的定伸应力值介于天然橡胶和丁苯橡胶之间。

天然橡胶分子链中隔开的双键抑制了分子内交联的形成, 导致分子间交联率的增加, 使拉伸模量大大提高。

(3) 辐射剂量对拉断伸长率的影响 随着辐射剂量的增大, 天然橡胶、丁苯橡胶及其共混物的拉断伸长率降低, 而且随着共混物中天然橡胶用量的增加, 拉断伸长率降低, 如图 1-5 所示。这是由于丁苯橡胶和天然橡胶相应的无定形和结晶的性质, 也是由于随天然橡胶用量的增加, 天然橡胶/丁苯橡胶界面的刚性增加。这类似于在胶料中增加颗粒填料。增加填料的用量会导致填料与橡胶基体间

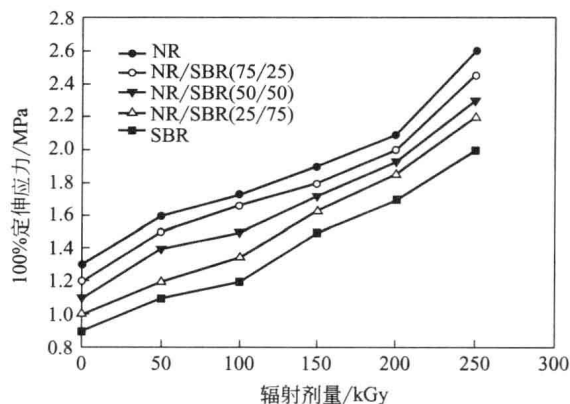


图 1-4 辐射剂量对 NR/SBR 共混物定伸应力的影响

的刚性界面的形变能力降低。

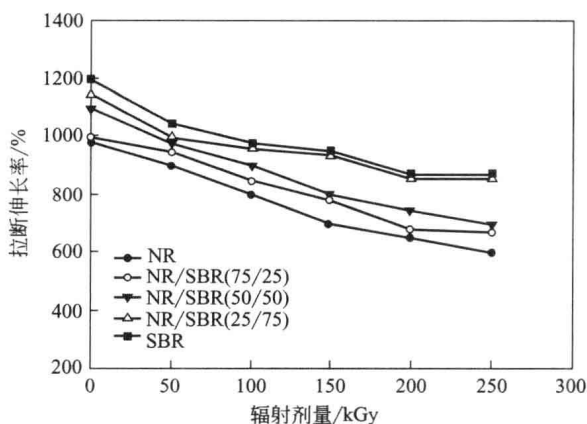


图 1-5 辐射剂量对 NR/SBR 共混物拉断伸长率的影响

配方：NR（美国 DOW 化学公司产品，顺式-1,4 含量 97%，变量）；SBR 1502（苯乙烯含量为 23.6%）；氧化锌，质量分数 5%；硬脂酸，质量分数 1%；抗氧化剂 tetrene 1mL。硫化条件：150℃×16MPa×20min。

1.1.2.2 天然橡胶/顺丁橡胶共混物

铁系催化剂高乙烯基含量丁二烯橡胶（FVBR）具有较高的抗湿滑性能和低滚动阻力，其性能与溶聚丁苯橡胶（SSBR）相似，与天然橡胶有良好的相容性，但必须添加适量的操作油，以期获得较理想的硫化胶性能。天然橡胶/FVBR 共混物与天然橡胶/SSBR 共混物一样，不仅具有良好的拉伸和撕裂性能，而且具有高抗湿滑性；其生热和滚动阻力低于后者，热老化性能优于后者，但耐磨性略逊于天然橡胶/SSBR。

(1) 硫化特性 天然橡胶/FVBR 共混胶试样的焦烧时间、正硫化时间和硫

化速率指数比较接近（见表 1-2）。天然橡胶/FVBR 的最小和最大转矩都最高，表明天然橡胶/SSBR 混炼胶的流动性能优于天然橡胶/FVBR。NR/SSBR 混炼胶的最大转矩明显低于 NR/FVBR 共混胶，可能与 SSBR 填充有 37.5 份的操作油有关。

表 1-2 天然橡胶/FVBR 共混物的硫化特性

样品	焦烧时间/min	正硫化时间/min	硫化速率指数/min ⁻¹	最小转矩/N·m	最大转矩/N·m
NR/FVBR2	2.54	9.98	13.16	0.382	1.807
NR/FVBR3	2.60	10.18	12.82	0.281	1.764
NR/FVBR4	2.62	10.18	12.89	0.282	1.733
NR/SSBR	3.02	10.38	13.30	0.211	1.461

(2) 力学性能 表 1-3 列出共混物的硫化胶力学性能，其中 SSBR 自身已含有填充油，所以不再另加。由表中可以看出，天然橡胶/FVBR 硫化胶的拉伸强度都接近或超过 19MPa，与 NR/SSBR 相当，撕裂强度和拉断伸长率都低于 NR/SSBR，而 300%定伸应力和永久变形却高于后者。

