

橡胶品种与性能手册

张玉龙 孙 敏 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍了天然橡胶、通用合成橡胶、特种合成橡胶、热塑性弹性体、再生橡胶、橡胶复合材料与纳米橡胶等品种的基本性能，国内生产厂家、牌号与性能，国外生产厂家、牌号与性能及应用。本书内容翔实，数据可靠，方便查找。适用于橡胶材料研发、产品设计、制备、销售人员和相关专业师生使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶品种与性能手册/张玉龙, 孙敏主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 8
ISBN 7-5025-9221-0

I. 橡… II. ①张…②孙… III. ①橡胶-品种-手册
②橡胶-性能-手册 IV. TQ330-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 100541 号

橡胶品种与性能手册

张玉龙 孙 敏 主编
责任编辑: 白艳云 杜春阳
责任校对: 王素芹
封面设计: 康巴朗斯公司

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
购书咨询: (010)64982530
(010)64918013
购书传真: (010)64982630
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印装
开本 850mm×1168mm 1/32 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 496 千字
2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-9221-0
定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京化广临字 2006—45 号

编者名单

主 编 张玉龙 孙 敏

主 审 张广玉

副主编 齐贵亮 王喜梅 王化银 李 萍 商 悦

编写人员 (按姓氏笔画排序)

王化银	王永连	王全为	王喜梅	邓 丽
艾克聪	石 磊	卢瑞乾	帅 琦	刘志成
齐贵亮	齐晓声	孙 敏	孙红彦	李 军
李 萍	李传清	李迎春	李桂变	李惠元
杨 耘	杨艺竹	杨振强	吴光宁	宋志广
张广玉	张玉龙	张喜生	陈 瑞	陈万社
陈晓东	陈瑞华	陈耀波	金川川	周国萍
庞丽丽	庞丽萍	官周国	郝向阳	侯京陵
姜晓菊	宫 洁	贾兴华	夏 敏	柴 娟
徐亚洲	郭 斌	姬荣斌	曹根顺	商 悦
韩 辉	韩志强	程映昭	曾泉雁	蔡志勇
潘 辉				

前 言

橡胶在工业、农业和国防建设中应用多年，已形成比较完备的材料研发、产品设计与制造及销售体系，可谓是技术比较完备的材料。近年来随着高新技术在橡胶工业中的应用，又开发出实用性更强的新品种、新牌号。为了推广并宣传这些成果，我们在广泛收集国内外有关品种牌号的基础上，对其性能和实用性进行了认真研究分析，组织编写了《橡胶品种与性能手册》一书，全书7章，重点介绍了天然橡胶、通用合成橡胶、特种合成橡胶、热塑性弹性体、再生橡胶、橡胶复合材料与纳米橡胶等品种的基本性能，国内生产厂家、牌号与性能，国外生产厂家、牌号与性能及应用。为了涵盖更多技术内容，全书以列表为主，文字叙述为辅，且编写层次清晰，以便于读者阅读查寻。若本书能对我国橡胶工业发展起到一定的作用，作者将感到无比欣慰。

本书编写注重实用性、先进性和可操作性，内容翔实，数据可靠，方便查找。适用于橡胶工业材料研发、产品设计、制备、销售人员和相关专业师生使用。

由于水平有限，文中不妥之处在所难免，敬请批评指教。

编 者

2006年6月

目 录

第 1 章 天然橡胶	1
1.1 概述	1
1.1.1 天然橡胶的分类	1
1.1.2 天然橡胶的成分与结构	5
1.1.3 天然橡胶的基本性能	8
1.2 通用天然橡胶	11
1.2.1 配合技术	11
1.2.2 烟片胶与绉片胶	14
1.2.3 胶清胶	18
1.2.4 标准胶 (颗粒胶)	19
1.3 特制天然橡胶	21
1.3.1 特制技术	21
1.3.2 纯化天然橡胶	22
1.3.3 黏度稳定橡胶	23
1.3.4 易操作橡胶	23
1.3.5 自由流动天然橡胶	24
1.3.6 充油天然橡胶	25
1.3.7 轮胎用天然橡胶	25
1.3.8 粉末天然橡胶	26
1.4 改性天然橡胶	27
1.4.1 接枝天然橡胶	27
1.4.2 环化天然橡胶 (热导橡胶)	28
1.4.3 氯化天然橡胶与氢氯化天然橡胶	29
1.4.4 环氧化天然橡胶	30
1.4.5 液态天然橡胶	31
1.4.6 热塑性天然橡胶	31
1.4.7 热塑性环氧化天然橡胶	32

1.4.8	氢化环氧化天然橡胶	32
第2章	通用合成橡胶	34
2.1	丁苯橡胶	34
2.1.1	概述	34
2.1.2	丁苯橡胶的物理和化学性质	36
2.1.3	常用丁苯橡胶的特点	38
2.1.4	丁苯橡胶品种与性能	45
2.1.4.1	乳液聚合丁苯橡胶	45
2.1.4.2	溶液聚合丁苯橡胶 (简称溶聚丁苯橡胶)	66
2.1.5	丁苯橡胶的应用	74
2.2	丁腈橡胶	75
2.2.1	概述	75
2.2.2	丁腈橡胶的物理、化学性质	75
2.2.2.1	通用丁腈橡胶	75
2.2.2.2	特种丁腈橡胶	84
2.2.3	丁腈橡胶的品种与性能	93
2.2.4	丁腈橡胶的应用	105
2.3	丁基橡胶	105
2.3.1	概述	105
2.3.2	丁基橡胶的特点	106
2.3.2.1	通用丁基橡胶	106
2.3.2.2	卤化丁基橡胶	110
2.3.3	丁基橡胶的品种与性能	114
2.3.4	丁基橡胶的应用	117
2.4	氯丁橡胶	118
2.4.1	概述	118
2.4.2	氯丁橡胶的特点	120
2.4.3	氯丁橡胶的品种与性能	121
2.4.4	氯丁橡胶的应用	127
2.5	乙丙橡胶	129
2.5.1	概述	129
2.5.2	乙丙橡胶的特点和分类	131
2.5.2.1	乙丙橡胶的特点	131
2.5.2.2	乙丙橡胶的分类	133

2.5.3	乙丙橡胶的品种与性能	138
2.5.4	乙丙橡胶的应用	148
2.6	聚丁二烯橡胶	149
2.6.1	概述	149
2.6.2	聚丁二烯橡胶的特点	151
2.6.3	聚丁二烯橡胶的品种与性能	162
2.6.3.1	国内品种与性能	162
2.6.3.2	国外品种与性能	165
2.6.4	聚丁二烯橡胶的应用	174
2.7	聚异戊二烯橡胶	175
2.7.1	概述	175
2.7.2	聚异戊二烯橡胶分类	177
2.7.3	聚异戊二烯橡胶的品种与性能	182
2.7.4	聚异戊二烯橡胶的应用	185
第3章	特种合成橡胶	186
3.1	硅橡胶	186
3.1.1	概述	186
3.1.2	硅橡胶的特点	187
3.1.2.1	常用硅橡胶	187
3.1.2.2	硅橡胶的调节技术与效果	197
3.1.3	硅橡胶品种与性能	201
3.1.3.1	国内品种与性能	201
3.1.3.2	国外主要品种与性能	203
3.1.4	硅橡胶应用	218
3.2	氟橡胶	220
3.2.1	概述	220
3.2.2	氟橡胶的性能特点	222
3.2.3	氟橡胶的品种与性能	237
3.2.3.1	国内氟橡胶的品种与性能	237
3.2.3.2	国外氟橡胶品种与性能	241
3.2.4	氟橡胶的应用	250
3.3	聚硫橡胶	252
3.3.1	概述	252
3.3.2	聚硫橡胶的性能特点	253

3.3.2.1	固态聚硫橡胶的性能特点	253
3.3.2.2	液态聚硫橡胶的性能特点	254
3.3.3	聚硫橡胶的品种与性能	260
3.3.3.1	国内品种与性能	260
3.3.3.2	国外品种与性能	260
3.3.4	聚硫橡胶的应用	261
3.4	丙烯酸酯橡胶	266
3.4.1	概述	266
3.4.2	丙烯酸酯橡胶的品种与性能	269
3.4.2.1	国内品种与性能	269
3.4.2.2	国外品种与性能	272
3.4.3	丙烯酸酯橡胶的应用	277
3.5	氯磺化聚乙烯橡胶	277
3.5.1	概述	277
3.5.2	氯磺化聚乙烯橡胶的品种与性能	281
3.5.2.1	国内品种与性能	281
3.5.2.2	国外品种与性能	282
3.5.3	氯磺化聚乙烯橡胶的应用	284
3.6	氯化聚乙烯橡胶	284
3.6.1	概述	284
3.6.2	氯化聚乙烯橡胶的品种与性能	285
3.6.2.1	国内品种与性能	285
3.6.2.2	国外品种与性能	287
3.6.3	氯化聚乙烯橡胶的应用	290
3.7	其他特种合成橡胶	290
3.7.1	聚异丁烯橡胶	290
3.7.2	聚醚橡胶	293
3.7.2.1	氯醚橡胶	293
3.7.2.2	共聚氯醚橡胶	296
3.7.2.3	环氧丙烷橡胶	298
3.7.3	氯醇橡胶	300
3.7.4	乙烯-乙酸乙烯酯橡胶	302
第4章	热塑性弹性体	308
4.1	聚氨酯弹性体	308

4.1.1	概述	308
4.1.2	聚氨酯弹性体的特点	310
4.1.2.1	聚酯型聚氨酯弹性体的特点	314
4.1.2.2	聚醚型聚氨酯弹性体的特点	315
4.1.3	聚氨酯弹性体品种与性能	319
4.1.3.1	国内品种与性能	319
4.1.3.2	国外品种与性能	323
4.1.4	聚氨酯弹性体应用	341
4.2	苯乙烯类弹性体	345
4.2.1	概述	345
4.2.2	苯乙烯类弹性体的特点	346
4.2.3	苯乙烯类弹性体品种与性能	348
4.2.3.1	国内品种与性能	348
4.2.3.2	国外品种与性能	351
4.2.4	苯乙烯类弹性体应用范围	358
4.3	聚烯烃类弹性体	358
4.3.1	概述	358
4.3.2	聚烯烃类弹性体的特点	359
4.3.3	聚烯烃类弹性体品种与性能	361
4.3.3.1	国内品种与性能	361
4.3.3.2	国外品种与性能	362
4.3.4	聚烯烃类弹性体应用	372
第5章	再生橡胶	373
5.1	再生橡胶的主要特征与分类	373
5.1.1	主要特征	373
5.1.2	再生橡胶的分类	373
5.2	再生橡胶技术	374
5.2.1	再生技术	374
5.2.1.1	物理再生技术	374
5.2.1.2	化学再生技术	375
5.2.1.3	生物再生技术	377
5.2.2	再生剂	377
5.2.2.1	软化剂	377
5.2.2.2	活化剂	378

5.2.2.3	新型再生剂	379
5.2.3	再生橡胶的制备	380
5.3	再生橡胶的性能	385
5.3.1	基本性能	385
5.3.2	再生橡胶分类	387
5.3.2.1	再生普通合成胶	387
5.3.2.2	再生硅橡胶	387
5.3.2.3	再生氟橡胶	389
5.3.3	再生橡胶性能的主要影响因素与控制	391
5.4	再生橡胶的应用	395
第 6 章	橡胶复合材料	399
6.1	天然纤维增强橡胶基复合材料	399
6.1.1	棉纤维增强橡胶基复合材料	399
6.1.1.1	棉纤维的性能	399
6.1.1.2	棉纤维织物的性能	399
6.1.1.3	棉纤维增强橡胶基复合材料的性能	408
6.1.1.4	复合材料在切边 V 带中的应用	408
6.1.2	麻纤维增强橡胶基复合材料	409
6.1.2.1	麻纤维的性能	409
6.1.2.2	麻纤维增强橡胶复合材料的性能	411
6.1.3	木质纤维素短纤维增强橡胶基复合材料	412
6.1.3.1	木质纤维素短纤维的性能	412
6.1.3.2	木质纤维素短纤维增强橡胶复合材料的性能	412
6.1.4	黏胶纤维	422
6.1.5	毛纤维	424
6.1.6	石棉纤维	424
6.2	聚酰胺纤维增强橡胶基复合材料	425
6.2.1	聚酰胺纤维的性能	425
6.2.2	聚酰胺纤维织物的性能	428
6.2.2.1	聚酰胺纤维帘布	428
6.2.2.2	聚酰胺纤维与聚酯纤维帆布	433
6.2.2.3	聚酰胺纤维轮胎子口布	439
6.2.2.4	锦纶绳	440
6.2.3	聚酰胺纤维增强橡胶基复合材料的性能	441

6.2.3.1	聚酰胺 6 帘线/天然橡胶复合材料	441
6.2.3.2	聚酰胺短纤维增强丁苯橡胶复合材料	441
6.2.3.3	聚酰胺短纤维增强丁腈橡胶复合材料	444
6.2.3.4	废聚酰胺(尼龙)纤维增强丙烯酸橡胶复合材料	447
6.3	芳香聚酰胺纤维(芳纶)增强橡胶复合材料	448
6.3.1	芳纶的性能	448
6.3.2	芳纶织物的性能	454
6.3.3	芳纶增强橡胶复合材料的性能	456
6.4	聚酯纤维增强橡胶复合材料	459
6.4.1	聚酯纤维的性能	459
6.4.2	聚酯纤维织物的性能	461
6.4.2.1	聚酯纤维(涤纶)帘布	461
6.4.2.2	橡胶工业用涤纶垫布	464
6.4.2.3	涂覆制品用布	464
6.4.2.4	胶管用聚酯线绳和聚酯帘线	466
6.4.2.5	传动带用线绳	467
6.4.3	聚酯纤维增强橡胶复合材料的性能	471
6.5	玻璃纤维增强橡胶复合材料	473
6.5.1	玻璃纤维的性能	473
6.5.2	玻璃纤维织物的性能	475
6.5.3	玻璃纤维增强橡胶复合材料的性能	476
6.5.4	玻璃纤维/橡胶复合材料的应用	477
6.6	碳纤维与石墨纤维及其橡胶复合材料	480
6.6.1	碳纤维和石墨纤维的性能	480
6.6.1.1	聚丙烯腈基碳纤维与石墨纤维	480
6.6.1.2	黏胶基(或人造丝基)碳纤维与石墨纤维	485
6.6.1.3	沥青基碳纤维与石墨纤维	488
6.6.2	碳纤维增强橡胶复合材料的性能	490
6.6.3	碳纤维和石墨纤维增强橡胶复合材料的应用	493
第 7 章	纳米橡胶	495
7.1	纳米天然橡胶	495
7.1.1	纳米黏土天然橡胶	495
7.1.2	纳米二氧化硅改性彩色天然橡胶	497
7.1.3	纳米氧化锌/天然橡胶	500

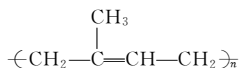
7.2	纳米通用合成橡胶	503
7.2.1	纳米丁腈橡胶	503
7.2.1.1	纳米黏土丁腈橡胶	503
7.2.1.2	纳米甲基丙烯酸锌/丁腈橡胶	507
7.2.1.3	纳米碳酸钙/丁腈橡胶	514
7.2.2	纳米丁苯橡胶	517
7.2.2.1	纳米黏土/丁苯橡胶	517
7.2.2.2	纳米累托石/丁苯橡胶	521
7.2.2.3	纳米碳酸钙/丁苯橡胶	525
7.2.3	纳米有机蒙脱土改性三元乙丙橡胶	530
7.2.4	原位插层纳米蒙脱土/聚丁二烯橡胶	533
7.3	纳米特种合成橡胶	533
7.3.1	纳米氯化聚乙烯橡胶	533
7.3.2	纳米硅橡胶	537
7.3.2.1	纳米蒙脱土/硅橡胶	537
7.3.2.2	室温硫化纳米 SiO_x /硅橡胶	539
7.3.2.3	纳米导电纤维增强导电炭黑/硅橡胶	541
7.3.3	纳米金刚石/氟橡胶	543
7.4	纳米热塑性弹性体	545
7.4.1	纳米 SBS	545
7.4.2	纳米聚甲基丙烯酸锌/乙烯- α -辛烯弹性体	546
7.4.3	纳米累托石/聚氨酯弹性体	548

第 1 章 天然橡胶

1.1 概述

1.1.1 天然橡胶的分类

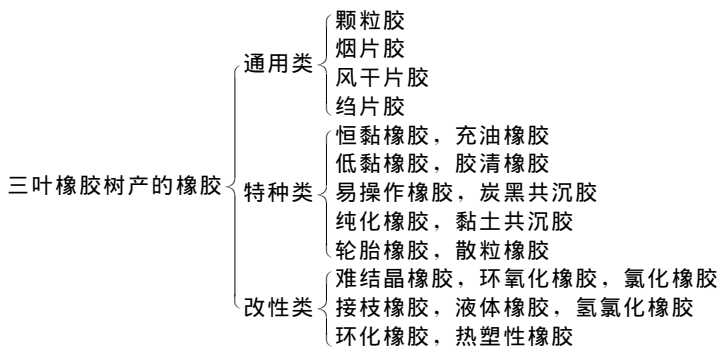
天然橡胶是橡胶树上流出的胶乳，经过凝固、干燥等工序加工而成的弹性固状物；橡胶烃含量达 90% 以上，还有少量的蛋白质、脂肪酸、糖分及灰分等，是一种以异戊二烯为主要成分的不饱和状态的天然高分子化合物，其化学结构为：



现在橡胶工业使用的，大都是三叶橡胶树上采集的天然橡胶，而古塔波橡胶、巴拉塔橡胶、马来树胶、杜仲橡胶均为反式-1,4 结构，用途有限，产量甚微。

天然橡胶除顺式结构与反式结构两种之外，还有一些异构化、改性的天然橡胶衍生物。

天然橡胶主要根据制法分类，在每类中，又按质量水平或原料的不同而分级。天然橡胶的分类如下：



其他植物产的橡胶 { 银菊橡胶
杜仲橡胶

(1) 通用天然橡胶及其分级 天然橡胶有两种分级方法，一种是按外观质量分级，如烟片胶及绉片胶就是按这种方法分级的；另一种按理化指标分级，这种方法比较科学，一般颗粒胶是按这种方法分级的。

① 烟片胶 烟片胶有 80 余年的生产历史，以外观质量分级，国家标准分有一级、二级、三级、四级、五级。一级质量最高，以后质量逐渐下降。例如要求一级胶片无霉、无氧化斑点、无熏不透、无熏过度、无不透明等。而二级烟片胶可允许胶片有少量干霉、轻微胶锈，无氧化斑点和熏不透胶等。各级烟片胶均有标准胶样，以便参照。烟片胶包装比较大，使用不方便，国际上规定包重为 102~114kg，体积为 0.14m³。我国规定包重 50kg，体积为 0.06m³，胶包上要注明烟片胶、级别、厂名、生产日期等标志。

② 绉片胶 由于原料及制法不同，绉片可以分为胶乳绉片、杂绉片两种。每种中根据质量不同还分为不同等级。

③ 标准橡胶 标准橡胶（或颗粒胶）是 20 世纪 60 年代发展起来的天然橡胶新品种。以前，通用的烟片、绉片、风干片这几种传统产品不论在分级方法、制造方法上都束缚着天然橡胶的发展。因此，马来西亚于 1965 年开始实行标准橡胶计划，在使用生胶理化性能分级的基础上发展了颗粒橡胶的生产。标准橡胶是指按机械杂质、塑性保持率、塑性初值、氮含量、挥发分含量、灰分含量、颜色指数等理化性能指标进行分级的橡胶。标准橡胶包装也比较先进，一般用聚乙烯薄膜包装，并有鲜明的标识，包的质量较小，易于搬动。马来西亚包装为 33.3kg，我国规定为 40kg。

标准胶的分级较为科学，所以这种分级方法很快为各主要天然橡胶生产国以及国际标准化机构所接受，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。例如 ISO2000 规定分五个等级。

以上所述的是通用品种的天然橡胶，它们用量大、应用面宽。在标准胶未出现之前，烟片胶用量最大，目前则是标准胶用量

最大。

(2) 特种与改性天然橡胶

① 恒黏橡胶 在制造时加入了占干胶质量 0.4% 的中性盐酸羟胺或中性硫酸羟胺或氨基脲等，使之与分子链上的醛基作用，从而抑制了生胶贮存过程中黏度的升高，保持了黏度稳定。

② 低黏橡胶 在制造恒黏橡胶时再另加入 4 份非污染性环烷油，使天然橡胶的门尼黏度为 50 ± 5 。这也是一种贮存时黏度稳定的天然橡胶。

③ 充油天然橡胶 一般充环烷油或芳烃油，充油量分三种，油的质量分别为 25%、30%、40%。其相应的标志为 OE75/25、OE70/30、OE60/40。充油胶操作性能好，抗滑性好，可减少花纹崩花。

④ 易操作橡胶 简称 SP 橡胶，是用部分硫化胶乳与新鲜胶乳混合后再凝固制造的，压出压延性能优良。

⑤ 纯化橡胶 是将天然胶乳经过离心浓缩后制成的固体橡胶，橡胶中的非橡胶烃组分少，纯度高，适于制造电绝缘制品及高级医疗制品。

⑥ 轮胎橡胶 它使用质量分数各占 30% 的胶乳、未熏烟片、胶园杂胶为原料，再加入质量分数为 10% 芳烃油或环烷油制成的，价格较便宜。

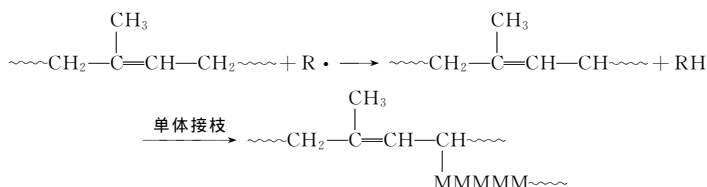
⑦ 胶清橡胶 是离心浓缩胶乳时分出的胶清，经凝固、压片或造粒、干燥而制成。它的非橡胶烃成分约占 20%，含蛋白质多，铜、锰含量也较多。这种胶易硫化、易焦烧、耐老化性能差，是一种质量较低的橡胶。

⑧ 难结晶橡胶 由于在胶乳中加入硫代苯甲酸，使天然橡胶大分子产生少部分反式结构，使橡胶结晶性下降，改善了它的低温性能、更宜于在寒冷地区使用。

⑨ 炭黑共沉橡胶 是由新鲜胶乳与定量的炭黑-水分散体充分混合，再凝固、除水分、干燥而制成的。该胶性能除了定伸稍低之外，其他各项物理力学性能均较好，混炼时无炭黑飞扬、节省电力，但这种胶表观密度小，包装体积较大，运输费用较高。

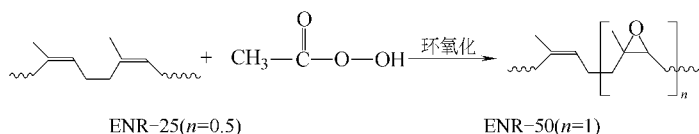
⑩ 黏土共沉胶 是由黏土的水分散体与胶乳共沉而制得的。该胶的压缩生热与滞后损失比炭黑胶料明显低，其他性能与炭黑胶料大体相同。

⑪ 接枝天然橡胶 甲基丙烯酸甲酯在天然橡胶大分子链上的接枝产物，如下反应过程所示。



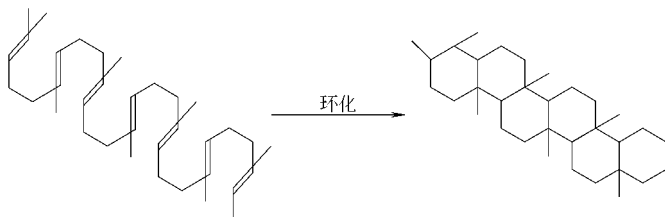
接枝天然橡胶目前有两种，一种是甲基丙烯酸甲酯含量为 49%（质量分数）的，称 MG49；另一种是含 30%（质量分数）的，称 MG30。该胶定伸应力及拉伸强度均很高，抗冲击性、耐曲挠龟裂性、动态疲劳性、黏着性均较好，主要用来制造要求具有良好抗冲击性能的坚硬制品，无内胎轮胎中不透气的内贴层，纤维与橡胶的强力黏合剂等。

⑫ 环氧化天然橡胶 简称 ENR，是天然胶乳在一定条件下与过氧乙酸反应而得到的产物。目前商品生产的有环氧化程度达 10%、25%、50%、75%（mol）的 ENR-10、ENR-25、ENR-50、ENR-75。随环氧化程度增加，其性能变化增大。例如 ENR-50 的气密性接近于丁基橡胶，而耐油性接近中等丙烯腈含量的丁腈橡胶，仍基本上保持天然橡胶较好的机械强度。环氧化天然橡胶的制取过程如下：

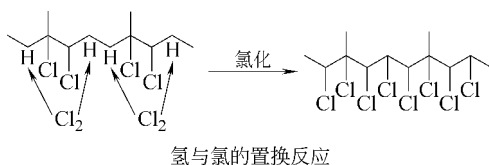
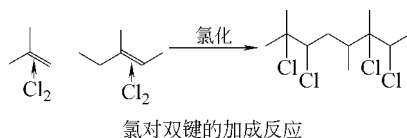


⑬ 环化天然橡胶 天然胶乳经稳定后，加入浓度在 70% 以上的 H_2SO_4 ，在 100°C 下保持 2h 即可环化。环化使不饱和度下降、密度增大、软化点提高、折射率增大，一般用来制造鞋底、坚硬的

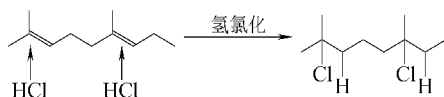
模制品、机械衬里，对金属材料、聚乙烯、聚丙烯有较大的黏着力。



⑭ 氯化天然橡胶 向天然橡胶溶液中通入氯气，便可得到氯化天然橡胶，随氯化程度不同，性能变化也不同，主要做黏合剂。



⑮ 氢氯化天然橡胶 由天然橡胶与氯化氢反应而得，是白色粉末，主要做黏合剂用。



⑯ 液体天然橡胶 简称 LNR，是天然橡胶的降解产物，分子量在 1 万~2 万范围。黏稠液体，可浇注成型，现场硫化，已广泛应用于火箭固体燃料、航空器密封、建筑物粘接、防护涂层等。