表 1-3 天然橡胶/FVBR 共混物的力学性能

样品	邵尔 A 硬度	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	永久变形/%	撕裂强度/(kN/m)
NR/FVBR2	64	12.5	18.9	403	16.0	40.2
NR/FVBR3	65	13.1	19.2	413	17.2	42.2
NR/FVBR4	64	12.2	19.9	453	16.0	43.1
NR/SSBR	65	11.3	19.8	470	13.2	54.9

注：配方（质量份）：生胶 100，硬脂酸 2，氧化锌 4，促进剂 CZ 0.9，防老剂 4010 NA 1.5，硫黄 2，操作油 6，N330 50。硫化条件：150℃×10MPa×10min。

1.1.2.3 天然橡胶/热塑性聚氨酯共混物

(1) 硫化特性 在天然橡胶基体中加入聚氨酯热塑性弹性体后，最大转矩（M_H）升高（见图 1-6）。最大转矩是交联密度和刚性的量度，M_H 越高，交联密度和刚性越大。转矩值的升高是因为结晶的热塑性聚氨酯增加了共混物的刚性，降低了基体中天然橡胶分子链的运动。

表 1-4 列出了不同共混物的硫化特性。M_H 越高，交联密度越大。焦烧时间越长表示焦烧安全性上升。硫化速率指数（CRI）根据式（1-1）计算：

$$CRI=\frac{100}{t_{90}-t_{10}}\tag{1-1}$$

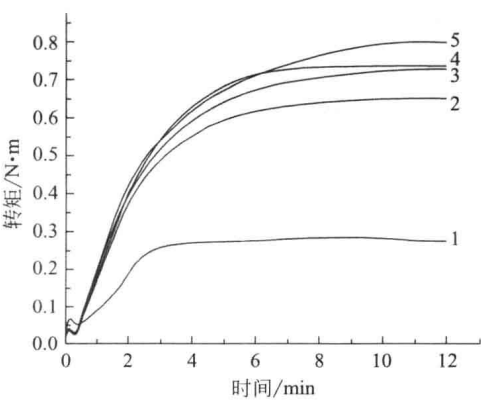


图 1-6 NR/TPU 共混物转矩-时间关系
NR/TPU 质量比：1—100/0；2—80/20；
3—40/60；4—20/80；5—0/100

式中， t_{90} 为正硫化时间； t_{10} 为流变焦烧时间或早期硫化时间。CRI 的值越大，硫化速率越快。

从表 1-4 可以看出，NR/TPU (80/20) 共混物的正硫化时间最短，即用最少的时间可以获得最佳的物理性能；纯 TPU 的硫化时间最长；在不同质量比的 NR/TPU 共混物中，40/60 具有最大转矩值。NR 的硫化速率最高，而 TPU 最小。在共混物中，NR/TPU (20/80) 的硫化速率最高。

表 1-4 NR/TPU 的硫化特性

NR/TPU 质量比	最大转矩/N·m	焦烧时间/min	硫化时间/min	硫化速率指数/ min^{-1}
100/0	0.28	0.65	4.10	29.01
80/20	0.72	0.37	4.09	26.82
40/60	0.73	0.42	4.62	23.81
20/80	0.65	0.50	4.11	27.67
0/100	0.81	0.41	6.04	17.75

(2) 形态 扫描电子显微镜 (SEM) 可以清楚地观察共混物的形态和界面的黏合状况。共混物形态的分析对了解共混物的不同性能特别是力学性能十分重要。

图 1-7 是 NR/TPU 质量比为 80/20、40/60 和 20/80 的共混物的断裂表面，其中 NR/TPU (40/60) 和 NR/TPU (20/80)，共混物显示脆性断裂，而 (NR/TPU) 80/20 共混物为韧性断裂。这可能是因为后者的结晶 TPU 含量比较低。从图 1-7(a) 也可以观察到该共混物断面的峰和谷的互锁结构，这可能是该聚合物共混物拉伸强度最高的原因。

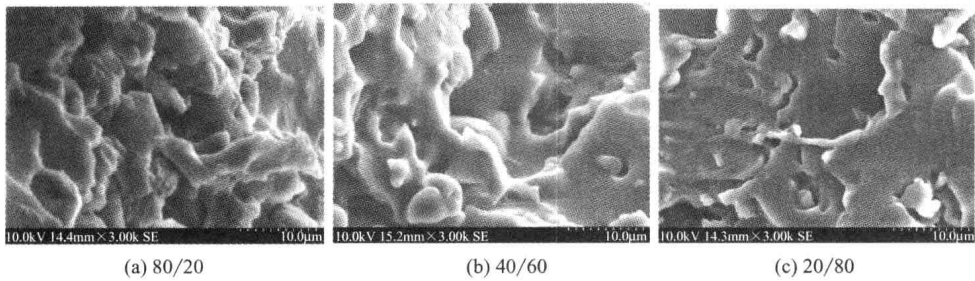


图 1-7 NR/TPU 共混物的 SEM 照片

(3) 力学性能 在共混物中，NR/TPU (80/20) 共混物的拉伸强度和拉断伸长率最高 (见表 1-5)。

表 1-5 NR/TPU 共混物的力学性能

NR/TPU 质量比	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN/m)
100/0	9.73	383.49	3.65
80/20	10.93	882.47	3.82
40/60	8.11	261.11	2.26
20/80	6.78	252.87	4.48
0/100	2.35	214.02	2.13