1.1.2 天然橡胶的成分与结构

天然橡胶是由胶乳制造的，胶乳中所含的非橡胶成分有一部分就留在固体的天然橡胶中。一般天然橡胶中含橡胶烃 92%~95%

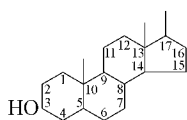
(质量分数), 而非橡胶烃占 5%~8% (质量分数)。非橡胶烃的成分见表 1-1。由于制法不同、产地不同乃至采胶季节不同, 这些成分的比例可能有差异, 但基本上在表中所示的范围内。

表 1-1 非橡胶烃成分

成分名称	含量(质量分数)/%	成分名称	含量(质量分数)/%
蛋白质	2.0~3.0	灰分	0.2~0.5
丙酮抽出物	1.5~4.5	水分	0.3~1.0

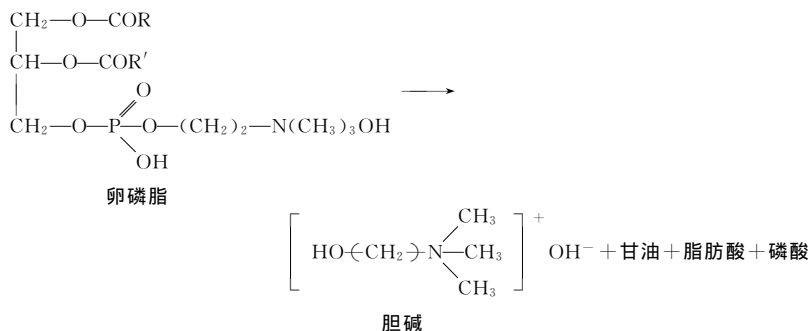
新鲜胶乳中含有两种蛋白质, 一种是 α -球蛋白, 它由 17 种氨基酸组成, 不溶于水, 含硫和磷极低; 另一种是橡胶蛋白, 由 14 种氨基酸组成, 溶于水, 含硫量较高。这些蛋白质的一部分会留在固体生胶中。它们的分解产物促进橡胶硫化, 延缓老化, 粒状蛋白质还能起增强作用; 另一方面蛋白质有较强的吸水性, 可引起橡胶吸潮发霉, 并引起绝缘性下降, 蛋白质还有增加生热性的缺点。

丙酮抽出物是橡胶中能溶于丙酮的物质。这类物质主要由胶乳中留下的类酯及其分解物构成。新鲜胶乳中的类酯物主要由脂肪、蜡类、甾醇、甾醇脂和磷脂组成, 这类物质均不溶于水, 除磷脂之外均溶于丙酮。甾醇是一类以环戊氢化菲为碳骨架的化合物, 通常在第 10、第 13、第 17 位置上有取代基, 它在橡胶中有防老作用, 甾醇类有下述结构:



胶乳加氢后类脂物分解可产生硬脂酸、油酸、亚油酸、花生酸的混合物, 故丙酮抽出物除上述甾醇、甾醇酯之外尚含这些脂肪酸。脂肪酸、蜡在混炼时起分散剂的作用, 脂肪酸在硫化时起活性剂作用。

胶乳中所含磷脂主要是卵磷脂, 它的一种分解产物是能促进硫化、防止老化的胆碱。磷脂分解越少的胶乳制得的橡胶的硫化速度越快。磷脂及其分解产物如下:



灰分中主要含磷酸镁、磷酸钙等盐类，有很少量的铜、锰、铁等金属化合物，因为这些变价金属离子能促进橡胶老化，所以它们的含量应控制，例如在标准天然橡胶中，美国标准 ASTM D2227—80 中就规定铜的含量不得大于 0.0008%。

天然胶乳中橡胶烃的粒子呈圆球形，直径约为 0.03~6 μm ，分外、中、内三层。外层系由蛋白质、卵磷脂、脂肪酸及其他表面活性物质组成的保护层，它们在橡胶中分别有促进硫化和抑制老化的作用。中层和内层为橡胶烃（异戊二烯聚合物），两者的聚合度不同。内层为黏稠的溶胶体；中层则为不溶于乙醚的凝胶体。天然橡胶的凝胶体含量一般为 20%~45%（质量分数），它的多少，对橡胶的加工工艺及物理力学性能，都有一定的影响。

烟片胶和切片胶中约含 91%~94%（质量分数）的橡胶烃，其余为蛋白质、脂肪酸等非橡胶成分。烟片胶由于蛋白质、脂肪酸保留的较多，所以橡胶烃的含量偏低（见表 1-2），但是它们对硫化及防老化有好处。

表 1-2 不同等级橡胶的橡胶烃含量

名 称	橡胶烃(质量分数)/%	非橡胶成分(质量分数)/%
薄白绉片(PC)	94.65	5.35
烟片胶特 1 号(RSS1X)	92.82	7.17
烟片胶特 3 号(RSS3X)	92.57	7.43
纯烟毡绉片	93.57	6.43
褐绉片	93.57	6.43
厚毛毡绉片	91.37	8.63

橡胶烃由异戊二烯组成，其中顺式-1,4 聚异戊二烯（质量分数）可达 98% 以上，其余不到 2% 为 3,4 结合的异戊二烯聚合物。这种结构保证了烟片胶和绉片胶具有典型的橡胶特性。

1.1.3 天然橡胶的基本性能

(1) 基本性能（见表 1-3）

表 1-3 天然橡胶基本性能

性 能	指 标	性 能	指 标
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.913	热导率/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	0.134
折射率(20℃)	1.52	介电常数	2.37
内聚能密度/ $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	266.2	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$10^{15} \sim 10^{17}$
燃烧热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	44.8	介电强度/ $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	20~40
体积膨胀系数/ K^{-1}	6.6×10^{-4}	比热容/ $\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	1.88~2.09

(2) 热性能 天然橡胶无一定熔点，加热后慢慢软化，到 130~140℃ 时则完全软化到熔融状态，至 200℃ 左右开始分解，270℃ 则急剧分解。在常温下稍带塑性，温度降低则逐渐变硬，低至 0℃ 时，弹性大大减少；继续冷却到 -70℃，则变成脆性物质。受冷冻的生胶加热到常温，可恢复原状。

(3) 弹性 天然橡胶具有很好的弹性。弹性模量为 3~6MPa，约为钢铁的 1/30000，而伸长率则为其 300 倍，塑料的伸长率虽接近橡胶，但弹性模量则大 30 倍。

回弹率在 0~100℃ 范围内，可达 70%~80% 以上；在达到 130℃ 时，仍能保持正常的使用性能；当低于 -70℃ 时，才丧失弹性变为硬脆性物质。

弹性伸长率最大可达 1000%，在 350% 范围内伸缩时，其回弹性达 85% 以上，即永久（伸长）变形在 15% 以下（见表 1-4）。

(4) 强度 天然橡胶具有非常好的机械强度。因为它是结晶性橡胶，故自补强性很大。纯胶硫化胶的拉伸强度为 17~29MPa，炭黑补强的硫化胶，可以提高到 25~35MPa。在高温（93℃）下的强度损失为 35% 左右。

生胶的拉伸强度和伸长率随温度变化而变化（见表 1-5）。

表 1-4 伸长与变形的关系

原始伸长/%	伸长七天后放松的 剩余变形/%	加热 100℃时剩余 变形回缩量/%	永久伸长变形/%
50	7.5	0	7.5
100	20	2.5	17.5
150	27.5	7.5	20
200	40	12.5	27.5
250	55	25	30
350	125	72	52.5

表 1-5 生胶在不同温度下的拉伸强度和伸长率

温度 /℃	拉 伸 速 度					
	3%/s		14%/s		50%/s	
	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%
-185	51.3	0	59.0	0	53.6	0
-80	16.0	50	—	—	38.0	50
-20	—	—	31.0	1250	—	—
0	4.17	1070	7.0	1000	8.8	1000
+20	1.02	1020	2.56	1280	3.17	1250
40	0.47	1100	1.1	1140	1.9	1450
60	0.30	1900	0.70	2000	1.12	1800
80	0.13	500	0.25	1920	0.50	2450

纯胶硫化胶 500% 定伸应力为 2~4MPa, 700% 时为 7~10MPa; 填充炭黑的硫化胶 300% 定伸应力为 6~10MPa, 500% 时为 12MPa 以上。

天然橡胶的耐屈挠性也很好, 到出现裂口时为止, 可达 20 万次以上。这是由于天然橡胶的滞后损失小, 在多次变形时生热低的结果。

(5) 电性能 天然橡胶是电绝缘体, 尤以脱除蛋白质的橡胶更好, 体积电阻率最高可达 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在潮湿状态下或浸水后, 体积电阻变化不大, 介电常数和介电损耗角正切值则有所增加。天然橡胶的电性能见表 1-6。

(6) 化学性质 天然橡胶因有不饱和双键, 是一种化学反应能力较强的物质。每一个双键形成一个活化点, 分布在整个橡胶分子的长链中, 支配着橡胶的化学变化。其反应分为加成、取代、环化

表 1-6 天然橡胶的电性能

名称	硫化胶	生胶	名称	硫化胶	生胶
介电常数	3~4	2.4~2.6	击穿电压		
介电损耗角正切值	0.5~2	0.16~0.29	交流电/kV·mm ⁻¹	20~30	20~30
体积电阻率/Ω·cm	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	10 ¹⁵	直流电/kV·mm ⁻¹	45~60	

及裂解等，由此可变成硫化橡胶及其他多种橡胶的衍生物。

橡胶一般在 130~150℃ 温度下与硫黄进行反应，经过一定时间，就由线型结构转化为网状结构，成为硫化橡胶。

不饱和的橡胶，特别是硫化橡胶，在空气中容易吸收氧而变成过氧化物，形成一种自催化的连锁自动氧化反应，使分子链断裂和过度交联，橡胶发生黏化和龟裂，使物理力学性能下降，这就是老化。光、热、屈挠变形和铜、锰等金属都能促进橡胶老化，不加防老剂的橡胶，在强烈阳光下暴晒，一般 4~7 天即出现龟裂现象；而与一定浓度的臭氧接触，甚至在几秒钟内即发生裂口。不耐老化是天然橡胶的致命弱点，然而通过添加防老剂，可以大大延长这种现象发生的时间，有时在阳光下暴晒两个月，看不出有大的变化；在仓库内贮存三年后仍可照常使用。

橡胶在高温下老化速度加快，一般按温度每增加 10℃，时间则缩短一倍的规律发展；如超过 130℃，使用寿命大大缩短。在低温下长期贮存时，则橡胶易发生结晶，使橡胶硬化；在 0℃ 左右，硫化胶达半结晶，需 37.5 天，而生胶仅需 6 天。但这种结晶有可逆性，一经升温又会恢复原来弹性状态。

(7) 耐介质性质 天然橡胶有较好的耐碱性能，但不耐浓强酸（见表 1-7）。

表 1-7 天然橡胶的耐酸碱性能

酸碱种类	浓度/%									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
盐酸		好		可						
硫酸			好		可					
硝酸	可									
氢氟酸	好									

续表

酸碱种类	浓度/%										
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
醋酸 烧碱 纯碱 氨水 水			可		好					优 好	好

天然橡胶为非极性橡胶，因此，只能耐一些极性溶剂，而在非极性溶剂中则膨胀，故其耐溶剂性很差（见表 1-8）。

表 1-8 天然橡胶的耐溶剂性

溶 剂	最大溶 胀/%	溶胀时 间/h ^①	增加 ^② /%	溶 剂	最大溶 胀/%	溶胀时 间/h ^①	增加 ^② /%
三氯甲烷	651	71	24.0	石蜡油	303	460	1.0
四氯化碳	659	133	8.9	环己烷	458	150	—
二硫化碳	583	42	18.0	环己酮	158	—	—
四氯化萘	564	370	17.9	环己醇	50	—	8.7
十氯化萘	510	360	19.6	醋酸环己酯	307	—	—
松节油	483	390	69.0	苯甲醚	323	163	3.4
苯	498	92	9.0	硝基苯	145	400	3.8
甲苯	504	—	—	醋酸戊酯	237	168	13.0
二甲苯	501	101	7.6	乙醚	243	39	3.0
石油醚	234	—	—	丙酮	3	150	
汽油	389	90	8.4				

① 达到物理饱和需要的时间。

② 100h 内实际增加的质量分数。

1.2 通用天然橡胶

1.2.1 配合技术

天然橡胶是黏弹性物质，既有弹性又有一定塑性。刚生产出来的烟片胶门尼黏度一般约为 75 左右，随着存放时间的延长，门尼黏度上升；经机械加工后，门尼黏度下降。

天然橡胶与配合剂的分散性和混溶性好，易于同填料混合与其他大部分橡胶掺用。经过机械加工，具有适宜的塑性和黏性，易于进行压延、压出等机械加工和粘贴成型，并易溶解于有机溶剂中。

(1) 硫化体系 天然橡胶在一般情况下都采用硫黄硫化，标准用量为 2.75 份，其国内外的基本配方参见表 1-9 和表 1-10。硒、碲也有硫化作用，但效果不如硫黄，只用于不能用硫黄硫化的特殊场合；当与硫黄并用时，能显著改善耐热性能。

表 1-9 我国天然橡胶基本配方

基本配方(质量份)		工 艺 要 点
生胶	100	在(150~160)mm×320mm 开放式炼胶机上加入生胶 300g, 辊温保持 50~60℃, 在 14min 内混合完毕 硫化温度(142±1)℃, 硫化时间取 20min、30min、40min、50min 四个硫化点, 硫化压力 2.0MPa 以上
硫黄	3	
氧化锌	5.0	
促进剂 M	0.7	
硬脂酸	0.5	
合 计	109.2	

表 1-10 国外天然橡胶基本配方 (质量份)

名 称	纯 胶 配 方	高 耐 磨 炭 黑 配 方	无 硫 配 方
生胶	100.0	100.0	100.0
氧化锌	3.0	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	3.0	3.0
高耐磨炭黑	—	50.0	50.0
防老剂 D	1.0	1.0	1.0
芳香油	—	3.0	3.0
硫黄	2.5	2.5	—
促进剂 DM	0.7	0.7	—
促进剂 TMTD	—	—	3.0
合计	109.2	165.2	165.0
硫化条件	138℃×60min	138℃×60min	138℃×60min

对要求耐热的橡胶制品，可以不用硫黄而只单独使用能在硫化时放出活性硫的含硫有机化合物（如多硫化秋兰姆、二硫代吗啡啉等）硫化，用量为 3~4 份。但这种硫化胶的定伸应力较低，有的

容易喷霜。用有机过氧化物（如过氧化苯甲酰）或有效硫化体系（EV）硫化，也可配制耐热的制品。

硫黄硫化需用促进剂加以活化。氧化镁、氧化铅、氧化钙等无机促进剂是最早使用过的，但因作用缓慢，性能不佳，现在除硬质胶外，全部使用有机促进剂。适于天然橡胶用的有机促进剂，根据促进能力的强弱，有几十种之多，最常用的为 M、DM、D、TMTD 四种，它们可以单用或并用。

由于快速加工的发展（高速密炼机、快速压延机），使用 CZ、NS、DZ 等防焦烧性能好的次磺酰胺类迟效促进剂也日益增多。在使用白炭黑、陶土和白油膏的配方中，如能再分别并用一些氧化镁和氧化钙，可以收到减少迟延硫化的效果。硫黄与促进剂的配用量参见表 1-11。

表 1-11 天然橡胶硫黄与促进剂配用量/质量份

项目	促进剂					硫黄	促进剂剂	
	M	DM	D	TMTD	CZ		氧化锌	硬脂酸
一般配合	0.5~1.5	0.4~2	0.1~0.3	0.1~0.3	0.4~1.5	1.0~3.5	3~5	0.5~2
				0.05~0.3		1~4	3~5	0.5~2
				0.1~0.3		2~3	3~5	0.5~2
				0.1~3		0.3~3	3~5	0.5~2
						1.5~3.5	3~5	0.5~2
高温高速硫化配合			0~0.4	5	0~0.3	3~5	0.5~2	
无硫配合			2~4		—	3~5	0.5~2	

(2) 补强填充体系 在天然橡胶配合中，要求提高橡胶耐磨性时，可加入超耐磨、中超耐磨、高耐磨等炭黑；要求提高撕裂强度时，以槽法炭黑效果最好；要求提高定伸强度时，可用高定伸炉黑；要求弹性好时，应加细粒子炉黑、中粒子热裂法炭黑；要求加工性能好时，可选用快压出炉黑、半补强炉黑、通用炉黑、全用炉黑。选用炭黑时，要注意炭黑的粒径、结构、表面活性和 pH 值。pH 值影响硫化速度，因此要根据炭黑的酸碱性（槽法的 pH 值在 4 以下，炉黑在 8 以上），相应调整硫化体系的用量。对碱性的炭

黑要适当减少促进剂用量，酸性的则适当增加用量。

(3) 防护体系 天然橡胶虽含有一部分天然的防老剂（酚类化合物），但因不饱和性关系，容易与氧、臭氧结合发生老化现象。而热、光、屈挠变形、铜、锰金属等又是促进老化的因素，因此，天然橡胶必须根据实际用途和使用条件，合理选择防老剂，以延长橡胶的寿命。

当橡胶制品要求耐热及耐天候老化时，可使用防老剂 AH、防老剂 RD、防老剂 A；要求耐屈挠时，可选用防老剂 D、防老剂 BLE、防老剂 DPPD；要求抗铜害时，可使用防老剂 DNP；要求耐臭氧时，使用防老剂 4010、4010NA、防老剂 AW 和防老剂 282。

上述防老剂对橡胶都有污染性，不适用于白色及鲜艳色橡胶制品。对于这类制品，一般多用酚类化合物的衍生物，但其防护性能远不如污染性防老剂。常用的非污染性防老剂有：2246、264、SP 等，与石蜡并用能进一步提高防护效果。

1.2.2 烟片胶与绉片胶

(1) 化学成分（见表 1-12）

表 1-12 烟片胶与绉片胶化学成分

橡胶	91.68%~96.51%	水溶物	0.06%~0.23%
蛋白质	2.07%~3.84%	水分	0.20%~0.74%
丙酮抽出物	1.25%~4.10%	相对密度	0.92%~0.94%
灰分	0.09%~0.41%		

(2) 基本特性 天然橡胶是所有橡胶中物理力学性能与工艺加工性能最为协调均衡的品种。

① 带有结晶性，自补强性非常好，生胶及配合橡胶的机械强度均高。

② 具有独特的黏弹性，分子量大，门尼黏度高，需经塑炼软化之后方能使用。

③ 含非橡胶成分多，且波动变化较大（4%~10%）。因而，品质不够均一，硫化时间也长短不同，不易掌握，物理力学性能差异较大。

④ 无极性化学分子，在润滑油、液压油、燃料油及溶剂油中

极易膨润溶胀。

⑤ 滞后损失小，能耐多次屈挠弯曲变形。

⑥ 橡胶分子主链上有不饱和双键，容易用常规简单的硫黄硫化体系硫化，但硫化的橡胶也易于发生老化。

⑦ 生产多限于东南亚等热带、亚热带地区、产量受品种、植产胶周期、气候以及各种自然灾害的影响很大。

⑧ 价格常受国际市场及主要耗胶国的支配，上下波动范围甚大。

(3) 性能参数 (见表 1-13 和表 1-14)

表 1-13 原料橡胶性能

微观结构(异戊二烯单位数)/%	(顺式-1,4)97
平均分子量 $\bar{M}_n/\times 10^4$	68~84
$\bar{M}_w/\times 10^4$	180~210
相对密度	约 0.93
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	精制品 0.906~0.916
熔点/ $^\circ\text{C}$	-69~-74
比热容(25 $^\circ\text{C}$)/ $\text{kJ}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	14~28
热导率/ $\text{W}\cdot(\text{cm}\cdot\text{K})^{-1}$	1.88
熔解热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	1.34×10^{-3}
折射率 $n_D(25^\circ\text{C})$	68.7
燃烧热/ $\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}$	1.519
介电常数(60~10 ⁶ Hz)	44.7~45.1
介电损耗角正切值(1kHz)	精制品 2.35~2.38
	0.0014~0.0029
	精制品 0.0008~0.0026

表 1-14 配合橡胶性能

比热容/ $\text{kg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	1.5
线膨胀系数(T_g 以上)/ $\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$	1.5~1.8
热导率/ $\text{W}\cdot(\text{cm}\cdot\text{K})^{-1}$	2.85×10^{-3}
耐溶剂性(膨润率)/%	轻油 170, 苯 220, CCl_4 280
弹性模量(静态)/MPa	3.5~6.0
剪切模量(静态)/MPa	1.4~1.8
剪切模量(动态)/MPa	11.0
介电常数(500Hz)	28.0
介电损耗角正切值 60Hz	0.10
1kHz	0.13

续表

300%定伸应力/MPa	10.0~16.5
拉伸强度/MPa	22.0~28.0
扯断伸长率/%	450~600
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	70~140
硬度(IRHD)	60~70
压缩永久变形(25%压缩,70℃×24h),残余/%	25~35(IRHD 硬度 32~40) 82~89(IRHD 硬度 45)
回弹性/%	4(-35℃)~80(100℃)
绝缘破坏强度/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	15~20
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$2.7 \times 10^{15} \sim 7.2 \times 10^{15}$

(4) 品种 中国天然橡胶品种等级 (见表 1-15)、国际天然橡胶品种等级 (见表 1-16) 及天然橡胶质量分类及主要用途 (见表 1-17)。

表 1-15 中国天然橡胶 (NR) 品种等级

质量等级	烟片胶	白绉胶	黄绉胶 浅绉胶	杂绉胶
A		特一级		
B	一级	一级	特一级	
C	二级		一级	
D	三级		二级	
E	四级		三级	
F	五级			
G				杂绉胶

表 1-16 国际天然橡胶 (NR) 品种等级

品种	等级	原料	颜色
条纹烟胶	RSS 1X 号(特一级)	乳胶	浅棕色
	RSS 1 号(一级)	乳胶	浅棕色
	RSS 2 号(二级)	乳胶	棕色
	RSS 3 号(三级)	乳胶	深棕色
	RSS 4 号(四级)	乳胶	深棕色
	RSS 5 号(五级)	乳胶	深棕色
白绉胶	WC 薄片 1X 号(特一级)	乳胶	白色
	WC 厚片 1X 号(特一级)	乳胶	白色

续表

品 种	等 级	原 料	颜 色
浅绉胶	PC 薄片 1X 号(特一级)	乳胶	浅黄色 ↓ 深黄色
	PC 厚片 1X 号(特一级)	乳胶	
	PC 薄片 1 号(一级)	乳胶	
	PC 厚片 1 号(一级)	乳胶	
	PC 薄片 2 号(二级)	乳胶	
	PC 厚片 2 号(二级)	乳胶	
	PC 薄片 3 号(三级)	乳胶	
	PC 厚片 3 号(三级)	乳胶	
胶园褐绉胶	EBC 薄片 1X 号(特一级)	} 新鲜杯凝胶、高级胶园杂胶	浅褐色 ↓ 深褐色
	EBC 厚片 1X 号(特一级)		
	EBC 薄片 2X 号(特二级)	} 杯凝胶、胶园杂胶	
	EBC 厚片 2X 号(特二级)		
	EBC 薄片 3X 号(特三级)		
	EBC 厚片 3X 号(特三级)		
混合绉胶	CC 1 号(一级)	杯凝胶、胶园杂胶	浅褐色 ↓ 深褐色
	CC 2 号(二级)	} 熏烟片切下碎胶湿胶	
	CC 3 号(三级)		
薄褐绉胶(再炼胶)	TBC 1 号(一级)	湿胶块、自然凝固杂胶	浅褐色 ↓ 深褐色
	TBC 2 号(二级)		
	TBC 3 号(三级)		
	TBC 4 号(四级)		
厚毡绉胶	TBC 2 号(二级)	湿胶块、自然凝固杂胶	浅褐色 ↓ 深褐色
	TBC 3 号(三级)		
	TBC 4 号(四级)		
平树皮绉胶	标准树皮 FBC 绉胶	洗涤压炼丢下的碎胶、泥胶	浓褐色 ↓ 黑褐色
	硬树皮 FBC 绉胶		
纯烟毡绉胶	PSBC	烟片胶切下的碎片	褐色到浓褐色

表 1-17 天然橡胶 (NR) 质量分类及主要用途

质量等级	正 品			副 品		次 品			
	RSS	WC	PC	EBC	CC	再炼 TBC	毛毡 TBC	FBC	PSBC
A		1X 号							
B	1X 号	1 号	1X 号						
C	1 号	2 号	1 号						
D	2 号	3 号	2 号						

续表

质量等级	正 品			副 品		次 品			
	RSS	WC	PC	EBC	CC	再炼 TBC	毛毡 TBC	FBC	PSBC
E	3 号	4 号	3 号						
F	4 号								
G	5 号			1X 号					
H				2X 号	1 号	1 号			
I				3X 号	2 号	2 号	2 号		
J					3 号	3 号	3 号		
K						4 号	4 号		
L								FBC	PSBC
主要用途	轮胎、胶 带、胶管、 工业制品	胶布、医疗卫 生制品、胶鞋及 生活日用品		胶鞋、胶管、 一般工业制品		鞋底、胶布及低级工业制品			

注：有些国家在烟片胶（RSS）的基础上标出硫化速度，称为 TC 橡胶。以蓝、黄、红 3 种圆印，显示硫化速率的快、中、慢。见之于市场的只有 RSS 1 号一种。

(5) 包装和贮存 国产橡胶一般将胶片叠成 600mm×400mm×250mm 块状，表面以同等级的胶片双层裸包，并涂上滑石粉浆液。每包净重 50kg。胶包的一面注明等级、净重、生产厂代号和生产日期。

胶包要放在清洁、干燥和通风处，避免日晒雨淋，亦不得与溶剂、油类及对橡胶有损害的物质接触，贮存温度不高于 40℃，胶包高度不超过 6 层。贮存期以二年以内为宜。

1.2.3 胶清胶

(1) 化学组分（见表 1-18）

表 1-18 胶清胶化学组分

组 分	胶清烟胶/%	胶清绉胶/%	组 分	胶清烟胶/%	胶清绉胶/%
橡胶	73.60	73.20	灰分	9.54	0.73
蛋白质	11.45	14.20	水溶物	1.66	1.47
丙酮抽出物	9.45	7.90	水分	1.63	1.79

(2) 基本特性 在天然橡胶中属橡胶成分含量最低的橡胶，性能差异十分明显。

① 橡胶成分虽不足 80%，但生胶及硫化橡胶的强度仍然较高。
 ② 由于含蛋白质多，橡胶在贮存中易霉变，硫化速率快，易焦烧。

③ 胶内铜、锰等有害金属含量高，容易老化。

④ 价格十分便宜，仅为烟片胶的 70% 左右。

(3) 性能参数 (见表 1-19)

表 1-19 配合橡胶

项 目	胶清烟胶	胶清绉胶	项 目	胶清烟胶	胶清绉胶
相对密度	0.99	1.0	硬度(邵尔 A)	59	53
300%定伸应力/MPa	31	30	弹回性/%	61	—
拉伸强度/MPa	4.6	3.0	老化系数(70℃×72h)	0.55	—
扯断伸长率/%	730	730			

(4) 主要产地 中国海南省、广东省以及马来西亚、印度尼西亚等地的工业乳胶加工厂。

(5) 分类品种 我国胶清胶分为一级、二级、三级 3 个等次，大体相当于褐绉胶同级的质量和价格。

1.2.4 标准胶 (颗粒胶)

(1) 化学组分 (见表 1-20)

表 1-20 标准胶化学组分

组 分	质量分数/%	组 分	质量分数/%	组 分	质量分数/%
橡胶	92.40~94.00	丙酮抽出物	2.63~3.21	水溶物	0.15~0.50
蛋白质	3.16~3.38	灰分	0.22~0.30	挥发分	0.44~0.71

(2) 基本特性 生产工艺及检验方法科学，为天然橡胶最具代表性的产品。

① 质量差异性小，性能比较稳定。

② 分子量与门尼黏度均较烟片胶低，通常为其 80%~90%。故一般经过简短塑炼即可，有的甚至可直接加工使用。

③ 硫化速率及门尼焦烧稍低，尤其焦烧时间比烟片胶要长 25%~50%，对轮胎等要经多次加工的胶料十分有利。

④ 机械强度在纯胶时低于烟片胶，加入炭黑补强后又高于烟

片胶。

⑤ 包装合理，标志清楚，易于运输、贮存及使用。

(3) 性能参数 标准胶原料橡胶性能见表 1-21，配合橡胶性能见表 1-22。

表 1-21 原料橡胶性能

项 目	浅色胶	深色胶
相对密度	0.92~0.94	
杂质含量(44 μ m 筛网剩余物)/%	0.03~0.05	0.05~0.50
灰分/%	0.50	0.60~1.50
氮含量/%	0.60	0.60
挥发物/%	0.8~1.0	0.8~1.0
塑性初值	30	30
塑性保持率/%	60	30~60
门尼黏度(ML 1+4, 100℃) 初期	60~70	58~72
贮存两个月后	85~90	75~88
凝胶含量/%	20~30	
分子量 $M_n/\times 10^4$	100~300	120~240
丙酮抽出物	6~8 ^①	—
拉维邦颜色限度	6.0	—

① 胶内含有非污染性矿物油者。

表 1-22 配合橡胶性能

300%定伸应力/MPa	1.7	扯断伸长率/%	800	老化系数(100℃×24h)	0.7
拉伸强度/MPa	27.0	硬度(邵尔 A)	46		

(4) 品种等级 中国标准胶(CSR)品种等级为一级 CSR5 号、二级 CSR10 号、三级 CSR20 号、四级 CSR50 号。国际标准胶分类规格：胶乳及胶乳制胶片分 5L 绿带、5 绿带；胶园田间生产的凝固胶分 10 褐带、20 褐带；杯凝胶及其他凝块分 50 黄带。

世界主要产胶国及用胶国品种对照见表 1-23。

(5) 包装和贮存 国产标准胶压制成紧密块状，规格为 600mm×400mm×200mm，表面以一级烟胶片裸包，外涂滑石粉浆液防黏。胶包采用绿色标志，并注有“标准”字样，标明等级、净重、生产厂代号及出厂批号。在小面积两侧还应附加“标”字及表示等级的阿拉伯数字，每包净重 40kg。

表 1-23 世界主要产胶国及用胶国品种对照

杂质(灰分)含量/%	中国 CSR	马来西亚 SMR	印度尼西亚 SIR	泰国 TTR	新加坡 SSR	美国 ASTM	英国 BS
0.02(0.60)							2L
0.03(0.50)		L					
0.03(0.50)		WF					
0.05(0.50~0.60)			5L	5L			5L
0.05(0.50~0.60)	5		5	5		5	5
0.10(0.75)		GP					
0.10(0.75)	10	10	10	10	10	10	10
0.20(1.00)	20	20	20	20	20	20	20
0.50(1.50)	50	50	50	50	50	50	50

注：L 表示浅色橡胶；WF 表示全田间胶乳制橡胶；GP 表示以轮胎为对象的通用橡胶。

胶包要放在清洁、干燥的通风处，避免日晒雨淋，亦不得与溶剂、油类及对橡胶有损害的物质接触。贮存温度不高于 40℃，胶包高度不超过 6 层。贮存期两年以内。

1.3 特制天然橡胶

1.3.1 特制技术

(1) 纯化橡胶 纯化橡胶系用离心法纯化的胶乳，稀释到 10% 以下加酸凝固，再按制绉片胶方法加工而成，简称 PP 绉片胶。其颜色比一号白绉片略黄，所含的非橡胶成分（如蛋白质、灰分、丙酮抽出物等）比普通天然橡胶少一半左右。其氮含量 $\leq 0.15\%$ ，水溶物和灰分均 $\leq 0.1\%$ 。

这种橡胶与绉片相比，吸水性很低，绝缘性和透明性好，但耐老化性能较差，适于电气、化工及医疗用的橡胶制品，目前产量很少。

此外，还有一种完全脱去蛋白质的天然橡胶（即 CD 绉片胶）。它系将胶乳用烧碱或细菌等方法破坏其中的蛋白质，然后按 PP 绉片胶制法制成纯化橡胶。其吸水性特别小，适用于医疗及食品用的

制品。

(2) 难结晶橡胶 难结晶橡胶是用化学方法，使天然橡胶的顺式-1,4 结构部分转变为反式-1,4 结构，成为多种形式排列的混合聚异戊二烯橡胶，通过这一转变，可以使硫化橡胶在低温下不易发生结晶，而保持弹性状态。

(3) 粉末橡胶 粉末橡胶大体上是用以下两种方法制成。

① 粉碎法 在胶乳中加入少量的硫黄和促进剂，用低温加热使之轻度硫化，然后加入酸凝固，经粉碎而成粉末橡胶，商品名叫做米克洛胶。

② 喷雾法 把胶乳喷成雾状，用热风干燥除去水分，然后将粉粒状物收集一起而得。为防止橡胶粒相互粘接，以粉状隔离剂隔离，所以橡胶中含有 40% 的隔离剂。粉末橡胶主要是掺在沥青中作沥青的改性剂。

用喷雾法制得的粉末橡胶，不加粉状隔离剂，采用颗粒橡胶生产办法加工成块状的橡胶，叫做 LS 橡胶。因为这种橡胶除了水分外，能保留胶乳中所有的成分，故又称全分橡胶，它的特点是：强韧性大，耐老化性好，硫化速度快。

1.3.2 纯化天然橡胶

(1) 基本特性

- ① 含蛋白质和水溶物少，吸水性很低。
- ② 纯度高，电绝缘性提高。
- ③ 容易老化，必须采取防老化措施。
- ④ 硫化速率慢。

(2) 品种 根据纯化程度可分为：纯化橡胶、轻度纯化橡胶及完全纯化橡胶三种。

轻度纯化橡胶又称 PP 绉胶，它的蛋白质及无机物含量较普通绉胶减少一半，常用作各种卫生用品。完全纯化橡胶也叫脱蛋白橡胶，质量较之纯化橡胶又高一挡，有 CD 绉胶和 LC 烟胶之分。

脱蛋白橡胶的制法同一般纯化橡胶不同，系用酶菌处理乳胶使其蛋白质变为水溶物，然后滤除、凝固而成。杂质可降到 0.006%，灰分 0.06% 以下，氮含量低至 0.07%，约为纯化橡胶的

40%，为普通绉片胶的 1/40 左右。

(3) 应用范围 主要用于绝缘手套、胶靴、电线电缆等电绝缘制品以及高级医用橡胶制品。

(4) 主要产地 主要由马来西亚等地的胶乳制胶工场生产。

1.3.3 黏度稳定橡胶

(1) 基本特性

① 生胶门尼黏度在贮存过程中一直保持稳定，一般可不经塑炼，使炼胶时间大大缩短，节电 30% 左右。

② 硫化速率慢，需调整硫化体系用量。

③ 烟片胶和标准胶皆可调制，目前以标准胶居多。

④ 恒黏橡胶 (CV) 控制在门尼黏度 60 ± 5 ，低黏橡胶 (LV) 为 50 ± 5 。

(2) 品种 (见表 1-24)

表 1-24 等级标准

恒 黏 橡 胶		低 黏 橡 胶	
级 别	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	级 别	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
CV ₅₀	50±5	LV ₄₅	45±5
CV ₅₅	55±5	LV	50±5
CV	60±5	LV ₅₅	55±5
CV ₆₅	65±5	LV ₆₀	60±5
CV ₇₀	70±5	LV ₆₅	60±5

注：1. 低黏橡胶系加有 4 份环烷油作软化剂所致。

2. 用胶乳制成的恒黏橡胶和低黏橡胶，其门尼黏度值超出原来 CV 与 LV 规定的称为固定黏度橡胶，并在胶上注明其实际黏度值。

(3) 应用范围 常用于轮胎及一些高级工业制品等。

(4) 主要产地 马来西亚、印度尼西亚。

1.3.4 易操作橡胶

(1) 基本特性

① 有预交联成分，压延、压出加工时表面光滑，速度快、收缩小。

② 硫化时，模型制品可减少气泡，非模型制品则不易变形，

尺寸稳定。

③ SP 和 PA 橡胶都必须用新鲜胶乳制造加工。

④ 可以单独使用，但多与其他橡胶并用。

(2) 品种 根据硫化胶乳含量不同和产品压制干燥形式不同，分为若干系列牌号，见表 1-25。

表 1-25 易操作橡胶分类牌号

名称	代号	原料配合组分/%			特性
		硫化胶乳	新鲜胶乳	环烷油	
易操作烟胶	SP-RSS	20	80		变形小,尺寸规格稳定,用于压出型材、医疗用品、胶管等
易操作风干胶	SP-ADS	20	80		
易操作浅绉胶	SP-PC	20	80		
易操作褐绉胶	SP-EBC	20	80		
易操作浓缩胶	PA80	80	20		表面光滑、硫化快,保型性好,多用于纯胶配合
易操作充油胶	PA57	80	20	40	成本低,适于高填充配合,多用于填料配合

(3) 应用范围 常用于要求收缩变形小,尺寸严格的压出、压延制品以及裸露硫化的各种非模型制品。

(4) 主要产地 主要是马来西亚等较大型的胶乳制胶工场。

1.3.5 自由流动天然橡胶

(1) 基本特性

① 橡胶成散粒状,可以取消切包工序。

② 密炼时可自动输送、称量,实现生胶进料自动化。

③ 混炼周期缩短一半,能量节约 30%~50%,且易于混合均匀。

④ 制造成本提高,包装运输费用成倍增加。

⑤ 黏着性能好,贮存半年时间即结块。

(2) 品种 喷雾法生产的 Robinson Crusoe,分为标准型与非标准型两种。标准型(Crusoe S)门尼黏度 70 ± 5 ,灰分 8%;非标准型(Crusoe NS)门尼黏度 100 ± 10 ,灰分 8%。

(3) 应用范围 可用于高度自动化的工厂制造胶料,但实际上

多用于生产黏合用的胶浆。

(4) 主要产地 马来西亚等地，但产量不大。

1.3.6 充油天然橡胶

(1) 基本特性

- ① 柔软性好，非常容易混炼加工。
- ② 抗滑性好，可提高轮胎的耐磨性能。
- ③ 抗撕裂性能下降，永久变形增大。
- ④ 可进行高填充，降低生产成本。

(2) 品种 充油天然橡胶品种如表 1-26。

表 1-26 充油天然橡胶品种

种 类	OE 75/25	OE 70/30	OE 60/40
橡胶	75 份	70 份	60 份
填充油	25 份	30 份	40 份
主要用途	轮胎	胶管	工业制品

与充油天然橡胶性质相近的，还有加入大量填料的充填料天然橡胶。例如：炭黑共沉天然橡胶（100 份橡胶+50 份炭黑）；陶土共沉天然橡胶（100 份橡胶+100 份陶土）；木质素共沉天然橡胶。

(3) 应用范围 适用于乘用车轮胎胎面、管带及胶板等产品，尤其适于雪地防滑轮胎。

(4) 主要产地 马来西亚、印度尼西亚等地。

1.3.7 轮胎用天然橡胶

(1) 基本特性

① 门尼黏度保持 60 ± 5 ，正适合轮胎工业不经塑炼而直接使用。

② 具有恒黏橡胶的特性，贮存硬化速率慢。

③ 结晶性小，约为普通橡胶的一半。

④ 杂质少，性能稳定。

⑤ 价格适中。

(2) 品种 由马来西亚橡胶研究院提供的只有一种。它是鉴于 Michelin、Goodyear 等国际大轮胎公司专门订制的本公司专用轮

胎胶，是为统一生产标准而开发出的一种轮胎通用性橡胶，用以弥补标准胶品种的不足。然而自 1970 年问世以来，由于各国轮胎厂的工艺条件各不相同，性能要求各异，因此未见发展。

(3) 应用范围 专用于轮胎工业。

(4) 主要产地 马来西亚。

1.3.8 粉末天然橡胶

(1) 基本特性

① 可以节省橡胶混炼时间、动力消耗，节约能量、节省人力。

② 可以使天然橡胶的加工自动化、连续化。

③ 粉末橡胶制造成本高。

(2) 性能参数 (见表 1-27)

表 1-27 原料橡胶性能

项 目	粉末天然橡胶	马来西亚标准胶 (SMR)	项 目	粉末天然橡胶	马来西亚标准胶 (SMR)
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	6	60	扯断伸长率/%	238	241
300%定伸应力/MPa	7.06	6.86	撕裂强度/(kN/m)	24.5	28.4
500%定伸应力/MPa	19.6	19.4	硬度(IRHD)	53	55
拉伸强度/MPa	23.5	23.6	压缩永久变形/%	6	8

(3) 品种 英国、马来西亚、美国有生产，其商品牌号见表 1-28。

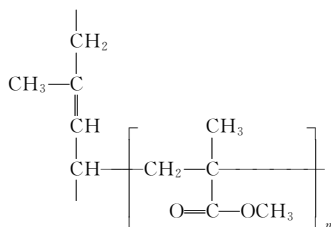
表 1-28 国外生产粉末天然橡胶的商品牌号

国 家	商品名称	备 注
英国	Mealorub	从胶乳生产的硫化橡胶粉
	Dynat	机械切割的碎屑
	WF	从胶乳制造
	CL	从胶杯团块制得
	TL	从胶树胶带干膜制得
	S	从胶清胶乳制得
马来西亚		胶乳喷雾干燥
美国	Hyflo NS	加不污染防老剂
	S	加污染防老剂

(4) 应用范围 用作沥青的添加剂、阻止手套的打滑及黏合剂等。

1.4 改性天然橡胶

1.4.1 接枝天然橡胶



(1) 基本特性

- ① 改善耐屈挠龟裂及动态疲劳性能。
- ② 抗冲击性强，震动吸收性好。
- ③ 模流动性好。
- ④ 有较大自补强性，不易焦烧。
- ⑤ 黏着性好。

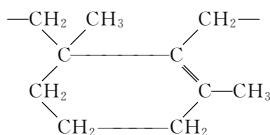
(2) 性能参数 天然橡胶与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物，简称天甲橡胶或 MG 天然橡胶，其性能如下表 1-29。

表 1-29 天甲橡胶 (MG 天然橡胶) 的性能

物 性	NR 100 份中含有 MMA/%		
	MMA 10	MMA 25	MMA 50
300%定伸应力/MPa	5.2	12.7	19.4
拉伸强度/MPa	24.5	25.4	21.8
扯断伸长率/%	582	504	343

(3) 品种 主要产地马来西亚，商品名 Heveaplus，牌号 MG30、MG40、MG49。

1.4.2 环化天然橡胶 (热导橡胶)



(1) 基本特性

- ① 分子链为环状结构，呈棕色树脂状态。
- ② 耐酸碱性好，几乎不受各种酸碱影响。
- ③ 耐水蒸气性特别好。
- ④ 透气性小。
- ⑤ 耐溶剂性强，不溶于苯、醚、汽油及酒精等溶剂。

(2) 性能参数 (见表 1-30)

表 1-30 环化天然橡胶物理力学性能

项 目	古塔波胶型	硬巴拉塔型	高硬巴拉塔型
相对密度(25℃)	0.980	1.016	0.993
拉伸强度(20℃)/MPa	18.2	33.6	32.8
扯断伸长率/%	27	1.3	1.7
压缩破坏强度/MPa	37.8(21℃)	74.2(24℃)	60.2(32℃)
冷流性(1100 负荷)/%	38.6(21℃)	17.3(24℃)	30.4(24℃)
绝缘破坏强度/kV·mm ⁻¹	47.5	50	55.2
制取特点(处理药剂)	浅绉胶 NR 以对 苯磺酸加热处理	浅绉胶 NR 用浓 硫酸加热处理	浅绉胶 NR 由 63%对甲苯磺酸 加热处理

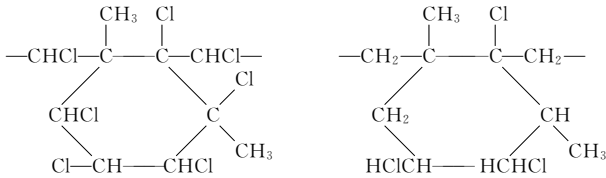
(3) 品种 1928 年即以“Thermoprene”的商品名问世，为最有名的天然橡胶衍生物，俗称热导橡胶。近些年来大部分被取代，多数为自产自自用。

(4) 应用范围 用于鞋底和坚硬的模制品、化学防腐衬里、海底电缆、胶黏剂以及防湿性涂料。还可作为天然橡胶的补强剂，提高硬度、定伸应力及耐磨耗等性能。

用干胶在溶液状态制造的环化橡胶，可溶于苯及氯化烃，溶解程度随环化条件变化很大。为与乳胶制环化橡胶相区别，有的将其

称为磺化橡胶，作胶黏剂使用颇受欢迎。

1.4.3 氯化天然橡胶与氢氯化天然橡胶



(1) 基本特性

- ① 耐酸碱性非常好。
- ② 氯化橡胶耐氧化药剂尤好，而氢氯化橡胶抵抗力则差。
- ③ 有阻燃性，离开火源即自行熄灭。
- ④ 常温下稳定，高温时能分解放出氯化氢，氢氯化橡胶比氯化橡胶的热稳定性好。

- ⑤ 透气性小，可以成膜。
- ⑥ 易溶于芳烃、氯化烃。

(2) 性能参数（见表 1-31）

表 1-31 氯化天然橡胶与氢氯化天然橡胶性能

项 目	氯化天然橡胶	氢氯化天然橡胶
氯含量/%	50~68 65.4(完全氯化物)	29~33.5
平均分子量/ $\times 10^4$	10~40	
相对密度	1.58~1.69 1.63~1.64(65%Cl)	1.14~1.16
比热容/ $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$	约 1.67	
线膨胀系数(T_g 以上)/ $(\times 10^{-4} K^{-1})$	1.25	
热导率/ $[\times 10^4 W \cdot (cm \cdot K)^{-1}]$	12.6	
折射率 n_D	1.55~1.60 1.595(65%Cl)	1.533
弹性模量/MPa	980.7~3922.7	
拉伸强度/MPa	28.0~45.0	
扯断伸长率/%	约 3.5	
硬度 (Brinell)	98.1~147.1	

续表

项 目	氯化天然橡胶	氢氯化天然橡胶
介电常数 50Hz	3	2.7~3.7
1kHz~1MHz	2.5~3.5	
介电损耗角正切值 50~1000Hz	0.003(非塑化)	0.004~0.056
1MHz	0.006(非塑化)	
绝缘破坏强度(0.1mm厚)/kV·mm ⁻¹	>80(非塑化)	5.3~7.5
	16~20(塑化)	
体积电阻率/Ω·cm	2.5×10 ¹³ ~7×10 ¹⁵	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵

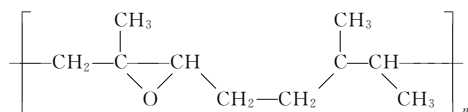
(3) 品种 为最古老的天然橡胶衍生物，早在 1915 年英国即以 Duroprene 的商品名问世。1934 年美国 Goodyear 公司又研制成氢氯化天然橡胶，命名为 Pliofilm。以后，扩及到世界各国，成为改性天然橡胶中普及率最高的产品。

(4) 应用范围 主要用于清漆涂料、包装薄膜以及印刷油墨用的载色剂。同时，还可作建筑上用的油毡及道路铺装材料。

在橡胶方面多制成胶黏剂，用以黏合金属、皮革、塑料、纤维及木材等。

在塑料工业中，常采用并用方式生产耐酸碱、耐老化的薄膜，氢氯化橡胶尚可制造食品包装材料。

1.4.4 环氧化天然橡胶



(1) 基本特性

- ① 气密性好，环氧化程度达到 75% 的可同丁基橡胶相媲美。
- ② 具有相当好的耐油性能，在非极性溶剂中膨润小，类似丁腈橡胶。
- ③ 抓着力强，防滑性能高。
- ④ 玻璃化温度大幅度提高，由 -70℃ 变为 -20℃，使低温性能变坏。
- ⑤ 可用常规硫化体系硫化，拉伸强度与定伸应力均高，压缩

变形增大。

(2) 性能参数 环氧化天然橡胶 (ENR) 的主要物理性能见表 1-32。

表 1-32 ENR 的主要物理性能

性能 橡胶类别	硬度(邵尔 A)	300%定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%
ENR-33 ^①	46	2.4	30.4	728
ENR-39 ^①	47	1.9	22.2	728
ENR-43 ^①	46	2.1	29.2	740

① 数字表示不同的环氧化程度，以摩尔百分数表示。

ENR 的透气性能随着环氧化程度的上升而下降。由于 ENR 分子极性大，当与非极性的石油类溶剂接触时，因两者极性差异大，而使彼此的亲和力变小，因此，ENR 分子不易发生溶剂化作用。ENR 胶料在非极性或极性小的油类如煤油、机油、汽油中的耐油性是随环氧化程度升高而增加的。

(3) 应用范围 可用于要求气密性及耐油性的制品。但由于物理力学性能的均衡协调性不好，且价格也较高，因此，用途受到限制。

1.4.5 液态天然橡胶

(1) 基本特性 液态天然橡胶 (LNR) 是一种低分子量的物质，其分子量为 25000~100000。通常是选用 30000 分子量的液体橡胶为最佳，主要用作硫化操作助剂。用其可提高硫化橡胶的硬度、定伸应力、回弹性和耐磨性等。

(2) 用途 橡胶硫化操作助剂封装料、密封剂、填缝料和黏合剂，能变形的橡胶模型以及硬质橡胶料。

(3) 产地 马来西亚、美国等。

1.4.6 热塑性天然橡胶

(1) 基本特性 其性能可与硫化橡胶相媲美，最大的优点是不需混炼便可应用；生产效率高，且废品可回收再利用。

(2) 性能参数 (见表 1-33)

表 1-33 热塑性天然橡胶 (TPNR) 的物理性能

硬度(邵尔 A)	55	63
100%定伸应力(平均值)/MPa	3.0	2.9
拉伸强度(平均值)/MPa	6.7	6.1
扯断伸长率(平均值)/%	280	315
C型抗撕裂强度(平均值)/N·mm ⁻¹	20.8	20.8
23℃下的拉伸永久变形(平均值)/%	9.9	11.3
1d/100℃下的压缩永久变形/(125℃下老化 3d后)	36	43
100%定伸应力保持率/%	96	84
拉伸强度保持率(平均值)/%	74	63
扯断伸长率保持率(平均值)/%	89	85

注：取两个试验方向的平均值（与标定的流动方向平行和垂直的方向）。

(3) 应用范围 可用来制备高韧性、抗冲击制品，汽车轮胎等。

1.4.7 热塑性环氧化天然橡胶

(1) 基本特性 耐油性和耐 125℃ 的热老化性能优异，使用温度高 (>100℃)，应用范围广。

(2) 性能参数 (见表 1-34)

表 1-34 热塑性环氧化天然橡胶 (TPENR) 的物理性能

硬度(邵尔 A)	70	体积溶胀, ASTM 3 号油, 1250℃	15
拉伸强度/MPa	7.8	下膨润 72h/%	
压缩永久变形/%		100%定伸应力/MPa	4.0
1d/23℃	24	扯断伸长率/%	275
3d/23℃	27		
1d/23℃	34		

(3) 应用范围 适用于高温 (100℃) 环境条件下使用的各种制品。

(4) 产地 马来西亚等。

1.4.8 氢化环氧化天然橡胶

(1) 基本特性 力学性能良好，耐热性有所提高，加工性能好。

(2) 性能参数 (见表 1-35)

表 1-35 氢化环氧化天然橡胶的物理性能（半有效硫化）

项 目	36H-ENR-57 先环氧化	40-H-ENR-56 先氢化
100%定伸应力/MPa	0.69	0.84
300%定伸应力/MPa	1.68	1.62
拉伸强度/MPa	12.1	1.8
扯断伸长率/%	640	335

(3) 应用 可用于制备高韧性制品，汽车轮胎等。

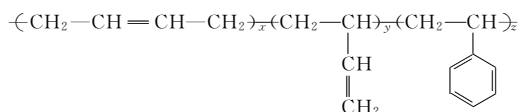
(4) 产地 马来西亚等。

第 2 章 通用合成橡胶

2.1 丁苯橡胶

2.1.1 概述

丁苯橡胶是以丁二烯与苯乙烯为单体，在乳液或溶液中用催化剂，催化共聚的高分子弹性体。其化学结构式为：



一般乳聚丁苯橡胶中含有 23.5% 的苯乙烯，其分子量随聚合情况而异，在 10 万~150 万之间。聚合物的分子微结构，也随聚合条件的变化有很大不同，高温与低温乳聚丁苯橡胶的微结构见表 2-1。

表 2-1 高温与低温乳聚丁苯橡胶的微结构

聚合温度	结 构			
	反式-1,4 结构/%	顺式-1,4 结构/%	1,2 结构/%	其他结构/%
50℃	59	21	18	2
5℃	76	7	16	1

高温共聚丁苯橡胶与低温丁苯橡胶比较，高温共聚橡胶反式结构含量较低，聚合度也较低，凝胶含量较大；低温共聚丁苯反式结构含量较高，分子量分布较窄，凝胶含量几乎没有，因此，物理性质比高温共聚丁苯橡胶好。

自 1930 年出现高温乳液聚合丁苯橡胶以来，经过不断改进和

革新，至 1947 年前后，出现低温共聚丁苯橡胶，以后相继出现充油、充炭黑、充油充炭黑的丁苯母炼胶。这些属于一般用途的丁苯橡胶，后因工业技术的发展，又出现了一些特殊用途的品种，如耐油丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、液体丁苯橡胶等。20 世纪 60 年代以来，又出现了溶聚丁苯橡胶。这些橡胶根据结合苯乙烯量的不同，性质又有差异。丁苯橡胶主要包括以下几种。

(1) 高温共聚丁苯橡胶 系丁苯橡胶的最老品种，聚合温度为 50°C ，由于聚合过程中有比较高的转化率，聚合物胶乳粒子交联生成凝胶，支链较多，低分子量共聚物含量大，物理力学性能较差。自采用低温共聚后，共聚中减少了支化反应和交联程度，因而使它的分子量较高且分子量的分布较窄，质量大为提高，致使高温共聚逐步被淘汰，现在仅作为某些特殊用途的制品使用。

(2) 低温共聚丁苯橡胶 低温共聚丁苯橡胶为世界上产量最大的合成胶品种之一，广泛用于轮胎和其他橡胶制品。随着聚合方法的不断改进，丁苯橡胶的品种不断增加，质量不断提高。这些品种也各有不同的特点。

(3) 充油丁苯母炼胶 为了改善丁苯橡胶的加工性能并降低成本，在聚合过程中，加入矿物油（如环烷油、芳香油）到胶乳中，胶乳凝聚时吸收大量矿物油而成充油丁苯母炼胶。与非充油丁苯橡胶比较，它有良好的工艺性能，胶料收缩性小，表面光滑，加工过程无焦烧现象，橡胶在多次变形时生热量比较少，因此相应地延长了橡胶制品的使用寿命。

(4) 充炭黑丁苯母炼胶 在丁苯橡胶胶乳凝聚前，加入一定量的炭黑，使其均匀分散到胶乳中，经沉淀凝聚而成炭黑母炼胶。这种母炼胶的特点是：物理力学性能较为稳定，工艺性能好，因而缩短了混炼周期，便于应用。但它只适用于制黑色橡胶制品。

(5) 充油充炭黑丁苯母炼胶 在乳液聚合时，加入油和炭黑于胶乳中，经凝聚制得的丁苯橡胶。其特点是可以缩短 $25\% \sim 30\%$ 的混炼时间，且炼胶温度低、焦烧危险性小，便于连续混炼；改善了

劳动条件，简化了工艺操作；炭黑分散均匀，补强性能好；压延、压出性能好；硫化胶的强度、耐热老化、耐磨、耐疲劳性能等均有所提高且生热小。

(6) 溶聚丁苯橡胶 系采用烷基锂作催化剂的溶液聚合物。根据聚合条件和催化剂的不同，聚合物可分为无规型、部分嵌段型和对称嵌段型三种。其中无规型具有一般丁苯橡胶的特点，可作轮胎及其他橡胶工业制品；嵌段型共聚物具有一定的热塑性，多用于注模和压出制品。

(7) 醇烯橡胶 为溶聚丁苯橡胶的一个新品种，是用醇烯作催化剂，以不同比例的丁二烯/苯乙烯或丁二烯/异戊二烯共聚的产物。它的性能与乳聚丁苯橡胶相近似，而某些性能比乳聚丁苯橡胶优越，如生胶强度大，加工性能良好，分子量分布均匀。它可用于制造轮胎和其他制品。

2.1.2 丁苯橡胶的物理和化学性质

丁苯橡胶是不饱和非极性碳链橡胶，与天然橡胶同属一类。因此，它具有这类橡胶的共性，但也有它自身的特性。

(1) 物理力学性能

① 具有较好的弹性 虽然丁苯橡胶的弹性低于天然橡胶，但在橡胶中仍属较好的。一般含 50 份 HAF 炭黑、传统硫黄硫化体系配方的丁苯-1500 硫化胶的冲击弹性约为 55%，这是分子的柔性决定的，从玻璃化温度 T_g 可以做出判断，丁苯橡胶的 T_g 比天然橡胶的高 15℃。这说明丁苯橡胶的分子柔性低于天然橡胶，因为丁苯橡胶的分子链上侧基是苯基及乙烯基，它们的摩尔体积大于分子链上有侧甲基的天然橡胶的摩尔体积。同样的原因使丁苯橡胶中的大分子链不易内旋转，内旋转位垒因此而增高。

其次，丁苯橡胶的内聚能密度比天然橡胶稍高，丁苯-1500 的为 297.9~309.2MJ/m³，天然橡胶的为 266.2~291.4MJ/m³，因此，丁苯橡胶大分子间相互作用力就大，分子的旋转运动受的约束力也大。

② 丁苯橡胶是非自补强橡胶 丁苯橡胶不能结晶，其未补强的硫化胶的拉伸强度、撕裂强度以及生胶的拉伸强度均远低于天然

橡胶，其数据见表 2-2。溶聚丁苯橡胶的强度比乳聚丁苯橡胶的稍低。

表 2-2 丁苯橡胶与天然橡胶的强度对比

性能	丁苯橡胶	天然橡胶
生胶格林强度/MPa	约 0.5	1.4~2.5
纯胶硫化胶拉伸强度/MPa	1.4~3.0	17~25
填充 50 份炭黑硫化胶的拉伸强度/MPa	17~28	25~35
填充 50 份炭黑硫化胶的撕裂强度/(kN/m)	40~60	90~160

③ 丁苯橡胶的耐磨性能优于天然橡胶 图 2-1 是三种橡胶轮胎在不同苛刻程度路面上的磨耗数据。由图可见，丁苯橡胶始终优于天然橡胶，而顺丁橡胶则具有在苛刻的路面条件下才显示出比丁苯橡胶好的耐磨性来。一般认为乳聚丁苯橡胶的耐磨性不如溶聚丁苯橡胶。

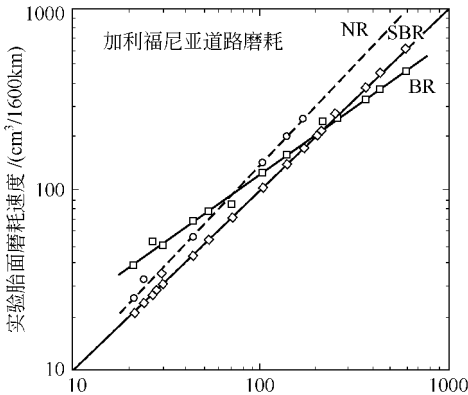


图 2-1 丁苯橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶胎面胶料的磨耗与路面苛刻度之间的关系
50 份 HAF；北方加利福尼亚道路试验

④ 丁苯橡胶耐龟裂性能 丁苯橡胶的耐起始龟裂性优于天然橡胶，但裂口增长比天然橡胶快。溶聚丁苯橡胶耐花纹沟龟裂性能比乳聚的好。

⑤ 丁苯橡胶的抗湿滑性 丁苯橡胶对湿路面抓着力比顺丁橡胶大。溶聚丁苯橡胶的滚动阻力比乳聚丁苯橡胶低，且对湿路面抓着力大于低温乳聚丁苯橡胶。

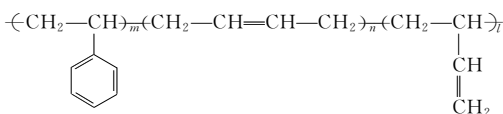
⑥ 丁苯橡胶的电性能及耐溶剂性能 丁苯橡胶的耐溶剂性能及其电性能均与天然橡胶相近。这是因为它们都是非极性二烯类橡胶。

(2) 化学性质 丁苯橡胶和天然橡胶一样均是不饱和非极性碳链橡胶，所以具有类似的化学反应性，即可以用硫黄硫化，不耐老化等共性。丁苯橡胶的反应性略低，这主要是因为丁苯橡胶分子链的侧基为弱吸电子基团，天然橡胶分子链的侧基是推电子基团，前者对于双键及双键的 α 氢的反应性有钝化作用，后者有活化作用；其次，苯基体积较大，对于反应可能有位阻作用，丁苯橡胶中双键浓度比天然橡胶稍低。所以丁苯橡胶的化学反应活性比天然橡胶稍低，表现在硫化速度稍慢，耐老化性比天然橡胶稍好，其使用上限温度大约可以比天然橡胶提高 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 常用丁苯橡胶的特点

(1) 高温乳聚丁苯橡胶 (HSBR)

分子结构为：



- ① 质量均匀且纯净，杂质混入少。
- ② 比天然橡胶热塑性低。
- ③ 纯胶硫化胶强度低，需加活性补强剂。
- ④ 硫化速度慢，但硫化平坦性好，不易过硫化。
- ⑤ 耐老化、耐热、耐磨耗等性能比天然橡胶优良。
- ⑥ 因反式-1,4 结构含量多，结构不规整，比天然橡胶生热大。
- ⑦ 弹性也不如天然橡胶好，滞后损失大，因而生热高。
- ⑧ 黏性和黏着性等比天然橡胶差。

HSBR 配合胶性能见表 2-3。

表 2-3 HSBR 配合胶的性能

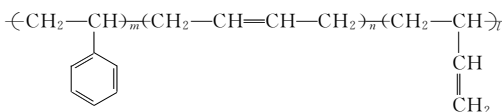
高温丁苯橡胶	100 份	300%定伸应力/MPa	20.7
硫黄	2 份	拉伸强度/MPa	24.3
促进剂 M	1.5 份	扯断伸长率/%	325
氧化锌	5 份	硬度(邵尔 A)	69
高耐磨炉黑(CK-4) ^①	50 份	回弹性/%	38
煤焦油	5 份	磨耗减量 ^② /[cm ³ /(hp·h)]	108
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	102	生热/℃	107
硫化条件: 138℃×90min			

① CK-4 为德国生产的高耐磨炉黑。

② 1hp·h=0.7457kW·h。

(2) 低温乳聚丁苯橡胶 (CSBR)

分子结构为:



- ① 胶的质量均匀、纯净，杂质混入少。
- ② 硫化速度慢，平坦性好，硫化安全。
- ③ 耐老化、耐热性和耐磨性比天然橡胶优良。
- ④ 加工性、物性和成本综合平衡优。
- ⑤ 加工时生热高，收缩变形大，表面不光滑。
- ⑥ 可与天然橡胶、顺丁橡胶并用而改善加工性和物理性能。
- ⑦ 弹性比天然橡胶低，滞后损失大，硫化胶生热高。
- ⑧ 黏性和自黏性差。
- ⑨ 为使配合剂分散好，需加操作油，一般多采用芳烃油类。

CSBR 配合胶性能见表 2-4。

(3) 低温丁苯炭黑母炼胶

- ① 混炼时间缩短，且混炼时生热少，混炼效率高，能量消耗少。
- ② 配合时称量简化，产量增加。
- ③ 炭黑分散均匀，配合剂易混入，且分散好。
- ④ 加工容易，胶料性能改善。

表 2-4 CSBR 配合胶的性能

弹性模量(静态)/MPa		5.0~7.1
剪切模量(动态)/MPa	60Hz	18.6,6.2(100℃)
	1kHz	27.4,9.8(100℃)
拉伸强度/MPa		7.8~26
300%定伸应力/MPa		9.8~15.2
扯断伸长率/%		400~650
撕裂强度/kN·m ⁻¹		24.5~58.8
硬度		56~65
压缩永久变形(70℃×24h,25%压缩)/%		25~30
弹性/%		30~41
热老化(120℃×72h)(伸长率变化)/%		-58~-57
电导率/S·m ⁻¹	800~1000Hz	3.1~3.5
	10 ⁶ Hz	2.4~3.8
介电损耗角正切值	50Hz	0.24~0.25
	10 ⁶ Hz	0.046~0.12
介电强度/kV·mm ⁻¹		15~25
体积电阻率/×10 ¹⁵ Ω·cm		0.1~1

⑤ 混炼环境污染大大改善。

⑥ 因混炼时间较短,胶料门尼黏度稍高,使用迟延性促进剂以改善焦烧现象。

⑦ 硫化胶有好的物理力学性能,耐磨耗性能提高。

低温丁苯炭黑母炼胶性能见表 2-5。

表 2-5 低温丁苯炭黑母炼胶性能

低温丁苯炭黑母炼胶(HAF55份)		300%定伸应力/MPa	18
胶料门尼黏度(ML 1+4,100℃)	83	拉伸强度/MPa	27
硫化胶性能		扯断伸长率/%	450

(4) 充油低温丁苯橡胶

① 充油低温丁苯橡胶,由于充入相当量的油,改善了加工工艺性能,且保持原聚合物的物理力学性能。

② 硫化胶的生热小,滞后损失少,耐磨耗性好。

③ 有优越的牵引性能,抗滑性好。

- ④ 低温屈挠寿命长。
- ⑤ 由于充入了相当量的油，成本降低。
- ⑥ 黏性不好，且在使用中油会迁移或扩散，使黏着性下降。
- ⑦ 多与顺丁橡胶或天然橡胶并用。

充油低温丁苯橡胶性能见表 2-6。

表 2-6 充油低温丁苯橡胶的性能

项 目	SBR1712	SBR1778	项 目	SBR1712	SBR1778
胶料门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	62	64	300%定伸应力/ MPa		
拉伸强度/MPa	20.5	20.6	25min	7.5~10.4	9.1~12.1
扯断伸长率/%	520	410	35min	8.2~11.2	10.8~13.5
			50min	8.7~11.1	10.6~14.5

(5) 充油充炭黑丁苯母炼胶

- ① 不需塑炼，可直接进行混炼。
- ② 混炼时间缩短，效率提高。
- ③ 胶料生热少，能耗低。
- ④ 配合剂易混入，且分散好，进而改善性能。
- ⑤ 加工工艺改善。
- ⑥ 混炼环境大大改善，并可降低炼胶设备投入，因而厂房面积可相应减少，节约投资。

充油充炭黑丁苯母炼胶性能见表 2-7。

表 2-7 充油充炭黑丁苯母炼胶的性能

SBR 1808 ^①	225 份	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	38
硫黄	2 份	扯断伸长率/%	620
促进剂 OBTS ^②	1.2 份	300%定伸应力/MPa	8.6
促进剂 DPG	0.5 份	硬度(邵尔 A)	56
防老剂 AgeRite Resin D ^③	0.75 份	撕裂强度/kN·m ⁻¹	36.4
防老剂 Santoflex 36 ^④	1.5 份		

- ① SBR1808 为 100 份胶充高芳烃油 50 份，充 N330 炭黑 75 份；
- ② OBTS 为 *N*-氧联二亚乙基-乙-苯并噻唑基次磺酰胺；
- ③ AgeRite Resin D 为聚三甲基三氢化喹啉；
- ④ Santoflex 36 为 *N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺。

(6) 高苯乙烯橡胶/丁苯橡胶并用胶

高苯乙烯树脂和高苯乙烯橡胶一般有以下特点。

- ① 对橡胶具有一定的补强作用。
 - ② 相对密度小，可提高橡胶胶料的硬度。
 - ③ 具有热塑性。
 - ④ 耐老化性、耐磨耗性和电绝缘性能好。
 - ⑤ 可配制白色或浅色制品。
 - ⑥ 用量增加时，硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高，硬度增大、磨耗性能改善，但压缩变形和屈挠龟裂性能下降。
- 高苯乙烯橡胶与丁苯橡胶并用性能见表 2-8。

表 2-8 高苯乙烯橡胶与丁苯橡胶并用性能

配方号	1#	2#	3#	4#
高苯乙烯橡胶 JSR 0061	20	40	60	80
SBR 1502	80	60	40	20
硫黄	2	2	2	2
促进剂 DM	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 TMTD	0.2	0.2	0.2	0.2
氧化锌	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1
防老剂 SP	1	1	1	1
高耐磨炉黑	50	50	50	50
硬质陶土	50	50	50	50
芳烃油	10	10	10	10
古马隆树脂	5	5	5	5
合计	223.7	223.7	223.7	223.7
性能				
胶料门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	76	76	73	73.5
硫化: 160℃×30min				
100%定伸应力/MPa	5.4	8.5	11.0	14.2
拉伸强度/MPa	17.6	16.1	15.5	17.2
扯断伸长率/%	490	380	280	—
硬度(邵尔 A)	40	55	65	72

(7) 溶聚丁苯橡胶

- ① 混炼胶收缩小，表面光滑。
- ② 硫化起步较乳聚丁苯橡胶快，硫化平坦性好。

- ③ 屈挠龟裂和裂口增长性能好。
- ④ 低温性能良好。
- ⑤ 与天然橡胶、乳聚丁苯橡胶并用性能优良。
- ⑥ 由于高分子化学分子设计技术的发展，一些新的品种性能有了新的突破，具有抗滑性好、滚动阻力低和耐磨性好三者较佳的平衡。

溶聚丁苯橡胶性能见表 2-9。

表 2-9 溶聚丁苯橡胶的性能

300%定伸应力/MPa	7.8~11.5
拉伸强度/MPa	14.9~23.5
扯断伸长率/%	480~720
撕裂强度/kN·m ⁻¹	48~58.8
硬度(JIS)	59~86
压缩永久变形(JIS K6301)/%	13~69
回弹性/%	25~65
耐磨耗(Pico)/(cm ³ /80周)	0.017~0.031

(8) 高反式丁苯橡胶

高反式丁苯橡胶系用钕-镁-铝络合催化剂溶液聚合丁二烯和苯乙烯而得。所得共聚物丁二烯单元微观结构为：反式-1,4 含量达 88%~90%，1,2-结构 2%~3%。含苯乙烯 15%和反式-1,4 85%的丁二烯共聚物，经证明苯乙烯为不完全无规分布，因而其玻璃化温度 T_g 为 -83.5℃，结晶速率约为天然橡胶的 10 倍，代号为 HTSBR。高反式-丁苯橡胶被认为是有发展前景的橡胶。其特点如下。

- ① 高反式-丁苯橡胶的结晶速率与天然橡胶比较是极快的，其结晶作用是温度敏感的。而应变诱导结晶与天然橡胶相比较小。
- ② 未硫化胶的强度高，黏性强度也高。
- ③ 优异的氧化稳定性。
- ④ 低的滞后性能。
- ⑤ 与天然橡胶并用有好的疲劳寿命。

由于高反式-丁苯橡胶具有上述优点，对于子午线轮胎胎侧结构较为适用，滞后低也对胎面胶有益。高反式-丁苯橡胶、高反式-

丁苯橡胶/天然橡胶并用未硫化胶与硫化胶的性能见表 2-10。

表 2-10 并用胶性能比较

项 目	BR/NR(55/45)	HISBR/NR(60/40)
未硫化胶		
黏性(30℃)/MPa	0.21	0.46
未硫化胶强度/MPa	0.33	1.25
硫化胶		
100%定伸应力/MPa	1.3	1.5
300%定伸应力/MPa	5.0	6.3
拉伸强度/MPa	16.6	17.0
扯断伸长率/%	710	610
裂口增长/%		
刺孔的屈挠 100 000 次(25℃)	30	32
刺孔的屈挠 10 000 次(100℃)	65	48
不刺孔的屈挠 475 000 次(100℃)	←—————无龟裂引起—————→	

(9) 液体丁苯橡胶

- ① 具有液体橡胶的一般特性。
- ② 由于含有苯乙烯，综合物理特性好。

液体丁苯橡胶的性能见表 2-11。

表 2-11 液体丁苯橡胶的性能

项 目	非遥爪	遥 爪
末端官能团	无	—OH
微观结构(丁二烯单元)/%	1,2-结构,70	1,2-结构 20 反式 1,4,60
微观结构(丁二烯单元)/%	1,2-结构,70	顺式-1,4,20
苯乙烯含量/%	25	25
分子量	2000~15000	4500

液体丁苯橡胶主要用于层压制品、注射成型制品、清漆、密封材料等，或用于胶黏剂，也常用作丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶的增塑剂。

2.1.4 丁苯橡胶品种与性能

2.1.4.1 乳液聚合丁苯橡胶

(1) 国内品种与性能

① 中国石化齐鲁股份有限公司橡胶厂 (表 2-12 和表 2-13)

表 2-12 齐鲁牌非充油低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	乳化剂	用途
1500	松香皂	轮胎、输送带、胶管、胶鞋及其他黑色橡胶制品
1502	松香皂/脂肪酸皂	轮胎胎侧、透明胶鞋、胶布、医疗制品及其他彩色和浅色橡胶制品

表 2-13 齐鲁牌充油低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用途
1712	23.5	51	轮胎、输送带、胶管、胶鞋及其他黑色橡胶制品
1778	23.5	46	胶鞋等彩色和浅色橡胶制品
1779/31	31.0	54	轮胎、输送带、胶管、鞋跟、硬质大底、胶辊、地板材料及其他机械制品
1779/35	35.0	54	
1721	40.0	54	

该厂丁苯橡胶有两大类,即非充油型与充油型。非充油型有 1500 和 1502 两牌号,其苯乙烯含量为 23.5%,门尼黏度为 (ML 1+4, 100℃) 为 50~52。

充油型丁苯橡胶其所采用的乳化剂为松香皂/脂肪酸皂,充油种类为高芳烃油,充油量为 37.5/份。表 2-14 为齐鲁 SBR1712 与国外同类产品性能对比。

由表 2-14 可见, SBR1712 具有硫化胶生热低、滞后损失小、耐磨性能好、牵引性能优异、抗湿滑性能好和低温屈挠寿命长等优点,除被大量用于轿车轮胎和轻载轮胎胎面和胎侧的制造和修配外,还可广泛用于输送带、胶管、鞋类和电线电缆等黑色工业制品。

表 2-15 所示为齐鲁 SBR1778 与国外同类产品的性能对比。

表 2-14 齐鲁 SBR1712 与国外同类产品性能对比

性 能	EUROPRENE1712	JSR1712	齐鲁 SBR1712
硫化胶性能(145℃×35min)			
硬度(邵尔 A)	63	64	61
300%定伸应力/MPa	7.9	8.2	8.7
拉伸强度/MPa	22.6	22.8	24.3
扯断伸长率/%	595	576	539
扯断永久变形/%	18	18	16
撕裂强度/kN·m ⁻¹	52.1	50.5	51.5
阿克隆磨耗量/cm ³	0.099	0.129	0.075
回弹值/%	27	28	29
滞后损失/%	28.8	28.0	24.0
耐刺扎强度/kN·m ⁻¹	36.6	38.2	41.4
疲劳生热(4.45mm,1MPa,55℃)			
温升/℃	32.9	33.3	32.0
永久变形/%	7.3	6.8	6.4
终动压缩率/%	19.3	17.4	17.9
热空气老化后性能(100℃×24h)			
拉伸强度变化率/%	-9	-15	-14
扯断伸长率变化率/%	-32	-33	-32

表 2-15 齐鲁 SBR1778 与国外同类产品性能对比

性 能	JSR1778	齐鲁 SBR1778
硫化胶性能(145℃×35min)		
硬度(邵尔 A)	50	60
300%定伸应力/MPa	10.3	10.5
拉伸强度/MPa	21.2	22.5
扯断伸长率/%	508	530
扯断永久变形/%	13	14
撕裂强度/kN·m ⁻¹	48.2	47.7
阿克隆磨耗量/cm ³	0.168	0.126
回弹值/%	40	35
疲劳生热(4.45mm,1MPa,55℃)		
温升/℃	30.9	33.5
永久变形/%	4.9	4.7
终动压缩率/%	18.5	17.4
热空气老化后性能(100℃×24h)		
拉伸强度变化率/%	-7	-4
扯断伸长率变化率/%	-34	-42

由表 2-15 可见, SBR1778 除了具备 SBR1712 的优点外, 还具有非污染的特点, 因而被广泛应用于轮胎、胶鞋、胶布、浅色或彩色及透明制品, 如胎侧和各种玩具等。经多家工厂实用表明, 齐鲁 SBR1778 具有较好的填充性, 吃粉性优于 SBR1502 (等量填充时, 混炼时间明显缩短, 增大填充量仍可在较短时间内得到均匀的混炼胶), 其硫化胶具有较好的物理性能, 在高填充量下各项性能仍保持较好, 另外, SBR1778 色相浅、透明度高、着色稳定, 是一种优良的非污染型充油 SBR。

表 2-16 为齐鲁 SBR1721 与国外同类产品性能对比。

表 2-16 齐鲁 SBR1721 与国外同类产品性能对比

性 能	EUROPRENE1721	齐鲁 SBR1721
硫化胶性能(145℃×35min)		
硬度(邵尔 A)	66	68
300%定伸应力/MPa	10.4	12.1
拉伸强度/MPa	23.7	24.1
扯断伸长率/%	508	530
扯断永久变形/%	25	25
撕裂强度/kN·m ⁻¹	47.7	47.1
阿克隆磨耗量/cm ³	0.179	0.120
回弹值/%	14	13
滞后损失/%	33.0	30.0
疲劳生热(4.45mm,1MPa,55℃)		
温升/℃	36.6	37.7
永久变形/%	4.7	4.5
终动压缩率/%	19.4	19.2
热空气老化后性能(100℃×24h)		
拉伸强度变化率/%	0	-1
扯断伸长率变化率/%	-30	-16

由于 SBR1721 的结合苯乙烯含量高, 因而具有一些特殊的性能, 如能自补强, 易与 NR 或 SBR 并用以提高硫化胶的硬度、降低相对密度, 改进抗湿滑性、耐老化性和电绝缘性, 还可以减小压

延和挤出收缩率，使制品表面光滑。SBR1721 因具有优异的抗湿滑性而成为高速轿车轮胎胎面胶的理想胶种。速度达 190km/h 以上的高性能轿车轮胎通常采用 SBR1712 和 SBR1721 并用。同时 SBR1721 还具有硬度高、拉伸强度大等特点，能满足某些橡胶制品的特殊要求，在硬质鞋底、鞋跟、胶管、胶辊和地板材料中有着广阔的应用前景。

② 吉林化学工业股份有限公司有机合成厂的双力牌乳聚丁苯橡胶（表 2-17）有三个牌号，即 1500，1502 和 1712。其苯乙烯含量为 23.5%，1712 填充 37.5 份（每 100 份橡胶）的高芳烃油。

表 2-17 双力牌乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	凝聚剂	用途
1500	52	松香皂	盐/酸	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	轮胎胎侧、透明胶鞋、胶布、医疗制品及其他彩色和浅色橡胶制品
1712	54	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	轮胎、输送带、胶管、胶鞋及其他黑色橡胶制品

③ 中华化学工业有限公司的 TAIPOL 牌乳聚丁苯橡胶，苯乙烯含量为 22.5%~24.5%。以硬脂酸为凝聚剂，挥发分为 0.75%（表 2-18）。

表 2-18 TAIPOL 牌乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌 号	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	乳 化 剂
1712	42~56	混合酸皂
1712E	42~56	混合酸皂
1778	40~54	混合酸皂
1502	40~54	混合酸皂
1500E	60	松香酸皂

续表

牌号	灰分/%	填充油		用途
		种类	充油量/份	
1712	1.00	高芳烃油	37.5	轮胎、胎面、模压及挤出制品、汽车机械制品 轿车胎底盘、模压及挤出制品、地板材料、鞋、体育制品、涂层纤维等
1712E	1.00	高芳烃油	37.5	
1778	1.00	环烷油	37.5	
1502	0.75			白胎侧及底盘、白色或浅色体育制品、地板材料、鞋及冰箱衬垫
1500E	0.75			轮胎、胎面、模压及挤出制品、汽车机械制品

④ 台湾合成橡胶公司的 Taipol 乳聚丁苯橡胶 苯乙烯含量为 23.5%，以盐/酸为凝聚剂（表 2-19）。

表 2-19 Taipol 乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	填充油		用途
			种类	充油量/份	
1500	52	松香皂	高芳烃油	37.5	轮胎胎面、输送带、胶 带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂 肪酸皂			白胎侧、鞋、胶布、其他 浅色制品、非污染黑色 制品
1712	55	松香皂/脂 肪酸皂	环烷油	37.5	轮胎胎面、胶布、胶管、 其他黑色机械制品
1778	55	松香皂/脂 肪酸皂			轮胎底盘、鞋、胶布、胎 侧等浅色/透明制品、非 污染黑色制品

(2) 国外品种与性能

① 美国 Ameripol Synpol 公司的 Ameripol 乳聚丁苯橡胶。

Ameripol 非充油低温乳聚丁苯橡胶以松香皂、松香皂/脂肪
酸皂或脂肪酸皂为乳化剂，苯乙烯含量为 22.5%~24.5%（表
2-20）。

Ameripol 充油低温乳聚丁苯橡胶（表 2-21）。

表 2-20 Ameripol 非充油低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特点及用途
1500	47~55	载重轮胎、输送带、机械制品
1502	52	轮胎、输送带、机械制品、鞋
1502L	37~45	压延鞋底、家用制品、机械制品
1503	46~56	灰分含量低,适用于电气制品
1507	36	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明制品
1510	25~35	电线电缆、海绵制品、鞋后跟、机械制品
1551	45~55	浅色机械制品、轮胎、胎侧、汽车底盘、胶黏剂、密封材料

表 2-21 Ameripol 充油低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	乳化剂	苯乙烯 含量/%	填充油		门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用途
			种类	充油量 /份		
1712H	松香皂/脂 脂肪酸皂	22.5~ 24.5	高芳烃油	37.5	48~56	轮胎胎面、自行车胎、模压及挤压制品、汽车工业制品、密封材料、电线电缆
1712L	松香皂/脂 脂肪酸皂	22.5~ 24.5	高芳烃油	37.5	31~39	轮胎胎面、自行车胎、模压及挤压制品、汽车工业制品、密封材料、电线、电缆
1713	松香皂/脂 脂肪酸皂	22.5~ 24.5	环烷油	50	37~45	轮胎胎面、自行车胎、模压及挤压制品、汽车工业制品、密封材料、电线、电缆
1721	松香皂/脂 脂肪酸皂	39.0~ 41.0	高芳烃油	37.5	50~59	轮胎、胎面、内胎
1778	松香皂	22.5~ 24.5	环烷油	37.5	49~57	胶布、白胎侧、汽车底盘、鞋、机械制品
1778L	松香皂/脂 脂肪酸皂	22.5~ 24.5	环烷油	37.5	45	胶布、白胎侧、汽车底盘、鞋、机械制品
8401	松香皂/脂 脂肪酸皂	39.5	traxol	37.5	50~60	减震及气密性好,用于内胎、胎面、汽车减震器、重型挤压制品、赛车胎

Ameripol 充油充炭黑低温乳聚丁苯橡胶 (表 2-22)。

表 2-22 Ameripol 充油充炭黑低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	乳化剂	填充油		炭 黑		门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
		种类	填充量 /份	种类	填充量 /份		
1805	松香皂/脂 脂肪酸皂	环烷油	37.5	N330	50	58~82	非污染模压及挤压 机械制品
1815	松香皂/脂 脂肪酸皂	环烷油	50	N330	75		
1821	松香皂/脂 脂肪酸皂	环烷油	37.5	N550	80	57~77	非污染汽车及机械 制品
1606	松香皂	高芳 烃油	10	N330	52	42~62	胎面、高性能机械制 品及输送管
1808	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	50	N330	75	64~80	拉伸强度高,易于加 工,用于胎面及橡胶 制品
1847	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	50	N339	75	54~70	耐磨性好,用于高性 能轮胎、机械制品及输 送带
1848	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	62.5	N339	82.5	49~63	轿车胎面、翻胎、低 成本机械制品
1850	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	50	N330	75	56~76	耐磨性好,用于高性 能轮胎、翻胎及机械 制品
1851	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	62.5	N330	82.5	47~65	轿车胎面、翻胎、低 成本机械制品
4684	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	10	N234	52	44~54	卡车胎面、机械制品
4689	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	12.0	N234	55	43~53	耐磨性好,易于加 工,用于子午胎、卡车 胎面、机械制品
4776	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	50	N103	60	44	
4785	松香皂/脂 脂肪酸皂	高芳 烃油	55	N343	75	53~73	耐磨性好,用于高性 能轮胎、翻胎及机械 制品

Ameripol 高苯乙烯低温乳聚丁苯橡胶 (表 2-23)。

表 2-23 Ameripol 高苯乙烯低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	树脂/ 橡胶比	苯乙烯 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
1903	52/48	56	35~55	鞋后跟、海绵制品、体育制品及硬橡胶制品的补强材料
1904	60/40	60	40~60	鞋后跟、海绵制品、体育制品及硬橡胶制品的补强材料
4906	40/60	48	28~35	鞋后跟、海绵制品、体育制品及硬橡胶制品的补强材料
8140	20/80	21	21~28	鞋、海绵制品
8144	20/80	21	41	

Ameripol 高温乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量除 1013 为 42.0%~45.0%和 4583 为 28.5%~31.5%外, 其余牌号均为 22.5%~24.5% (表 2-24)。

表 2-24 Ameripol 高温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	乳化剂	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	备 注
1006	脂肪酸皂	44~54	非交联型, 用于胶黏剂、家用制品、橡胶地板及不褪色制品
1006H	松香皂	55~63	非交联型, 用于胶黏剂、家用制品、橡胶地板及不褪色制品
1011AC	松香皂	50~58	非交联型, 胶黏剂、压敏带、标签、非污染机械制品
1011AE	松香皂	50~58	非交联剂, 胶黏剂、压敏带、标签、非污染机械制品
1012	脂肪酸皂	105~135	非交联型, 胶黏强度高, 用于纤维材料胶黏剂
1013	脂肪酸皂	40~50	非交联型, 强度高, 气密性好, 用于胶黏剂、轮胎内胎、机械制品、汽车减震器、家用制品
1009	脂肪酸皂	70	交联型、鞋等压延制品, 要求严格控制伸缩率的挤压机械制品, 也可广泛用于密封材料和胶黏剂
1009A	脂肪酸皂	110	交联型, 鞋等压延制品, 要求严格控制伸缩率的挤压机械制品, 也可广泛用于密封材料和胶黏剂
4503	松香皂	—	交联、胶黏剂

② 美国固特异轮胎和橡胶公司的 Plioflex 乳聚丁苯橡胶。

Plioflex 非充油低温乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5% (1513 为 40%)，凝聚剂为盐/酸 (表 2-25)。

表 2-25 Plioflex 非充油低温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	乳化剂	备注
1500C	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1508	52	脂肪酸皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1513	36	松香皂/脂肪酸皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1551	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1551×4	42	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品

Plioflex 高苯乙烯低温乳聚丁苯橡胶 (表 2-26)。

表 2-26 Plioflex 高苯乙烯低温乳聚丁苯橡胶的性能

牌号	SBR 基础胶	每 100 份 SBR 含 高苯乙烯份数	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	凝聚剂
1900	1502, 1510	100	45	骨胶
1902	1502	100	45	明矾或骨胶
1904	1502	150	50	明矾或骨胶

Pliogum 高温乳聚丁苯橡胶主要用于制造口香糖，灰分含量 \leq 1.0% (表 2-27)。

表 2-27 Pliogum 高温乳聚丁苯橡胶的性能

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	苯乙烯 含量/%	挥发 分/%	残余苯 乙烯 /(mg/kg)	密度 /(g/cm ³)	BHT 防老 剂/%
1027	52	24	≤ 0.7	≤ 20	0.94	0.375
1028	58	48	≤ 1.0	≤ 30	0.97	0.375
6642A	52	24	≤ 0.7	≤ 20	0.94	0.2
6643A	58	48	≤ 1.0	≤ 30	0.97	0.2
7316	58	48	≤ 1.0	≤ 30	0.97	0.2

③ 美国 DSM 共聚物公司的 COPO 乳聚丁苯橡胶。

COPO 非充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5% (1505 为 9.5%)，凝聚剂为盐/酸 (1505 为酸) (表 2-28)。

表 2-28 COPO 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML1+4, 100℃)	乳化剂	用途
1500	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品 白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	
1505	40	松香皂	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明制品、要求加工性能好的黑色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	

COPO 充油乳聚丁苯橡胶乳化剂采用松香皂/脂肪酸皂，凝聚剂为盐/酸，门尼黏度 (ML1+4, 100) 为 23.5 (表 2-29)。

表 2-29 COPO 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯 含量/%	填充油		用途
		种类	填充量/份	
1714	52	高芳烃油	37.5	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品
1778	55	环烷油	37.5	轮胎底盘、鞋、胶布、胎侧等浅色/透明制品、非污染黑色制品

COPO 充炭黑乳聚丁苯橡胶采用硬脂酸为凝聚剂，苯乙烯含量为 23.5% (表 2-30)。

表 2-30 COPO 充炭黑乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML1+4, 100℃)	乳化剂	高芳烃油 填充量 /份	炭黑		用途
				种类	填充量 /份	
1605	62	脂肪酸皂	10	N550	50	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
1606	56	松香皂	10	N330	52	
1609	61	松香皂	5	N110	40	
1610	64	松香皂	10	N220	52	
3650	60	松香皂/脂肪酸皂	10	N234	52	
3652	43	松香皂/脂肪酸皂	12.5	N234	52	
3651	53	松香皂/脂肪酸皂	10	N234	52	

④ 德国拜耳公司的 Krylene 和 Krynol 乳聚丁苯橡胶。

Krylene 非充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量 22.5%~24.5%，挥发分<0.5%，灰分<0.1%，皂含量<0.1%（表 2-31）。

表 2-31 Krylene 非充油乳聚丁苯橡胶的性能

牌号	颜色	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	有机酸含量/%	密度/(g/cm ³)
1500	棕色	45~55	5.9~7.1	0.94
1502	淡棕色	48~56	5.3~6.5	0.94
1509	淡棕色	31~37	2.4~3.6	0.98

Krynol 充油乳聚丁苯橡胶密度为 0.98g/cm³，有机酸含量 4.4%~5.6%，皂含量<0.1%，挥发分<0.5%，灰分<0.7%（表 2-32）。

表 2-32 Krynol 充油乳聚丁苯橡胶的性能

牌号	颜色	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	苯乙烯含量/%	充油量/份
1712	棕色	47~55	22.5~24.5	25.8
1721	淡棕色	51~59	39~41	28.8

⑤ 陶氏/BSL Olefinverund 公司的 Buna SB 乳聚丁苯橡胶。

Buna SB 非充油乳聚丁苯橡胶一般采用松香皂、松香皂/脂肪酸皂、脂肪酸皂为乳化剂，盐/酸为凝聚剂而制得（表 2-33）。

表 2-33 Buna SB 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	用途
1500	23.5	50	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
SE S1500S	23.5	51	轮胎、输送带等橡胶制品
1502	23.5	50	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
SE S1502S	23.5	51	轮胎、输送带等橡胶制品
1507	23.5	35	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明制品，要求加工性能好的黑色制品
1509	23.5	34	
1516	40	40	
1551	23.5	52	
1572	23.5	130	
1573	23.5	115	
SE S7554	43.5	110	交联橡胶，可增强橡胶的尺寸稳定性

Buna SB 充油乳聚丁苯橡胶中填充 37.5 份芳烃油（每 100 份橡胶）（表 2-34）。

表 2-34 Buna SB 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	苯乙烯 含量/%	用 途
SB1712-Schkopau(20KB PDF)	50	23.5	轮胎、工业制品
SE S-1712ES(21KB PDF)	50	23.5	轮胎、工业制品
SES-5820F(21KB PDF)	51	31.5	改善抗湿滑性,用于轿车轮胎胎面
SB1721-Schkopau(20KB PDF)	55	40.0	轮胎、挤出制品、橡胶制品
SE S-1721S(21KB PDF)	55	40.0	轮胎、挤出制品、橡胶制品

Buna SB 充炭黑乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，凝聚剂为硬脂酸（表 2-35）。

表 2-35 Buna SB 充炭黑乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	填充油		炭 黑		用 途
			种类	填充 量/份	种类	填充 量/份	
1605	62	脂肪酸皂			N550	50	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
1609	61	松香皂	高芳烃油	5	N110	40	
1618	70	松香皂/脂肪酸皂	环烷油	5	N550	50	
1619	72	松香皂/脂肪酸皂	高芳烃油	10	220	52	
1620	65	松香皂/脂肪酸皂			N330	50	

Buna SB 充油充炭黑乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，凝聚剂均为硬脂酸，乳化剂为松香皂/脂肪酸皂（表 2-36）。

Buna SB 高温乳聚丁苯橡胶（表 2-37）。

⑥ 日本合成橡胶公司的 JSR 乳聚丁苯橡胶

JSR 非充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量除 0202 为 46.0%，1013N 为 40.0% 外，其余均为 23.5%，凝聚剂为盐/酸（1013N 为明矾）（表 2-38）。

表 2-36 Buna SB 充油充炭黑乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	填充油		炭 黑		用 途
		种类	填充 量/份	种类	填充 量/份	
1805	58	环烷油	37.5	N330	75	轮胎、工业制品、鞋、彩色 胶布、其他黑色制品
1808	48	高芳烃油	50	N330	75	
1824	52	高芳烃油	62.5	N220	82.5	
1843	80	环烷油	15	N770	100	

表 2-37 Buna SB 高温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	苯乙 烯 含 量/%	乳 化 剂	用 途
SE S-1006(20KB PDF)	49	23.5	脂肪酸皂	彩色挤出制品、白胎侧、体育制 品、鞋底及鞋后跟
SE S-1009(20KB PDF)	110	23.5	脂肪酸皂	混合用交联胶。改善生胶的尺 寸稳定性,减少压出膨胀率和收 缩性
SE S-1011(20KB PDF)	54	23.5	松香皂	压敏带等
SE S-1013(20KB PDF)	45	43.0	脂肪酸皂	胶黏剂、罐密封剂

表 2-38 JSR 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳 化 剂	用 途
1500	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污 染黑色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明 制品,要求加工性能好的黑色制品
0202	45	松香皂/脂肪酸皂	鞋、海绵制品、机械制品、其他浅色制 品、非污染黑色制品
1503	52	松香皂	要求防水性好及防金属腐蚀的机械 制品
1013N	60	松香皂	高硬度制品、模压挤压制品、各种胶结 带用基础材料

JSR 充油乳聚丁苯橡胶乳化剂为松香皂/脂肪酸皂，凝聚剂为盐/酸，充油量为 37.5 份（每 100 份橡胶）（表 2-39）。

表 2-39 JSR 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	填充油种类	用途
1712	23.5	47	高芳烃油	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品
1714	23.5	52	高芳烃油	
0115	16.0	41	高芳烃油	
0120	35.0	51	高芳烃油	
1778	23.5	55	环烷油	轮胎底盘、鞋、胶布、胎侧等浅色/透明制品、非污染黑色制品
1778N	23.5	46	环烷油	

JSR 高苯乙烯橡胶凝聚剂均为盐/酸（表 2-40）。

表 2-40 JSR 高苯乙烯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	用途
0051	55	高硬度鞋底及鞋用海绵、瓷砖、硬橡皮、胶辊、低密度/高硬度的体育制品
0061	62	

JSR 充炭黑乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，凝聚剂为硬脂酸，填充 50 份 N330 炭黑（每 100 份橡胶）（表 2-41）。

表 2-41 JSR 充炭黑乳聚丁苯橡胶的性能与用途（充油量 14 份以下）

牌号	乳化剂	填充油		用途
		种类	填充量/份	
CH50	松香皂/脂肪酸皂	环烷油	9	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
CH51	松香皂	高芳烃油	9	

JSR 充油充炭黑乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，乳化剂为松香皂/脂肪酸皂，凝聚剂为硬脂酸（表 2-42）。

⑦ 日本瑞翁公司的 Nipol 乳聚丁苯橡胶。

表 2-42 JSR 充油充炭黑乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	填充油		炭 黑		用 途
	种类	填充量/份	种类	填充量/份	
CH55	高芳烃油	50	N330	76	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
CH57	环烷油	50	N330	76	
CH52	环烷油	30	N330	100	

Nipol 非充油乳聚丁苯橡胶凝聚剂为盐/酸，苯乙烯含量除 9550 为 46.0% 外其余均为 23.5% (表 2-43)。

表 2-43 Nipol 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	用 途
1500	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、挤出成型制品、其他炭黑配合黑色工业制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	轮胎、白胎侧、鞋、胶布、体育用品、其他浅色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	海绵制品、鞋、工业制品、胶布、浅色/透明制品
9550	45	松香皂/脂肪酸皂	鞋、海绵制品、机械制品、其他浅色制品

Nipol 充油乳聚丁苯橡胶乳化剂为松香皂/脂肪酸皂，凝聚剂为盐/酸 (表 2-44)。

表 2-44 Nipol 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	填 充 油		用 途
			种类	填充量 /份	
1712	23.5	49	高芳烃油	37.5	轮胎胎面、胶带、胶管、挤出成型品、其他黑色机械制品
1721	40.0	55	高芳烃油	37.5	轮胎胎侧、底盘、各种体育用品及浅色橡胶制品
1778J	23.5	42	环烷油	37.5	高苯乙烯含量，牵引性能好，适合于高性能轮胎
9526	35.0	38	高芳烃油	50.0	牵引性能好，适合于高性能轮胎
9529	45.0	42	高芳烃油	50.0	

Nipol 高温乳聚丁苯橡胶密度均为 0.94g/cm^3 (表 2-45)。

表 2-45 Nipol 高温乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量 /%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	用 途
1006	23.5	50	用于聚苯乙烯改性、胶黏剂、浅色制品、鞋底、地板材料、胶辊及运动用品
1009	23.5		用于鞋、胶布、电缆绝缘、挤出或模制成成品、运动用品、表层收缩改良剂等
2001	48.0	60	研磨材料胶黏剂、特殊胶黏剂

Nipol 高苯乙烯乳聚丁苯橡胶 (表 2-46)。

表 2-46 Nipol 高苯乙烯乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量 /%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	密度 /(g/cm^3)	用 途
2057S	60.0	52	0.98	与天然橡胶、丁苯橡胶等大量配合,用于鞋底、地板材料等硬质橡胶制品及海绵制品等
2057SS	65.0	58	0.99	
2007J	85.0		1.05	

⑧ 日本住友化学公司的 Sumitomo SBR 乳聚丁苯橡胶 (表 2-47), 苯乙烯含量均为 23.5%, 凝聚剂为盐/酸, 其中 1712 填充了 37.5 份的高芳烃油 (每 100 份橡胶)。

表 2-47 Sumitomo SBR 乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	乳化剂	用 途
1500	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明制品,要求加工性能好的黑色制品
1712	55	松香皂/脂肪酸皂	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品

⑨ 韩国锦湖石油化学公司的 Kosyn 乳聚丁苯橡胶。

Kosyn 乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，凝聚剂均为盐/酸 (表 2-48)。

表 2-48 Kosyn 乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	填充油		用途
			种类	充油量 /份	
1500S	52	松香皂	高芳烃油	37.5	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂			
1712	55	松香皂/脂肪酸皂	环烷油	37.5	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品
1778K	46	松香皂/脂肪酸皂			

Kosyn 高苯乙烯橡胶以 SBR1502 为基础橡胶 (表 2-49)。

表 2-49 Kosyn 高苯乙烯橡胶的性能

牌 号	每 100 份 SBR 含高苯乙烯份数	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)
KHS68	230	64
KHS58	115	60
KHS48	64	60

⑩ 韩国现代石油化学公司的 Seetec 乳聚丁苯橡胶 (表 2-50)，苯乙烯含量为 23.5%，挥发分 0.2%，灰分 0.3%，凝聚剂为盐/酸。

表 2-50 Seetec 乳聚丁苯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	有机酸含 量/%	乳 化 剂	外观	充油量 (芳烃油)/份
SBR1500H	52	6.5	松香皂	淡黄褐色	37.5
SBR1712	48	5.2	松香皂/脂肪酸皂	深棕色	

⑪ 意大利 Polimeri Europe S. r. l 公司的 Europrene Sirel 乳聚丁苯橡胶 (表 2-51~表 2-53)。

表 2-51 Europrene Sirel 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	凝聚剂	用 途
1500	52	松香皂	盐/酸	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1509	34	松香皂/脂肪酸皂	骨胶酸	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品

注：苯乙烯含量均为 23.5%。

表 2-52 Europrene Sirel 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	凝聚剂	填充油		用 途
					种类	充油量 /份	
1707	23.5	55	松香皂	盐/酸	环烷油	37.5	轮胎、胎面、胶带、胶管、其他工业制品
1712	23.5	55	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	高芳烃油	37.5	
1712/C	23.5	50	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	高芳烃油	37.5	
1712/EP	23.5	45	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	高芳烃油	37.5	
1714	23.5	52	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	高芳烃油	50	
1721	40.0	55	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	高芳烃油	37.5	
1778	23.5	55	脂肪酸皂	盐/酸	环烷油	37.5	
5520	23.5	40	松香皂/脂肪酸皂	骨胶酸	环烷油	37.5	
M402/C	36	51	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	高芳烃油	37.5	

表 2-53 Europrene Sirel 充油、充炭黑乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	填充油		炭 黑		用 途
			种类	填充量 /份	种类	填充量 /份	
1605	62	脂肪酸皂			N550	50	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
1606	56	松香皂	高芳烃油	10	N330	52	
1805	58	松香皂/脂肪酸皂	环烷油	37.5	N330	75	
1808	48	松香皂/脂肪酸皂	高芳烃油	50	N330	75	
5543		松香皂/脂肪酸皂	高芳烃油	52.5	N339	110	

⑫ 波兰 Firma Chemiczna Dwory S. A. 公司的 KER 乳聚丁苯橡胶。

KER 非充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5% (表 2-54)。

表 2-54 KER 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳化剂	凝聚剂	用 途
1500	52	松香皂	盐/酸	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	GA	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明制品,要求加工性能好的黑色制品

KER 充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，乳化剂为松香皂/脂肪酸皂，凝聚剂为盐/酸 (表 2-55)。

KER 高苯乙烯橡胶 SBR1502 为基础橡胶 (表 2-56)。

⑬ 巴西 Petroflex/Coperbo 公司的 Petroflex 乳聚丁苯橡胶。

Petroflex 非充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，凝聚剂为盐/酸 (2-57)。

表 2-55 KER 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	填充油		用途
		种类	充油量 /份	
1712	55	高芳烃油	50.0	轮胎胎面、胶布、胶管、其他黑色机械制品 轮胎底盘、鞋、胶布、胎侧等浅色/透明制品、非污染黑色制品
JSR1714	52	高芳烃油	50.0	
1778	55	环烷油	37.5	

表 2-56 KER 高苯乙烯橡胶的性能

牌号	每 100 份 SBR 含高苯乙烯份数	门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	凝聚剂
1901	100		骨胶
1902	100	45	明矾或骨胶
1904	150	50	明矾或骨胶

表 2-57 Petroflex 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	乳化剂	用途
1500	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品 白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	
1570	117	松香皂/脂肪酸皂	
1551	52	松香皂/脂肪酸皂	

Petroflex 充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，乳化剂为松香皂/脂肪酸皂（表 2-58）。

表 2-58 Petroflex 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	凝聚剂	填充油		用途
			种类	填充量 /份	
1712	55	盐/酸	高芳烃油	37.5	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
1712LM	35	硬脂酸	高芳烃油	37.5	
JSR1714	52	盐/酸	高芳烃油	50	轮胎、工业制品、鞋、彩色胶布、其他黑色制品
1714-46	46	硬脂酸	高芳烃油	37.5	
1778	55	硬脂酸	环烷油	37.5	

⑭ 南非 Dow Karbochem 公司的 Afpol 乳聚丁苯橡胶。

Afpol 非充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，凝聚剂为盐/酸（表 2-59）。

表 2-59 Afpol 非充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳 化 剂	用 途
1500	52	松香皂	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	52	松香皂/脂肪酸皂	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品、非污染黑色制品
1507	35	松香皂/脂肪酸皂	海绵制品、工业制品、胶布、浅色/透明制品,要求加工性能好的黑色制品
1517-241	95	松香皂/脂肪酸皂	

Afpol 充油乳聚丁苯橡胶苯乙烯含量为 23.5%，乳化剂为松香皂/脂肪酸皂，凝聚剂为盐/酸（表 2-60）。

表 2-60 Afpol 充油乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	填 充 油		用 途
		种类	充油量/份	
1712	55	高芳烃油	50.0	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品 轮胎底盘、鞋、胶布、胎侧等浅色/透明制品、非污染黑色制品
JSR1714	52	高芳烃油	50.0	
1778	55	环烷油	37.5	

Afpol 高苯乙烯橡胶凝聚剂均为盐/酸（表 2-61）。

表 2-61 Afpol 高苯乙烯橡胶的性能

牌号	SBR 基础胶	每 100 份 SBR 含高苯乙烯份数	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)
537	1507	26	40
539	1778	32	57
541	1507	38	42
552	1507	80	46

⑮ 俄罗斯 Voronezh 合成橡胶公司的 SKS-30 乳聚丁苯橡胶（表 2-62），苯乙烯含量均为 22%~25%。

表 2-62 SKS-30 乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	填充油 (高芳烃油) /份	抗氧剂 含量/%	用 途
ARKM-15(SBR1705)	45~54	14.5~17.0	0.15~0.35 ^①	轮胎、鞋、电缆
ARKPN(SBR1502)	48~58		1.0~2.0 ^②	轮胎、橡胶制品、鞋及电缆

① 抗氧剂 VS-1。

② 抗氧剂 VS-30A。

⑯ 印度合成化学品公司的 Synaprene 乳聚丁苯橡胶 (表 2-63), 其中 1712 和 1752 填充了 37.5 份高芳烃油。

表 2-63 Synaprene 乳聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乳 化 剂	凝 聚 剂	用 途
1500	23.5	52	松香皂	盐/酸	轮胎胎面、输送带、胶管、其他黑色制品
1502	23.5	52	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	白胎侧、鞋、胶布、其他浅色制品
1513	40	36	松香皂/脂肪酸皂	明矾	
1552	18	52	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	
1712	23.5	55	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	轮胎胎面、胶带、胶管、其他黑色机械制品
1752	37.5	50	松香皂/脂肪酸皂	盐/酸	

2.1.4.2 溶液聚合丁苯橡胶 (简称溶聚丁苯橡胶)

(1) 国内品种与性能

① 燕山石化股份有限公司的燕山牌溶聚丁苯橡胶 (表 2-64)。

表 2-64 燕山牌溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	300%定伸 应力/MPa	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	挥发分 /%	灰分 /%
Y833A	50~60	10~20	20~25	≥450	≤0.5	≤0.2
Y833B	40~50	10~13	20~25	≥450	≤0.6	≤0.1
Y833E	65~75	12	20~24	≥450	≤0.4	≤0.2
Y833AX	50~60	10~12	20	≥450	≤0.5	≤0.1
Y833BX	40~50	10~12	22~26	≥550	≤0.5	≤0.1

② 茂名石化乙烯公司的南海牌溶聚丁苯橡胶（表 2-65）。

表 2-65 南海牌溶聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	外观	充油量 /份	微观结构 类型	用途
F1204	56	白色块状	0	星型无规	轮胎、鞋
F1205 ^①	48	白色块状	0	线型嵌段	鞋
F1206	33	白色块状	0	星型无规	橡胶制品
F410 ^②	47	白色块状	0	线型嵌段	橡胶制品、鞋
F375	46	黄色块状	37.5	星型无规	橡胶制品
F376	47	黄色块状	50	星型无规	轮胎
F377	50	黄色块状	37.5	星型无规	轮胎

① 为 SiCl_4 偶联的嵌段共聚物，其他为 SnCl_4 偶联的无规共聚物；

② 除 F410 牌号外，苯乙烯含量均为 25%。

(2) 国外品种与性能

① 美国固特异轮胎和橡胶公司的 Solflex 溶聚丁苯橡胶（表 2-66）。

表 2-66 Solflex 溶聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	苯乙烯 含量/%	乙烯基 含量/%	密度 /g · cm ⁻³	特点及用途
1216	85	12	46	0.93	抗干、湿滑性好，耐磨性好，低滚动阻力。主要用于轮胎胎面
1250 ^①	45	18	38	0.95	主要用于轮胎胎面
1810	70	18	10	0.93	低滚动阻力，高耐磨性，主要用于轮胎胎面
1810X ^②	53	18	10	0.95	主要用于轮胎胎面及需要高分子量的产品
2515	53	25	15	0.93	牵引及耐磨性好，主要用于轮胎胎面
2515X ^②	53	25	15	0.95	主要用于轮胎胎面及需要高分子量的产品
2552	53	25	50	0.93	牵引性能好，用于高性能轮胎
2552X ^②	53	25	50	0.95	主要用于轮胎胎面及需要高分子量的产品
3310	53	33	10	0.93	滞后性、牵引性及耐磨性好，
3310S	80	33	10	0.93	锡偶联改性，用于高性能轮胎

① 充油量为 20 份；

② 充油量为 37.5 份。

② 美国费尔斯通合成橡胶与胶乳公司 (Firestone Synthetic Rubber Latex Co.) 的 Duradene 和 Stereon 溶聚丁苯橡胶 (表 2-67 和表 2-68)。

表 2-67 Duradene 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	苯乙烯 含量/%	乙烯基 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	填充油		密度 /g·cm ⁻³
				种类	充油量/份	
210	25	10	48			1
715	24	47	58			1
706	24	10	55			1
707	24	10	45			1
708	25	10	90	环烷油	15	1
709	35	10	55			1
711	18	10	70			1
715	24	47	58			1
738	20	58	74			0.93
739	20	60	92			0.93
740	17	42	75			1
741	5.0	28	60			0.93
750	18	10	45	芳烃油	38	1
751	25	10	45	芳烃油	38	1
752	30	18	42	环烷油	38	1
753	33	10	75	芳烃油	20	1
756	34	30	57	芳烃油	38	1
757	20	60	68	芳烃油	38	1
758	25	10	45	环烷油	38	1
762	40	36	50	芳烃油	38	1
763	40.5	38.5	140	芳烃油	37.5	0.96
SR 8455	25	25		芳烃油	37.5	0.95
SR 8426	34	49		芳烃油	37.5	0.96

注：706、707、708、709、711、752 用于机械制品；750、751、753 用于轮胎胎侧和胎面。

表 2-68 Stereon 嵌段溶聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量/%	密度 /g · cm ⁻³	熔体流动速率 /g · 10min ⁻¹	用途
721A	10.25	0.92		用作聚苯乙烯、ABS 和工程塑料的抗冲击改性剂
730A	30	0.94		
840A	44.5	0.96	11.5	用作 HIPS 和聚烯烃的抗冲击改性剂,也可用于热熔和压敏胶黏剂的基础聚合物
841A	44.5	0.96	11.5	
842A	44.5	0.96	11.5	
881	79	1.01	8	是一种食品包装用模压树脂,也可医用
900	75	1.01	10.0	用于改性结晶聚苯乙烯

③ 美国陶氏化学公司 (Dow Chemical Co.) 的溶聚丁苯橡胶 (表 2-69)。

表 2-69 美国陶氏化学公司溶聚丁苯橡胶

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	苯乙烯含量/%	乙烯基含量/%	备注	特性及用途
SE SLR-4601 (18KBPDF)	45	21.0	63.0	锡偶联, 化学改性	良好的抗湿滑性,用于胎面、全天候轮胎、高品质橡胶制品
SE SLR-4400 (17KBPDF)	56	26.0	35.0	锡偶联	充炭黑,低滚动阻力,用于胎面、鞋底、工业制品
SE SLR-4610 ^① (18KBPDF)	45	25.0	63.0	锡偶联	用于胎面、全天候轮胎
SE SLR-6610 ^② (18KBPDF)	40	45.0	46.0	锡偶联	用于高性能轮胎
SE SLR-6410 ^② (18KBPDF)	65	40.0	24.0	锡偶联	用于高性能轮胎

①充油 37.5 份; ②充油 50.0 份。

④ 日本旭化成公司 (Asahi Kasei Co.) 的 Tufdene 与 Asaprene 溶聚丁苯橡胶 (表 2-70), 其中 1530、1534、2330、2530、3330、3335 填充了 37.5 份的高芳烃油, 4350 填充了 50 份高芳烃油。

表 2-70 Tufdene 和 Asaprene 溶聚丁苯橡胶的性能与用途

牌号	苯乙烯含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特点及用途
Tufdene			优异的耐磨性、回弹性、轮胎花纹沟抗龟裂性和低温性能。用于轮胎、胶管、胶带、鞋及其他工业制品
100	18	45	
2000R	25	45	具拉伸强度、耐磨性、回弹性及流动性的良好平衡。用于轮胎、胶管、胶带、鞋及其他工业制品
2003	25	33	混炼胶收缩变形小,流动性好,尤其适于制鞋
2100R	25	78	高拉伸强度,低压缩永久变形,高填充性。用于轮胎、胶管、胶带、鞋及其他工业制品
1530	18	37	优异的耐磨性、回弹性、轮胎花纹沟抗龟裂性和低温性能。用于轮胎、胶管、胶带、鞋及其他工业制品
1534	17	45	优异的耐磨性、回弹性、轮胎花纹沟抗龟裂性和低温性能。用于轮胎、胶管、胶带、鞋及其他工业制品
2330	25	55	低滚动阻力与抗湿滑性的最佳平衡,中乙烯基含量,适合于高性能轮胎
2530	25	40	流动性好,具低滚动阻力与抗湿滑性的最佳平衡,中乙烯基含量,适合于高性能轮胎
3330	31	65	具低滚动阻力与抗湿滑性的最佳平衡,中乙烯基含量,适合于高性能轮胎
3335	36	55	非常优异的抗干、湿路面滑性,中乙烯基含量,适合于高性能轮胎
4350	39	43	非常优异的抗干、湿路面滑性,中乙烯基含量,适合于高性能轮胎
Asaprene			优异的抗湿滑性,低滚动阻力,拉伸强度高,适合浅色制品
1204	25	56	
1205	25	47	混炼胶收缩变形极小,流动性好,尤其适于浅色制品及制鞋
1206	25	35	混炼胶收缩变形极小,流动性好,尤其适于浅色制品
303	46	45	混炼胶收缩变形极小,高硬度,尤其适于浅色制品及制鞋

续表

牌号	苯乙烯含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特点及用途
6500	65	60 ^①	高硬度,透明性好,适合于浅色制品 色泽好,低凝胶含量,用于高抗冲聚苯乙烯改性
670A	40	0.035 ^②	
2000A	25	0.048 ^②	

① ML 5+4, 100℃。

② 溶液黏度 (5%甲苯溶液中, 25℃), 单位为 Pa·s。

⑤ 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 的 JSR 溶聚丁苯橡胶 (表 2-71 和表 2-72)。

表 2-71 JSR 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	苯乙烯含量/%	顺式-1,4含量/%	乙烯基含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³
SL552	24	22	39	55	0.94
SL556	24	22	39	32	0.94
SL574	15	15	57	64	0.92

表 2-72 JSR Dynaron 氯化丁苯橡胶的性能与用途

牌号	密度 /g·cm ⁻³	熔体流动速率 (230℃, 21.2N) /g·10min ⁻¹	硬度 (JIS-A)	拉伸强度 /MPa	用途
1320P	0.89	3.5	39	4.2	聚烯烃改性材料 聚烯烃改性材料
1910P	0.92	5.3	57	1.2	
H4800N ^①	0.89	3.1	81	39	透明软质薄膜、软管、医疗器具、食品容器、文具、日用品
H4900N ^①	0.89	2.9	94	74	
H4100 ^①	0.89	2.8	98	118	

① 聚丙烯/氯化丁苯橡胶。

⑥ 日本瑞翁公司 (Nippon Zeon Co., Ltd.) 的 Nipol 溶聚丁苯橡胶 (表 2-73)。

表 2-73 Nipol 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	苯乙烯 含量/%	顺式-1,4 含量/%	乙烯基 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	密度 /g·cm ⁻³
NS218	20	36	10	45	0.93
NS112	15	22	30	45	0.92
NS116	20	10	63	45	0.94
NS210	20	20	35	56	0.94
NS312S	40	36	10		0.97

⑦ 法国拜耳弹性体公司 (Bayer Elastomers) 的 Buna 溶聚丁苯橡胶 (表 2-74)。

表 2-74 Buna 溶聚丁苯橡胶的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	乙烯基 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	高芳烃油 填充量/份	密度 /g·cm ⁻³
BL6578	25	10	47		0.93
BL6245	30	10			0.94
BL6533	40	10			0.94
SL18-1	18	10	45	37.5	0.95
SL25-1	25	10	45	37.5	0.95
VSL2525-0	25	25	50		0.94
VSL4020-1	20	40	50	37.5	0.94
VSL4515-1	15	45	50	37.5	0.94
VSL4820-1 HM	20	48	65	37.5	0.94
VSL5025-0	25	50	50		0.94
VSL5025-1	25	50	50		0.94
VSL5025-1 HM	25	50	65	37.5	0.94
VSL5525-1	25	55	50	37.5	0.94
BL8497	10	10		37.5	1

⑧ 巴西 Petroflex Industria e Comercio S. A. 公司的 Coperflex 溶聚丁苯橡胶 (表 2-75), 其中 4518A 和 4525A 填充了 37.5 份高芳烃油。

⑨ 西班牙 Repsol Quimica S. A. 公司的 Calprene 溶聚丁苯橡胶 (表 2-76), 其苯乙烯含量均为 25%, 密度均为 0.93g/cm³。

表 2-75 Coperflex 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	苯乙烯含量 /%	乙烯基含量 /%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g · cm ⁻³
2561	25	65	52	0.98
531	5	30	52	0.98
2532	25	33	52	0.98
4518A	18	9	45	0.93
4525	25	9	45	0.93
4525A	25	9	45	0.93
B184525	25	9	45	0.93
B304548		0	45	0.98

表 2-76 Calprene 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	顺式-1,4 含量/%	乙烯基含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)
1204	27	30	55
1205	38	10	47
1206	27	30	33

⑩ 意大利 Polimer Europe S. r. I 公司的 Europrene Sol 溶聚丁苯橡胶 (表 2-77)。

表 2-77 Europrene Sol 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	苯乙烯含量 /%	顺式-1,4 含量 /%	乙烯基含量 /%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
1204	25	30	32	56
1205	25	38	10	47
1216-B183	10	36	10	

⑪ 韩国锦湖石化公司的 Kosyn 溶聚丁苯橡胶 (表 2-78)。

表 2-78 Kosyn 溶聚丁苯橡胶的性能

牌 号	苯乙烯含量/%	乙烯基含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)
SOL 5001	25	31	34
SOL 5520	24	39	55
SOL 5740	15	57	65
SOL 5990	5	80	65

⑫ 南非 Karbochem, Div. of Sentrachem 公司的 Afsol 溶聚丁苯橡胶 (表 2-79), 除 705 牌号外, 其余均填充了 37.5 份高芳烃油。

表 2-79 Afsol 溶聚丁苯橡胶的性能

牌号	苯乙烯含量 /%	顺式-1,4 含量 /%	乙烯基含量 /%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
705	25	40	10	45
751	25	35	10	45
760	23.5	34	10	50
771	30	19	43	50
772	30		58	50
775	30	24	53	50
776	25	21	52	50

⑬ 俄罗斯沃龙涅什合成橡胶厂 (Voronezhskiyntezkachuk) 的溶聚丁苯橡胶 (表 2-80)。

表 2-80 溶聚丁苯橡胶的性能

牌 号	苯乙烯含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)
DSSK 18	18	48
DSSK 65	62.5	75
DSSK 65	62.5	90

2.1.5 丁苯橡胶的应用

丁苯橡胶是一种耗量最大的通用合成橡胶, 应用广泛, 除要求耐油、耐热、耐特种介质等特殊性能外的一般场合均可使用。

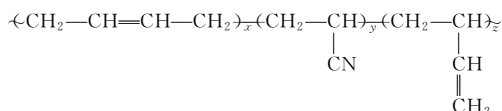
丁苯橡胶主要应用于轮胎工业。在轮胎工业中, 丁苯橡胶在轿车胎、小型拖拉机胎及摩托车胎中应用比例较大, 而在载重胎及子午胎中的应用比例则较小。

丁苯橡胶在无特殊要求的胶带、胶管中及一些工业制品中也获得了广泛的应用。例如, 用于运输带的覆盖胶、输水胶管、胶鞋大底、胶辊、防水橡胶制品、胶布制品等。

2.2 丁腈橡胶

2.2.1 概述

丁腈橡胶的结构：



丁腈橡胶在七大合成橡胶品种中产量居第七位。世界总的丁腈橡胶生产能力已超过 50 万吨，约占合成橡胶生产总量的 4% 左右。丁腈橡胶的总量虽然不算很大，但其产品牌号却很繁杂，总计超过 300 多个。各种牌号反映着丁腈橡胶不同的生产方法，不同结合丙烯腈含量以及不同的门尼黏度和不同的外观等特性。按结合丙烯腈含量的高低，可将丁腈橡胶分为五个类型：极高丙烯腈含量（丙烯腈为 42%~51%），高丙烯腈含量（丙烯腈为 36%~41%），中高丙烯腈含量（丙烯腈为 31%~35%）中丙烯腈含量（丙烯腈为 25%~35%）和低丙烯腈含量（丙烯腈为 18%~24%）。丁腈橡胶的门尼黏度变化幅度也很大，高者可达 100 以上，低者为 25。一般按门尼黏度来区分可将丁腈橡胶大致分为高、中、低三个等级。门尼黏度超过 80 的称为高门尼黏度，低于 45 的称为低门尼黏度，60 左右的称为中门尼黏度。此外，还有特殊外形的如液体丁腈胶，粉末丁腈胶；不同化学结构的丁腈胶如羧基丁腈胶，预交联丁腈胶和聚合稳定型丁腈胶（共聚物中含有结合型的防老剂）等品种。丁腈橡胶的生产方法以聚合过程的温度分类可分为高温聚合和低温聚合两种。高温聚合采用 40℃，低温聚合采用 5~10℃；高温聚合产品称热聚丁腈橡胶，低温聚合产品称冷聚丁腈橡胶。

2.2.2 丁腈橡胶的物理、化学性质

2.2.2.1 通用丁腈橡胶

通用型丁腈橡胶包括热聚丁腈橡胶、冷聚丁腈橡胶及软丁腈橡胶。热聚丁腈橡胶是丁腈橡胶生产的最早方法，具有较高的物理力

学性能。但其加工性能比较差。生胶的德弗可塑度一般在 1500~3000 之间。热聚丁腈橡胶可塑性获得较难，吃粉也较慢。

冷聚丁腈橡胶的加工性能比热聚的要好；加工动力消耗要低，吃粉较快；压出、压延胶片光滑，而且尺寸较稳定；在溶液中其溶解性能也比较好。实际上冷聚丁腈橡胶的门尼黏度也并不低。冷聚丁腈橡胶的物理性能和热聚的相当或稍优。

软丁腈橡胶的可塑度在 1000 左右，可以不用机械塑炼，加工性能大为改善。其缺点是物理力学性能稍差。

(1) 物理力学性能 丁腈橡胶系无规结构的丁腈共聚物，在拉伸状态下不会结晶，因此纯丁腈橡胶硫化胶的物理力学性能与丁苯橡胶一样，远远低于天然橡胶。经过补强（即加入补强填料，如炭黑、酚醛树脂）的丁腈硫化胶，其拉伸强度可以达到天然胶的水平，一般可在 24.50MPa 以上。有关丁腈橡胶的物理力学性能与其化学组成的关系示于图 2-2 中。由图 2-2 可以看出，随着 ACN 含量的增大，丁腈橡胶极性增大，大分子链的柔性下降，分子间作用力增大，大分子链上双键减少，不饱和度下降，所以带来了一系列性能的变化，见表 2-81。

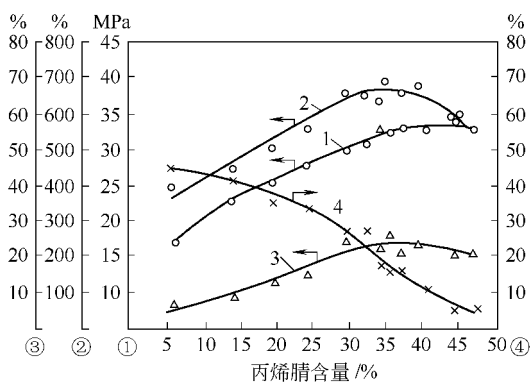


图 2-2 丁腈橡胶中丙烯腈含量与其性能的关系
① 拉伸强度；② 伸长率；③ 永久变形；④ 弹性

表 2-81 说明了丙烯腈含量对丁腈橡胶性能的影响。图 2-3 进一步表明了丙烯腈含量的变化对硬度、弹性、压缩永久变形和脆性

表 2-81 丙烯腈含量对丁腈橡胶弹性的影响^①

丙烯腈含量/%	19	28	34	39	49
丁腈硫化胶的弹性/%	40	34	24	12	7

① 硫化配方：丁腈橡胶 100；二甲苯缩甲醛树脂 5.0；硬脂酸 2.0；氧化锌 5.0；高耐磨炉黑 40.0；硫 1.5；促进剂 AX 0.8。

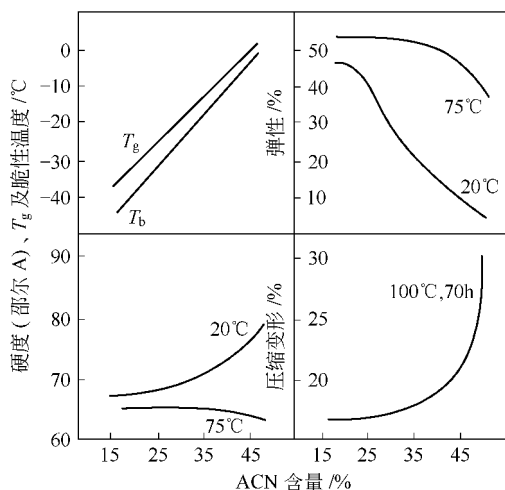


图 2-3 丙烯腈含量对丁腈橡胶的压缩永久变形、脆性温度、弹性和硬度的影响

温度的影响程度。由图看出，ACN 含量在 35%~40% 左右时对压缩永久变形性、75°C 下的弹性、硬度都是一个临界点。如果耐油性满足要求，应尽量使用 ACN 含量低于 40% 的。

丁腈橡胶的弹性不如天然橡胶和丁苯橡胶。丁腈橡胶的弹性与温度有着密切的关系，温度升高，弹性增加，增加的倾向大于天然橡胶。因此，丁腈橡胶对于制造耐油性较高的减振制品是很适用的。丁腈橡胶的弹性随结合丙烯腈的变化而改变的情况由表 2-82 也可看出。此外，门尼值高的丁腈橡胶有较高的弹性。

丁腈橡胶的耐撕裂性能不如天然橡胶。不过随着温度的升高 (0~100°C)，丁腈橡胶的耐撕裂强度下降速度却小于天然橡胶，而且高温抗撕裂性质相当好。

表 2-82 ACN 含量对性能影响

ACN 含量	耐热性	耐臭氧老化	溶解度参数	玻璃化温度	耐油性	气密性	抗静电性	绝缘性	强度
高 ↑ 低	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↑

ACN 含量	耐磨性	密度	耐压缩永久变形性	常温硬度	弹性	低温柔性	自粘性	加工生热量	包辊性
高 ↑ 低	↑	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↑	↓

丁腈橡胶的定伸应力和硬度可在很宽范围内改变，它们对结合丙烯腈含量的依赖性较小。而定伸强度受聚合度的影响较大，高聚合度的丁腈胶有高的交联密度，因而有较高的定伸强度。

丁腈橡胶的低温性能与结合丙烯腈含量的关系极大。表 2-83 列出了结合不同丙烯腈含量的增塑的丁腈硫化胶的低温性能。随着结合丙烯腈含量的减少，丁腈橡胶的低温屈挠性能得到改善。

表 2-83 增塑丁腈硫化胶的二级转变温度和玻璃化温度与丙烯腈含量的关系

结合丙烯腈/%	二级转变温度/°C	玻璃化温度/°C	结合丙烯腈/%	二级转变温度/°C	玻璃化温度/°C
0	—	-80	30.2	-41	-38
20.1	-56	-55	32.8	-37	-33
22.4	-52	-49.5	36.6	-34	-26.5
26.2	-50	-47	39.0	-26	-23
28.2	-46	-46	52.0	-16	-16.5

含有补强填料的丁腈硫化胶的磨耗性能优于天然橡胶，而且磨耗性的改善随着活性填料的增加而增加。丁腈橡胶的磨耗量约比天然橡胶低 20%~30%，丁腈橡胶的磨耗性能也优于丁苯橡胶。提高丙烯腈含量，耐磨性能有所改善。

橡胶力学性能对比见表 2-84。

表 2-84 橡胶力学性能对比

品 种	拉伸强度/MPa		伸长率/%	
	未补强填充胶	补强填充胶	未补强填充胶	补强填充胶
丁腈橡胶	3~4.5	25~30	500~700	500~600
天然橡胶	20~30	25~34	700~800	550~650
丁苯橡胶	3~5	20~25	500~600	600~700
氯丁橡胶	25~30	22~30	800~1000	600~750
丁基橡胶	15~20	16~22	700~850	650~750
聚硫橡胶	0.7~1.0	4~8	400~500	250~450

(2) 耐油性和耐溶剂性 在普通橡胶中, 丁腈橡胶的耐油性最好: 丁腈橡胶耐石油基油类、苯等非极性溶剂的能力远优于天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等非极性橡胶, 也优于极性的氯丁橡胶。但丁腈橡胶的耐极性油和极性溶剂的能力却不好, 如耐乙醇能力就不如非极性橡胶。

据美国汽车工程师学会 (SAE) 对橡胶材料的分类 (J200/ASTM D2000), 将各种橡胶按耐油性和耐热性分为不同的等级, 见图 2-4, 图上横坐标表示浸 ASTM No. 3 油的膨胀百分率, 分为 A、B...K 各等级, 等级越高越耐油。纵坐标表示耐热等级, 从 A 到 K, 等级越高越耐热, 丁腈橡胶耐热性不高, 仅达 B 级, 但耐油性高, 达到了 J 级。这是因为丁腈橡胶极性大, 与非极性油类不互溶, 也不发生化学反应。

几种弹性体的耐油性及使用温度下限见图 2-5。由图可见, 丁腈橡胶具有较好的耐油性, 使用下限温度比氟橡胶及均聚氯醇橡胶好。

另外, 丁腈橡胶本身的 ACN 含量增大则耐油性明显提高, 见图 2-6。所以在要求耐油性高的场合, 应选用高 ACN 的丁腈橡胶。

由于石油基油品由天然原料炼制, 其油品的组分受原油的产地和炼制方法影响, 所以同样是 10 号机油, 不同产地的其组分就可能不同。组分变化自然影响到极性, 对橡胶的作用也会因此而不。为了统一标准, ASTM 制定了五种标准油, 其中两种是燃油, 用苯胺点控制其极性。苯胺点的含意是等体积的油与苯胺互溶的最

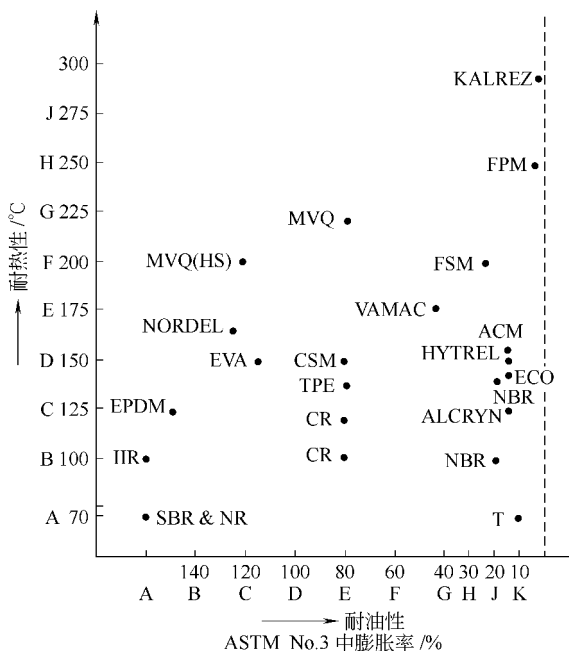


图 2-4 橡胶密封材料的耐热性和耐油性

注：1. 在 ASTM No. 3 油中试验温度：

A	B	C	D~J
70°C	100°C	125°C	150~275°C

2. SAE J20/ASTM D2000 分类中只包括已硫化的弹性体。在此，为了比较也列出了 Hytrel Alcryn 和其他一些热塑性弹性体；
3. 耐热及耐油性与每个品种中的牌号及配方还有很大关系；
4. KALREZ 全氟醚弹性体，VAMAC 乙烯-丙烯酸甲酯共聚物，ALCRYN 热塑性弹性体，NORDEL 三元乙丙橡胶，FSM 硅氟橡胶，HYTREL 聚酯型热塑性弹性体

低温度。若某油品的苯胺点低，说明在较低的温度下即可以互溶，该油的极性较高；反之，油的极性则小。

标准油	ASTM No. 1	ASTM No. 2	ASTM No. 3	燃油 A	燃油 B
苯胺点/°C	124	97	70	45	0

(3) 耐老化性能 不加防老剂的丁腈橡胶的耐老化性能很差，

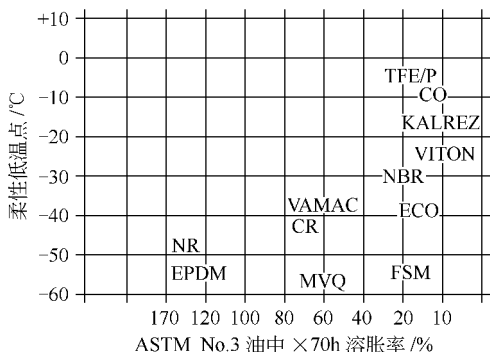


图 2-5 几种弹性体的使用温度下限及耐油性

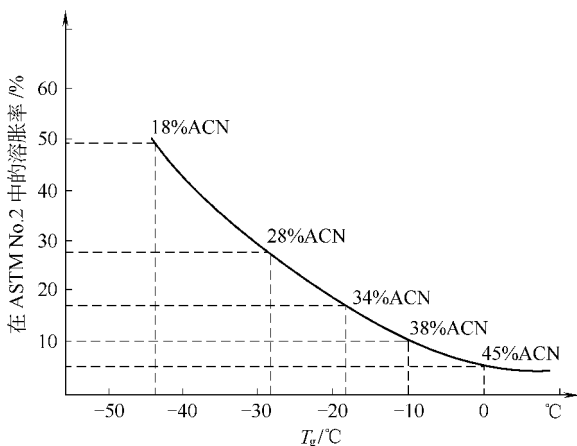


图 2-6 ACN 含量与丁腈橡胶在 ASTM No. 2 中溶胀与 T_g 的关系

而加有防老剂的丁腈硫化胶的老化性能和耐热性能要优于天然橡胶。丁腈橡胶和天然橡胶的耐氧试验结果如图 2-7 所示。由图可见，天然橡胶在经热氧老化后拉伸强度有大幅度下降，而丁腈橡胶实际上降低很小。

丁腈橡胶的耐热性能与其耐老化性能一样，在 100°C 下老化 10000h，其伸长率仍可大于 100%。丁腈橡胶制品可在 130°C 下短期使用，在绝氧情况下（如在油中）使用温度可以再高些。因此，

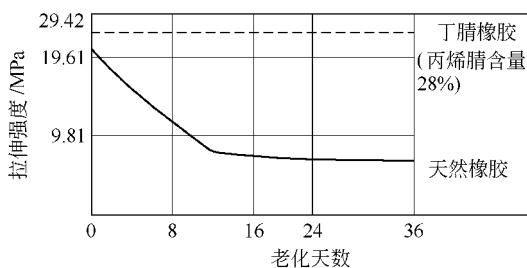


图 2-7 老化后的拉伸强度

(温度, 60°C, 氧压 2.13MPa, 用 45% 的补强炭黑混炼)

丁腈橡胶的耐热性比天然橡胶、丁苯橡胶都好, 甚至超过氯丁橡胶。

丁腈橡胶的耐气候性和耐臭氧性能与天然橡胶处于一个等级, 但略低于天然橡胶。在丁腈橡胶中加入聚氯乙烯能够提高它的耐气候性和耐臭氧能力。

丁腈橡胶在核辐射下也会受到破坏, 使硬度增加, 伸长率下降。但丁腈橡胶受辐照的影响小于其他合成橡胶, 结合丙烯腈含量在 33%~38% 的丁腈橡胶具有良好的耐辐照性能。高丙烯腈含量的丁腈橡胶 (结合丙烯腈在 48%~55%) 经过核辐照后拉伸强度可增加 140%, 因为低丙烯腈含量的丁腈橡胶在辐照作用下会发生降解, 而高丙烯腈含量的丁腈橡胶在核辐照下会进行交联反应之故。

(4) 低温性能 在通用橡胶中丁腈橡胶的低温性能较差 (见表 2-85)。

表 2-85 通用橡胶脆性温度比较

胶 种	脆性温度/°C	胶 种	脆性温度/°C
天然橡胶	-50~70	氯丁橡胶	-55~-35
聚异戊二烯橡胶	-70~-50	丁基橡胶	-55~-30
丁苯橡胶	-60~-30	乙丙橡胶	-60~-40
顺丁橡胶	-73	丁腈橡胶	-20~-10

其低温性能和丙烯腈的含量有关, 丙烯腈含量增加, 玻璃化温度提高 (见表 2-86)。

表 2-86 丙烯腈含量和玻璃化温度的关系

丙烯腈含量/%	玻璃化温度/℃	丙烯腈含量/%	玻璃化温度/℃
18	-45	40	-22
26	-26		

丁腈橡胶经过适当的配合后，可降低玻璃化温度，从而改善低温性能。

(5) 耐热性能 丁腈橡胶的耐热性比天然橡胶、丁苯橡胶要优。选择适宜的配方，丁腈橡胶制品可在 120℃ 连续使用；在热油中能耐到 150℃；在 191℃ 油中浸泡 70h 仍有屈挠性能。

(6) 耐臭氧性能 丁腈橡胶的耐臭氧性能不好，一般均加耐臭氧剂使之改善，但制品在使用中接触油类易将耐臭氧剂抽出，而失去耐臭氧作用。与聚氯乙烯并用效果显著。

(7) 耐水性能 丁腈橡胶的耐水性比较好，丙烯腈的含量愈高耐水性愈佳。

(8) 电绝缘性能 丁腈橡胶因有极性，故电绝缘性能不好，属于半导体橡胶，不宜用作绝缘材料。

(9) 透气性能 丁腈橡胶的气密性优于天然橡胶和丁苯橡胶，但不及聚硫橡胶，约与丁基橡胶相当。各种橡胶的气密性能示于表 2-87 中。丁腈橡胶的气密性能随着结合丙烯腈的增加而显著改善。经实验证明，当 ACN 含量为 39% 时，其气密性与丁基橡胶相当。

表 2-87 各种硫化橡胶的相对透气性（天然橡胶=100）

品 种	氧气	氮气	氢气	CO ₂	空气	甲烷	氦气
丁腈橡胶 Perbunan N 3810	17	7	32	23	17	11	38
丁苯橡胶 Buna Hüls 152	73	60	18	72	65	73	76
氯丁橡胶 Perbunan C 210	17	24	27	35	30	11	—
丁基橡胶 Polysar Butyl 301	6	11	15	14	13	—	—
聚硫橡胶	1	1	3	2	2	—	—
氯磺化 Hypalan20	—	16	—	35	17	—	—
聚乙烯	—	15	—	21	17	—	—
硅橡胶 Silopren RS	—	1100	—	710	1000	—	—

综上所述，丙烯腈含量对丁腈橡胶性能的影响较大。通用型丁腈橡胶丙烯腈含量在 15%~50% 之间，若丙烯腈含量增加到 60% 以上，则变硬，与皮革类似而不再具有橡胶的性能。

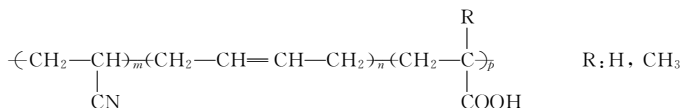
丙烯腈含量对丁腈橡胶性能的影响见表 2-88。

表 2-88 丙烯腈含量对丁腈橡胶性能的影响

丙烯腈含量增加	丙烯腈含量降低
耐油性提高 拉伸强度、定伸强度及硬度提高 耐磨性提高 耐水性增加，透气性减小 与极性聚合物的亲和力增加 在极性溶剂中的溶解度增加	耐低温性能提高，随温度变化硬度变化小 弹性增加 与软化剂、增塑剂相溶性增加 在非极性溶剂中的溶解度提高

2.2.2.2 特种丁腈橡胶

(1) 羧基丁腈橡胶 分子结构为：



共聚物主链中约 100~200 个碳原子含一个羧基。

其基本特性如下：

- ① 硫化速度比丁腈橡胶快，易焦烧；
- ② 纯胶配合显示高的拉伸强度；
- ③ 硫化胶的耐热性、耐磨耗性好；
- ④ 与酚醛树脂相容性好；
- ⑤ 黏性好。

一般丁腈橡胶与羧基丁腈橡胶性能对比见表 2-89。

主要用于胶管、密封件、垫圈、油封、各种模型制品和黏合剂等。

(2) 丁腈橡胶-聚氯乙烯共混胶 其基本特性为：

- ① 耐臭氧和耐气候老化性能比通常丁腈橡胶显著提高；
- ② 比通常丁腈橡胶提高了耐燃性；

表 2-89 一般丁腈橡胶与羧基丁腈橡胶的性能对比

项 目	一般丁腈橡胶	羧基丁腈橡胶
100%定伸应力/MPa	3.1~3.3	8.4~8.7
300%定伸应力/MPa	14.9~15.2	23~25.5
拉伸强度/MPa	19.7~21	25.5~26.5
扯断伸长率/%	440~465	310~380
撕裂强度/kN·m ⁻¹	39~45	51~55.9
硬度(JIS A)	70	80
压缩永久变形(100℃×70h)/%	15~17	39~45
Pico 磨耗指数(SBR1500 为 100)	51~54	111~124
耐热老化(120℃×70h) 伸长率变化率/%	-44~-34	-50~-48
冲击脆性温度/℃	-29~-24	-33

③ 耐磨耗性、耐油性、耐化学药品等性能比通常丁腈橡胶有所改善；

④ 提高了压出、压延工艺性能；

⑤ 可任意着色制作艳色制品；

⑥ 低温特性、弹性降低，压缩变形增大；

⑦ 比通常的聚氯乙烯改善了低温特性、耐油性、伸长率等。

性能参数见表 2-90 和表 2-91。

表 2-90 原料橡胶的性能

项 目	聚氯乙烯(30%~35%)	聚氯乙烯(15%)
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	30~43	30~38
门尼焦烧(ML 1, 125℃) <i>t</i> ₅ /min	17~21	17~22
相对密度	1.06~1.15	1.01~1.05

表 2-91 配合橡胶的性能

项 目	聚氯乙烯(30%~35%)	聚氯乙烯(15%)
100%定伸应力/MPa	1.96~4.2	1.6~1.96
200%定伸应力/MPa	7.8~10.9	6.2~7.8
拉伸强度/MPa	14.7~16.9	14.7~16.9
扯断伸长率/%	480~650	580~650
硬度(JIS A)	58~70	58~60
压缩永久变形(100℃×70h)/%	32~45	26~36
脆性温度/℃	-51~-25	-51~-30
耐臭氧老化(500×10 ⁻⁶ , 40℃, 20%伸长)	50h 无变化	A-2~A-4(50h)

主要用于电线电缆护套，油管和燃油管外层胶，皮辊和皮圈，汽车模压零件，微孔海绵，发泡绝热层，安全靴和防护涂层等。

(3) 粉末丁腈橡胶 基本特性为：

- ① 橡胶的混炼不使用大型机械，因此节省能量；
- ② 橡胶混炼自动化连续化，节约人力；
- ③ 粉末橡胶制造成本高；
- ④ 由于加入无机填料，因而限制了使用范围。

性能参数见表 2-92 和表 2-93。

表 2-92 原料橡胶的性能

项 目	粉末橡胶	块状橡胶	项 目	粉末橡胶	块状橡胶
配炼时间/min	10	28	100%定伸应力/MPa	1.47	1.57
硫化速度/min	2.5	2.8	拉伸强度/MPa	9.41	9.31
门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	66.5	53.5	扯断伸长率/%	700	540
			硬度(邵尔 A)	69	67

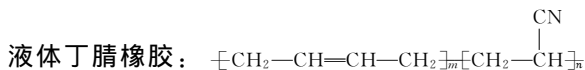
表 2-93 我国粉末丁腈橡胶的技术性能

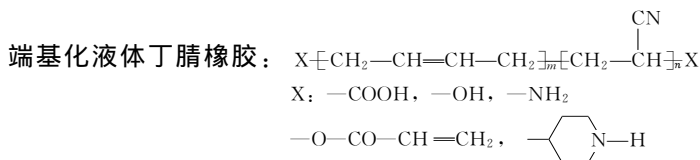
牌 号	丙烯腈含量/%	类型	防老剂	挥发分/%	粒径(一级品)/mm	粒径(优级品)/mm
PNBR 4001	37~40	非交联型	微污染	<1	≤1.25	≤0.45
PNBR 4002	37~40	交联型	微污染	<1	≤1.25	≤0.45
PNBR 4501	43~45	交联型	微污染	<1	≤1.25	≤0.45
PNBR 2601	23~26	交联型	微污染	<1	≤1.25	≤0.45

主要用于与树脂掺混，可作聚氯乙烯的增塑剂，与聚氯乙烯掺用作鞋底，适于作电缆护套、垫圈、纺织品工业和胶黏剂等。

(4) 液体丁腈橡胶 液体丁腈橡胶是采用一般的乳液自由基聚合而得。除羧基末端化外，随着遥爪聚合的发展，末端基还有端羟基、端巯基、端氨基等多种遥爪型液体丁腈橡胶。

液体丁腈橡胶的分子结构为：





基本特性为:

- ① 在室温下为黏稠液体, 因而可以油漆、浸渗、注射等;
- ② 由于有两末端官能团, 可以进行扩链交联反应;
- ③ 由于含有丙烯腈, 与其他极性聚合物相容性好。

性能参数见表 2-94。

表 2-94 原料橡胶的性能

项 目	非 遥 爪	遥 爪
末端基官能团	无	有
微观结构	反式-1,4,60~64	反式-1,4,60~64
黏度/Pa·s	40~350	0.9~600
相对密度	0.907~0.960	0.944~0.962
(丁二烯单元)/%	顺式-1,4,20~24 1,2-结构,12~20	顺式-1,4,20~24 1,2-结构,12~20
丙烯腈含量/%	0~27	0~27
官能团数		1.85~2.01
羧基浓度/%		1.90~2.41

液体丁腈橡胶主要用作胶黏剂, 配制各种导电胶、导热胶、水轮机叶片涂层、增塑剂等, 并可与防老剂丁接枝共聚成高分子防老剂, 不易为溶剂等抽出, 既改善了防老性能又提高了耐油性。

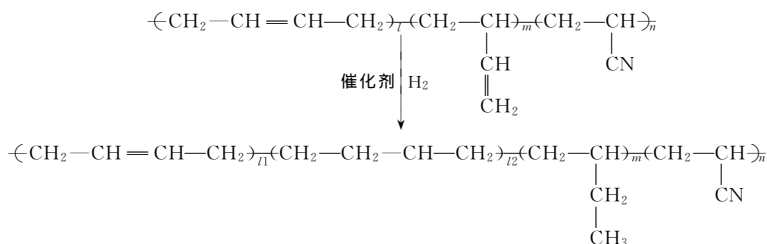
端羧基液体丁腈橡胶用于火箭固体推进剂的粘接剂, 此外还广泛用于粘接、密封、喷涂材料, 且作环氧树脂的增韧剂效果很好。

端巯基液体丁腈橡胶用作汽车阀盖, 电机填缝料、木制品的胶黏剂、煤气表零件的隔膜、压电陶瓷蜂鸣器元件胶黏剂, 耐高压耐高低温绝缘灌封材料以及浇注耐油橡胶制品等, 也可用来制取具有耐水性的改性环氧树脂。

端氨基液体丁腈橡胶主要用于环氧树脂、端羧基和端羟基聚丁二烯的改性, 也可单独用于胶黏剂、密封材料, 或与其他材料配合

制取浇注制品。还可作为高分子材料共混的增容剂。此外，还可作为新型聚氨酯弹性体的中间体，经扩链交联后能制成耐油性、弹性好的新型聚氨酯材料。

(5) 氢化丁腈橡胶 丁腈橡胶在催化剂作用下，经选择氢化制氢化丁腈橡胶的反应为：



基本特性为：

- ① 氢化丁腈橡胶虽经氢化饱和，但仍保持原丁腈橡胶的特性，具有拉伸结晶性，因而强度较高；
- ② 有良好的耐热和耐臭氧、耐气候老化性能以及耐化学酸碱性能；
- ③ 良好的耐溶胀性能（包括含腐蚀添加物的油类）；
- ④ 良好的力学性能，即使在温升条件下仍保持相当水平；
- ⑤ 在极有害的条件下，有显著的耐磨耗性能；
- ⑥ 硫化胶的拉伸强度比丁腈橡胶，氯丁橡胶更高，接近或高于羧基丁腈橡胶；
- ⑦ 优异的耐酸（硫化氢）环境和耐胶/油混合物性能，以及耐氧化燃料和耐润滑油性能；
- ⑧ 玻璃化温度 T_g 随氢化程度在 $-40 \sim -15^\circ\text{C}$ 之间，脆性温度 -50°C 。

性能参数见表 2-95 和表 2-96。

氢化丁腈橡胶不仅具有耐油和耐热性能，与其他橡胶相比，还具备更高的拉伸强度和耐磨性能，如图 2-8 所示。

另外，氢化丁腈橡胶的性能还取决于氢化度，换言之，取决于剩余的双键含量。如图 2-9 所示，氢化丁腈橡胶的性能随着不饱和度的增加，老化性能呈明显下降趋势。

表 2-95 不完全氢化的丁腈橡胶与标准丁腈橡胶性能对比

不完全氢化丁腈橡胶配方		
HSNBR(45% ACN, ML 1+4, 100°C, 80)	100.0	—
NBR(41% ACN, ML 1+4, 100°C, 75)	—	100.0
2-硫醇基甲基苯基咪唑锌盐	1.5	1.5
炭黑 N330	50.0	60.0
硫黄	0.5	1.5
促进剂 TMTD	1.5	—
促进剂 M	0.5	—
促进剂 TMTM	—	0.2
促进剂 TETD	1.0	—
促进剂 DM	—	1.5
增塑剂 DOP	—	5.0
性能		
ML(1+4, 100°C)	99	112
160°C 下硫化曲线 t_5 /min	3.1	2.5
t_{90} /min	20.0	13.4
硫化时间(160°C)/min	20.0	20.0
150°C 下二段硫化/h	4.0	—
标准丁腈橡胶配方		
取代二苯胺(Naugard 445)	1.5	1.5
硬脂酸	0.5	0.5
氧化锌	5.0	5.0
硬度(邵尔 A)	84	84
拉伸强度/MPa	28.3	29.1
200%定伸应力/MPa	19.5	22.7
扯断伸长率/%	310	270
酸气中 150°C × 168h 老化(H₂S 4.8%, CO₂ 20%, CH₄ 75.2%)		
拉伸强度变化率/%	-7	-84
扯断伸长率变化率/%	-55	-98
硬度变化(邵尔 A)	-7	-8
硬度液体中 150°C × 168h 老化(柴油 95%, H₂O 4%)		
拉伸强度变化率/%	-29	-87
扯断伸长率变化率/%	-55	-92
硬度变化(邵尔 A)	-9	-2

表 2-96 氢化丁腈橡胶的牌号和特性

牌 号	CAN 含量/%	门尼黏度 (ML1+4,100)	氢化度/%	特性及用途
Therban 1706	34	—	—	改善加工性能
Therban 1707	34	—	—	标准品级
Therban 1907	38	—	—	改善耐油性
Therban 2207	43	—	—	改善耐燃油性
Zetpol 1010	45	80	99	燃油管,隔膜
Zetpol 1020	45	75	87.5	燃油管,隔膜
Zetpol 2000	37	85	99.5	O形圈,密封件
Zetpol 2010	37	85	99	O形圈,密封件
Zetpol 2020	37	80	97.5	油封,胶管,胶辊
Tornac A3855	38	55	99.5	—
Tornac A3835	38	35	99.5	—
Tornac A4555	45	55	99.5	耐油,耐燃油
Tornac B3850	38	50	98	—
Tornac C3845	38	45	95	—
Tornac C3825	38	25	95	—
Tornac C4545	45	45	95	耐油,耐燃油

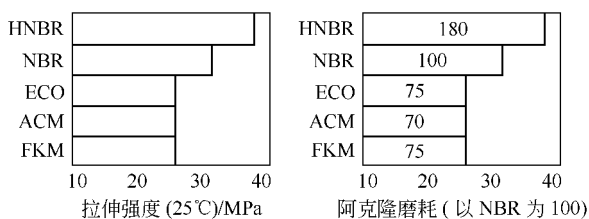


图 2-8 HNBR 与其他橡胶的性能比较

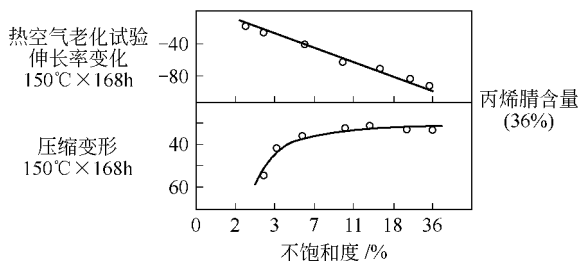


图 2-9 氢化丁腈橡胶的老化性能与不饱和度的关系

丙烯腈含量不同的氢化丁腈橡胶具有不同的玻璃化温度，普通丁腈橡胶的玻璃化温度范围大致为 $-50 \sim -15^{\circ}\text{C}$ ，丙烯腈含量越高，玻璃化温度越高，在氢化丁腈橡胶中，随着氢化度的提高，玻璃化温度范围变窄，大致为 $-45 \sim -15^{\circ}\text{C}$ 。如图 2-10 所示与同体积变化率的丁腈橡胶相比，氢化丁腈橡胶的脆性温度要低 5°C 。

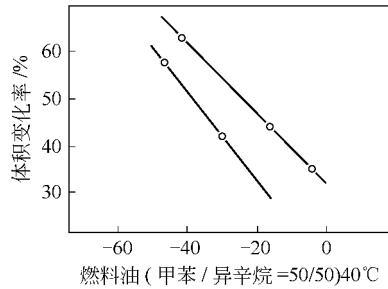


图 2-10 氢化丁腈橡胶与丁腈橡胶低温脆性的对比

氢化丁腈橡胶虽然含少量双键，但其氧化稳定性比丁腈橡胶要高得多。如果用硫黄硫化的氢化丁腈橡胶可以在 120°C 的条件下，连续使用 1000h 以上，而用过氧化物硫化的氢化丁腈则可以在 160°C 的温度条件下，连续使用 1000h 以上，这是普通丁腈橡胶所不能比拟的。

与普通丁腈橡胶相比，氢化丁腈橡胶还具备很好的耐劣质燃料油的性能，见图 2-11 所示。

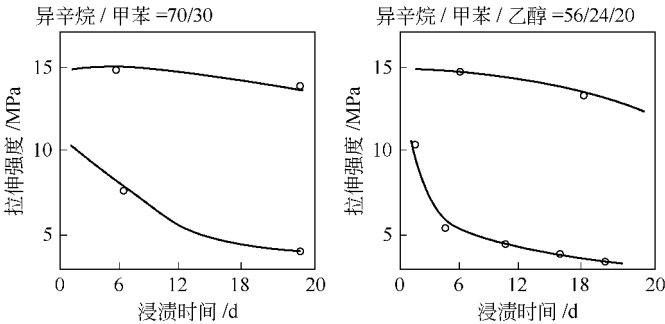


图 2-11 耐介质性能比较

当前普遍使用的丁腈橡胶因其价格低廉，物理力学性能优异，耐油性好，因而得到广泛的应用。但是丁腈橡胶分子链中含有碳-碳双键，所以它的耐氧化、耐热、耐气候、耐润滑油添加剂，耐劣

质燃料油及耐硫化物等酸性介质的性能都较差。据报道，随着聚合物中的丁二烯含量的增加，吸氧速度将会增大，由氧吸收量可以看出，几乎完全氢化了的 HNBR 氧化稳定性是 NBR 的 1000 倍。这说明双键的存在对 NBR 的氧化有相当的促进作用，因而影响它的使用性能。另外，在有硫化氢存在的环境中，双键会与硫化氢发生加成反应，产生交联，降低其物理性能，加之在高温下这种交联更加剧烈，最终会导致橡胶破坏。

氢化丁腈橡胶由于它的双键被氢化，成为高度饱和的橡胶，由于它具有优异的性能，将逐步取代丁腈橡胶而得到广泛的应用。

HNBR 的应用范围如下。

① 在汽车燃油系统部件中的应用。由于 HNBR 的耐劣化燃油和耐臭氧性能优异，其成本效益较氟橡胶高，加工性能也较好，因此被广泛应用于汽车燃油系统部件中。

② 在汽车传动带中的应用。汽车齿形同步带最初使用的是 NBR，由于 NBR 的动态性能和耐臭氧性能较差。因此产品寿命很短。后改用氯丁橡胶 (CR)，耐臭氧性能有所改善，但随着汽车的小型化，发动机周围温度升高，已不能满足要求。HNBR 比 CR 耐热温度高约 30°C ，除具有高强度、高耐磨、耐臭氧等特点外，更由于它的动态弹性随温度变化小，在较大温度范围内可保持动力的准确传递，是目前齿形同步带最理想的橡胶材料。日本、欧洲、美国的各大汽车公司几乎均采用 HNBR 齿形同步带，这种同步带几乎与发动机同寿命。

③ 在各种耐油橡胶件中的应用。由于 HNBR 优良的耐添加剂、耐劣化油性能以及在高温下仍具有高强度、高模量等特点，因此非常适于制作发动机、高压机械油循环系统的输油管等部件。

④ 在油田橡胶制品中的应用。由于 HNBR 具有耐热、耐硫化氢及各种减蚀剂、耐水蒸气和耐发泡等特点，因而在使用条件苛刻的油井环境中广泛应用。更由于它的高强度及与金属间良好的粘接性能，HNBR 可用来制作要求很高的防喷器、封隔器、超深井用潜油泵、电缆护套及定向采油用铰子电机等。

此外, HNBR 还可用来制作印刷胶辊、工业胶辊、各种 O 形圈、衬垫、膜片等。

2.2.3 丁腈橡胶的品种与性能

(1) 国内品种与性能

① 兰州石化公司的团结牌丁腈橡胶 (表 2-97)。

表 2-97 团结牌丁腈橡胶的性能与用途

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³	特 性 及 用 途
N21	40.5	82.5	1.00	油井部件、油箱衬里、燃油软管
N31	33.5	77.5	0.98	汽车部件、油封填料、O 形圈、胶管、鞋底
N41	29.0	77.5	0.97	胶管、填料、垫片、油封、隔膜、胶辊等耐低温件
DN003	50.0	77.5	1.02	胶管、印刷胶辊、填料、密封
DN401	18.0	77.5	0.94	低温柔性部件、飞机部件填料、垫片、油封、胶带
DN214	33.5	77.5	0.98	部分交联型, 挤出尺寸稳定性好。用于塑料改性、刹车片
DN631	33.5	50.0	0.98	拉伸性和耐磨性好, 用于汽车部件、鞋跟、胶黏剂, 与 PVC 共混制耐磨运输带

② 吉林化学工业股份有限公司的双力牌丁腈橡胶 (表 2-98), 门尼黏度 (ML 1+4, 100℃) 均为 50~60。

表 2-98 双力牌丁腈橡胶

牌号	丙烯腈含量/%	300%定伸应力 (50min)/MPa	拉伸强度 (50min)/MPa	扯断伸长率 (50min)/%
N230S	33.5~36.5	9.8~13.7	>20.1	>400
N240S	24.0~27.5	6.0~10.9	>18.7	>450

③ 中国台湾南帝公司的 Nancar 丁腈橡胶 (表 2-99)

(2) 国外品种与性能

① 日本瑞翁公司 (Nippon Zeon Co., Ltd.) 的 Nipol 和 Zetpol 丁腈橡胶 (表 2-100 和表 2-101)。

表 2-99 Nancar 丁腈橡胶的性能

牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
1031	41	63	1042	33	82
1041	41	82	1052	33	52
1051	41	68	1052M43	33	43
1051M50	41	52	1052M30	33	33
1032	33	63	1043	29	82
1053	29	52	3655	36	55
1053×26	26	52	3645	36	45
6004	19	63	3365	33	65
1072	27	48	3345	33	45
1082	33	50	2845	28	45
1203	33	60	1965	19	65
1203H70	41	75			

表 2-100 Nipol 丁腈橡胶的性能与用途

牌号	丙烯腈含量/%	密度 /g · cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用途
DN-002	53	1.03	50	汽车软管、工业软管、垫片、印刷辊等 要求耐油、耐溶剂的制品
DN-003	50	1.02	78	
N-31	33	0.98	78	
N-31AL	33	0.98	46	汽车部件、油封、O形圈、液压软管、燃油软管、隔膜、印刷辊、鞋、鞋后跟
N-32	33	0.98	46	
N-33	33	0.98	51	
DN-200	33	0.98	43	
DN-201	33	0.98	78	
DN-206	33	0.98	63	
DN-207	33	0.98	42	
DN-221	33	0.98	46	
DN-211H	33	0.98	78	
DN-212	33	0.98	78	
DN-214	33	0.98	80	
DN-219	33	0.98	27	汽车部件、油封、O形圈、液压软管、燃油软管、隔膜、印刷辊、鞋、鞋后跟
DN-223	31.5	0.98	35	
DN-224	22.5	0.98	30	
N-31F	33	0.98	82	
DN-218	33	0.98	50	

续表

牌号	丙烯腈含量/%	密度 /g·cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用途
N-31G	33	0.98		胶黏剂
N-30L		0.98		用作加工助剂、海绵制品专用增塑剂等
DN-202	31	0.98	63	软管、填料、垫片、油封、印刷辊、鞋、V带及其他耐油制品
DN-202H	31	0.98	78	
DN-203L	31	0.98	38	
N-41	29	0.97	78	耐油软管、填料、垫片、油封、隔膜、辊及其他耐低温工业制品 飞机、汽车、铁路用部件
N-41L	29	0.97	55	
DN-300	28	0.97	47	
DN-302	28	0.97	63	
DN-302H	28	0.97	78	
N-34	27	0.98	48	汽车部件、鞋后跟胶黏剂及其他工业部件
DN-402	22	0.98	55	挤出流动性优异
DN-401	18	0.98	78	要求低温屈挠性好的耐油橡胶部件、填料、垫片、油封、胶带等
DN-401L	18	0.98	65	
DN-1201	35	0.98	78	印刷辊、工业辊、隔膜及其他耐油制品
DN-1201L	35	0.98	46	
HF-01 ^①	41	1.00	78	PVC、ABS 改性剂
HF-21	33	0.98	78	
N-31G	33	0.98		胶黏剂

① 粉末丁腈橡胶。

表 2-101 Zetpol 氯化丁腈橡胶的性能与应用

牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	碘值 /(g/100g)	用途
1020	44	75	25	耐油性好,用于燃料软管、隔膜等
1010	44	80	10	
2020	36	80	28	硫黄或过氧化物硫化均可,用于胶带、工业橡胶制品
2020L	36	58	28	
2010	36	85	11	过氧化物硫化,压缩永久变形性能好,用于 O 形圈、密封制品
2010L	36	60	11	
2000	36	85	4	
2000L	36	65	4	

② 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 的 JSR 丁腈橡胶 (表 2-102)。

表 2-102 JSR 丁腈橡胶的性能与用途

牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	密度 /g·cm ⁻³	用途
M260S	15	62	0.93	胶辊、软管、密封件、胶带类,要求耐寒及高弹性的耐油制品,航空部件
N250S	20	63	0.94	
N640	25	50	0.99	填料、垫片、机械密封件、隔膜、燃料软管等,要求耐油、耐热的各种工业用品及汽车部件
N640H	25	70	0.99	
N251H	24	88	0.96	填料、垫片、O形圈、油封等
N240S	26	56	0.96	胶辊、软管、密封件、胶带类,要求耐寒及高弹性的耐油制品,航空部件
N241	29	56	0.96	
N241H	29	75	0.96	
N210S	30	58	0.97	板、片、薄膜,树脂混合用
N211SL	32	32	0.98	低硬度胶辊、各种高填充配合软管、增塑剂混料
N236H	32	72	0.97	填料、垫片、O形圈、油封、胶辊、软管、隔膜、纺织品、衬里、安全靴、胶黏剂、PVC等塑料混合用
N231H	34	75	0.98	
N231L	34	45	0.98	
N237	34	56	0.98	
N234L	33	34	0.98	
N237H	34	72	0.98	
N239SV	34	30	0.98	
N233	32	60	0.97	
N201	35	60	0.98	
N201S	35	60	0.98	
N202S	40	60	1.00	
N230SH	35	85	0.98	
N230SL	35	42	0.98	
N230SV	35	32	0.98	
N232S	35	56	0.98	
N232SH	35	77	0.98	
N235S	36	65	0.98	
N238H	35	77	0.98	各种工业制品
N530	35	51	0.98	填料、垫片、机械密封件、隔膜、燃料软管等,要求耐油、耐热的各种工业用品及汽车部件
N531	35	56	0.98	
N541	29	56	0.96	

续表

牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³	用途
N221H	41	75	1.00	填料、垫片、机械密封、隔膜、燃料软管、印刷胶辊、纺织品,要求耐油、耐溶剂制品
N224SH	37	70	0.98	
N223L	41	46	1.00	
N220S	41	56	1.00	
N220SH	41	80	1.00	
N222L	43	45	1.00	
N222SH	43	85	1.00	
N215SL	48	45	1.01	
N520	41	51	1.00	填料、垫片、机械密封件、隔膜、燃料软管等,要求耐油、耐热的各种工业用品及汽车部件

③ 美国固特异轮胎和橡胶公司 (Goodyear Tire & Rubber Co.) 的 Chemigum 丁腈橡胶 (表 2-103)。

表 2-103 Chemigum 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
N926	16	63	0.96
N19,45GRN	19	40	0.97
HR967	22	63	0.97
N917	22.8	63	0.97
N785B	27.7	50	0.99
HR765A	27.8	54	0.99
N715B	29.3	54	0.99
RCG6621(含交联剂)	29.8	64	0.99
N6BR	32	52	0.99
N7R	32	88	0.99
N8(含交联剂)	32	79	0.99
N8X(含交联剂)	32	38	0.99
N634H ^①	32.5	43	1
HR662 ^②	32.8	25	1
HR665 ^②	32.8	54	1
N624B	32.9	44	0.99

续表

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
M612B	33.4	25	0.99
N683B	33.4	30	1
N685B	33.4	50	1
N615B	33.4	54	0.99
N687B	33.4	70	1
N608	33.4	73	0.99
N628B	33.4	76	0.99
N689B	33.4	85	1
N300	40	56	1
N318B	40	75	1
N5R	40	87	1.01
N328B	41.5	73	1.01
P281(含交联剂) ^③	29	44	1.03
P609 ^③	33	85	1.04
P615 ^③	33	50	1.04
P83(含交联剂) ^③	33	45	1
NX775 ^④	26	45	1

①每 100 份橡胶含 50 份增塑剂 DOP；②添加抗氧化剂；③粉末丁腈橡胶；④羧基丁腈橡胶。

④ 美国尤尼洛伊尔化学公司 (Uniroyal Chemical Co., Inc.) 的 Paracril 丁腈橡胶 (表 2-104)。

表 2-104 Paracril 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
1880-LM	21.5	58	0.96
1880	21.5	72.5	0.96
4880	23.5	73	0.96
AJ	23.5	48	0.96
ALT	26	73	0.96
AJLT	27.5	40	0.97
BJ	29.5	50	0.97
B	29.5	85	0.97
3280B	31	35	0.98

续表

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³
BPLT	31	38	0.98
BJLT M-30	32.6	30	0.99
2813	32.6	35	0.99
BJLT M-40	32.6	40	0.99
BJLT M-50	32.6	50	0.99
BLT M-75	32.6	75	0.99
BLT M-80	32.6	80	0.99
BLT M-86	32.6	86	0.99
33.45XL	33	55	0.99
CLM	35.2	67.5	0.99
C	35.2	80	0.99
CJLT	39.7	50	1.01
CLT	39.7	65	1.01
P7065 ^①	33	55	1.25

① 粉末丁腈橡胶。

⑤ 美国 DSM 共聚物公司 (DSM Copolymer, Inc.) 的 Nysyn 和 Nysynblak 丁腈橡胶 (表 2-105)。

表 2-105 Nysyn 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³
30-5	30	47	0.97
30-8	30	67	0.97
33-3	33	30	0.98
33-4HM	33	44	0.98
33-5HM	33	52	0.98
33-5SR	33	46	0.98
33-8HM	33	70	0.98
35-5	35	48	0.98
35-8	35	73	0.98
40-5	41.5	48	1.00
DN1-7 ^①	30	75	1.06

① 粒状 NBR/PVC (50/50) 混合胶。

⑥ 美国拜耳公司 (Bayer Co.) 的 Therban 丁腈橡胶 (表 2-106)。

⑦ 意大利 Polimeri Europe S. r. l 公司的 Europrene 丁腈橡胶 (表 2-107)。

表 2-106 Therban 氢化丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	残余双键 含量/%	备 注
A3406	34	63	0.9	全氢化型
A3407	34	70	0.9	全氢化型
A3907	39	70	0.9	全氢化型
A4307	43	63	0.9	全氢化型
VPKA8832	43	100	0.9	全氢化型
VPKA8918	35.5	70	0.9	全氢化型
C3446	34	58	4	部分氢化型
C3467	34	68	5.5	部分氢化型
VPKA8829	36	87	2.0	部分氢化型
VPKA8833	43	95	5.5	部分氢化型
VPKA8837	34	55	18	部分氢化型
VPKA8848	36	66	2.0	部分氢化型
XN532C	43	60	5.5	部分氢化型
VPKA8796	34 ^①	22	5.5 ^①	丙烯酸增强型
XQ536	34 ^①	25	5.5 ^①	丙烯酸增强型
XTVPKA8889	33	77	3.5	羧基氢化丁腈橡胶

① 基础聚合物。

表 2-107 Europrene 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
N19.45GRN	19	45	0.96
N2830GRN	28	30	0.98
N28.45	28	45	0.97
N28.60	28	60	0.97
M28.60GRN	28	60	0.97
N2845GRN	28	45	0.97
N33.30	33	30	0.99
N33.30GRN	33	30	0.99
N33.45	33	45	0.99
N33.45GRN	33	45	0.99
N33.60	33	60	0.99
N33.80	33	80	0.99
N33.80GRN	33	80	0.99
N33R70	33	70	0.98
N45.60	45	60	1.01
N33.45/P ^①	33	45	0.99
N33.80/P ^①	33	80	0.99
N33R70/P ^①	33	75	0.99

① 粉末丁腈橡胶。

⑧ 俄罗斯 Krasnoyarsk 合成橡胶厂的 Krasnoyarsk SR Plant 丁腈橡胶 (表 2-108)。

表 2-108 Krasnoyarsk SR Plant 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	丙烯腈 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
SKN-18S	18.5	90	SKN26SM	28.5	57
SKN-18SM	18.5	57	BNK-33AN	33	60
SKN-26MP	28	57	SKN-33ASM	33	50
BNK-28A	28.5	90	SKN-40S	37.5	90
BNK-28AM	28.5	55	SKN-40SM	37.5	58
BNK-28AMN	28.5	55	BNK-40A	38	90
BNK-28AN	28.5	90	BNK-40AM	38	58
SKN-26AS	28.5	90	SKN-40ASM	38	58
SKN-26ASM	28.5	57	SKN40-AS	38	90
SKN-26S	28.5	90			

⑨ 德国拜耳公司 (Bayer AG) 的 Perbunan NT 丁腈橡胶 (表 2-109)。

表 2-109 Perbunan NT 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	丙烯腈 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
1845	18	45	1846VP	18	45
28125	28	125	3430	34	30
2845	28	45	3465	34	70
2865	28	70	3480	34	80
2895	28	95	3945	39	45
28125VP	28	125	3965	39	65
2845VP	28	45	3945VP	39	45
2865VP	28	70	3965VP	39	65
2895VP	28	95	NT/VC2870 ^①	19.1	73±10
3445VP	34	45	NT/VC3470 ^①	23.8	64±9
3465VP	34	70	NT/VC3470B ^①	23.8	64±9
2831	28.6	30	2831 VP	28.6	30
2846	28.6	45	2846 VP	28.6	43
3431	34.7	29	3431 VP	34.7	29
3446	34.7	45	4351VP	44	55

① NT/PVC (70/30) 胶乳混合物。

⑩ 法国拜耳聚合物公司 (Bayer Polymeres) 的 Krynac 丁腈橡胶 (表 2-110)。

表 2-110 Krynac 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g · cm ⁻³
2645F	26	45	0.96
28		65	0.98
33110F	33	110	0.98
3330F	33	30	0.98
3345F	33	45	0.98
3355F	33	57	0.98
3370F	33	70	0.98
4975F	48.5	75	1.01
E3338F ^①	22	30	0.99
KA8769 ^②	34	78	0.99
XL3025 ^②	29.5	70	0.98
XL35.20 ^②	34	90	0.99
X146 ^③	32.5	45	0.97
X160 ^③	32.5	58	0.97
X740 ^③	26.5	38	0.99
X750 ^③	27	47	0.99

①充油丁腈橡胶；②预交联丁腈橡胶；③羧基丁腈橡胶。

⑪ 加拿大拜耳橡胶公司 (Bayer Rubber Inc.) 的 Krynac 和 Perbunan 丁腈橡胶 (表 2-111 和表 2-112)。

表 2-111 Krynac 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g · cm ⁻³
2255C	22	57±5	0.96
2260C	22	57±5	0.96
2265C	22	64±7	0.96
2455C	24	54±5	0.96
2745C	26.7	45±5	0.97
2750C	26.7	48±4	0.97
3035C	30	35±5	0.97
3150	30.5	50±10	0.96
3335C	32.7	33±5	0.98

续表

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
3345C	32.7	46±5	0.98
3370C	32.7	69±5	0.96
4060C	39.8	61±5	0.99
4560C	45	62±5	0.99
4970C	48.9	71±6	1.00
E3340C ^①	22.7	39±7	0.97

① 充油丁腈橡胶。

表 2-112 Perbunan 快速硫化丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)
2835C	28	35±5
2845C	28	45±5
3435C	34	35±5
3445C	34	45±5
4165C	40.5	65±7

⑫ 韩国锦湖石油化学公司 (Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.) 的 Kosyn 丁腈橡胶和现代石油化学公司 (Hyundai Petrochemical Co., Ltd.) 的 Seetec 丁腈橡胶 (表 2-113)。

表 2-113 丁腈橡胶的性能

牌 号	生产厂家	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
KNB25LM	韩国锦湖石油化学公司	28	50	0.96
KNB35H		34	80	0.98
KNB35M		34	60	0.98
KNB35LM		34	50	0.98
KNB35L		34	41	0.98
KNB35LL		34	33	0.98
KNB0230		35	56	0.98
KNB0230L		35	42	0.98
KNB40H		41	80	1.00
KNB40M		41	60	1.00
KNB0220H		41	80	1.00

续表

牌 号	生产厂家	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³
B7150	韩国现代石油化学公司	29.3	54	0.97
B6340		31	43	1.00
B6120		33.4	25	0.98
B6150		33.4	54	0.98
B6850		33.4	50	0.98
B6840		33.4	41	0.98
B6240		34	41	0.99
B6280		34	77	0.98

⑬ 巴西 Petroflex Industria e Comercio S. A. 公司的 Petroflex 丁腈橡胶采用低温聚合, 橡胶在甲酮中的溶解度为 95.0% (表 2-114)。

表 2-114 Petroflex 丁腈橡胶的性能

牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
NBR3330	33	28	NBR2845	28	45
NBR3350	33	48	NBR2860	28	58
NBR3380	33	80	NBR2880	28	80
NBR3331 ^①	33	30	NBR3345	33	45
NBR3351 ^①	33	50	NBR3360	33	58
NBR3381 ^①	33	80			

① 粉末丁腈橡胶。

⑭ 巴西 Nitriflex S. A. Industria e Comercio 公司的 Nitriflex S 丁腈橡胶 (表 2-115)。

表 2-115 Nitriflex S 丁腈橡胶的性能

牌 号	丙烯腈含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³
N-726	28	58	0.87
NITRICLEAN-2858	28	58	0.97
N-7	33	90	0.98
N-8	33	80	0.98
N-608	33	80	0.98
N-612B	33	25	0.98
N-615B	33	48	0.98
N-685	33	55	0.98
Nitriclean 3385	33	85	0.98
3330	33	23	0.98
3347	33	47	0.98

⑮ 阿根廷 PASA S. A. 公司的 Arnipol 丁腈橡胶, 采用低温聚合, 丙烯腈含量为 33%, 密度为 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ (表 2-116)。

表 2-116 Arnipol 丁腈橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
BJJLT	26	BJLTSE	45
BJLT	46	BLT	77
BJLTM40	39	CJLT ^①	45
BJLTM50	50	CLT ^①	70

① 丙烯腈含量为 40%, 密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

⑯ 印度合成化学品公司 (Synthetics & Chemicals Ltd.) 的 Chemaprene 丁腈橡胶, 采用低温聚合, 密度为 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ (表 2-117)。

表 2-117 Chemaprene 丁腈橡胶的性能

牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌号	丙烯腈含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
N3309	33	50	N3809	38	50
N3311	33	80	N3811	38	80

2.2.4 丁腈橡胶的应用

丁腈橡胶的主要用途是作耐油、耐溶剂的橡胶制品。它广泛应用于汽车工业、航空工业和油井工业等方面, 用于制作油管、油箱、隔膜、垫圈、油衬、油过滤器, 油井的特殊制品如防喷装置、管道保护装置等。丁腈橡胶还可用来制作设备衬里、工业胶辊、印刷胶版、纺织胶圈、耐油胶布和胶鞋、海绵、手套、胶黏剂、改性剂以及耐热的胶件等。

2.3 丁基橡胶

2.3.1 概述

丁基橡胶分子链平均每个主链原子上有一个体积比主链基团还要大的侧甲基。橡胶态的甲基摩尔体积为 22.8cm^3 , 主链

$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ 、 $-\text{CH}_2-$ 基团摩尔体积分别为 4.75cm^3 、 16.45cm^3 ，所以

对丁基橡胶来讲，主链周围有密集的侧甲基。

丁基橡胶与三元乙丙橡胶（EPDM）的双键位置不同，丁基橡胶的双键在主链上，而 EP（D）M 的双键在侧基上，这对于稳定性的影响是不同的，在主链上影响较大。

纯的聚异丁烯是完全饱和的，难于交联，所以引入少量异戊二烯使之成为硫化点。一般的丁基橡胶中的异戊二烯数量为 $0.6\% \sim 3.3\%$ ，其典型含量为 $2.0\% \sim 2.5\%$ 。在这一含量下，丁基橡胶大分子链中每 $97.5 \sim 98\text{mol}$ 的异丁烯才有 $2 \sim 2.5$ 个异戊二烯。大约主链上平均有 100 个碳原子才有一个双键，而天然橡胶则是主链上每 4 个碳原子便有一个双键，所以丁基橡胶不饱和度是很低的。橡胶工业上也常称之为饱和橡胶，异戊二烯在丁基橡胶分子链中一般是单个存在的。分布是无规的，主要以反-1,4-聚合为主，有少量的 1,2-聚合或 3,4-聚合。

丁基橡胶基本上无支化，因为异戊二烯量很少。

丁基橡胶是可以结晶的自补强橡胶，其结晶参数如下：

结晶类型 斜方晶系

晶胞尺寸 $a=0.694\text{nm}$ $b=1.196\text{nm}$ $c=1.863\text{nm}$

c 是等同周期，在一个等同周期中有 8 个异丁烯单元，其主链呈螺旋结构，转 5 周，晶胞中有两条分子链。

结晶熔点 T_m 为 45°C ，无定形部分的 T_g 为 -65°C 。

丁基橡胶的结晶对低温不敏感，低温下不易结晶，高拉伸下才出现结晶，伸长率低于 150% 也未见结晶；若低于 -40°C 以下，再加上拉伸的条件，结晶则较快，未补强橡胶拉伸强度可达 $14 \sim 21\text{MPa}$ ，但为了进一步提高它的耐磨、抗撕裂等力学性能，往往还需要补强。

2.3.2 丁基橡胶的特点

2.3.2.1 通用丁基橡胶

(1) 物理性能

① 外观：黄白色黏弹性固体，有冷流性；

- ② 密度：0.92g/cm³；
 ③ 门尼黏度（ML 1+8，100℃）：45±5、65±5、75±5；
 ④ 灰分：0.3%~0.5%；
 ⑤ 挥发分：0.1%~0.3%；
 ⑥ 稳定剂含量：0.1%~0.25%。

丁基胶的物理力学性能见表 2-118 和表 2-119。

表 2-118 各种不饱和度丁基生胶的物理力学性能

不饱和度/%	0.6	1.1~1.5	1.6~2.0	2.1~2.5	2.6~3.3
拉伸强度/MPa	18.0	17.5	17.0	16.0	15.5
伸长率/% >	700	650	550	500	450
400%定伸应力/MPa	4.5~6.3	6.3~7.9	7.9~9.6	9.6~11.2	11.2~12.0

注：试验配方为丁基胶 100，易混槽黑 50，氧化锌 5，硬脂酸 3，硫黄 2，促进剂 DM 0.5，促进剂 TMTD 1。

硫化条件：153℃×40min。

表 2-119 丁基硫化胶的物理力学性能

	未填充胶料	填充胶料
胶料组分 ^①		
丁基橡胶	100.0	100.10
硫黄	2.0	2.0
秋兰姆类	1.3	0.65
促进剂 DM	0.65	1.3
氧化锌	5.0	5.0
硬脂酸	2.0	3.0
槽法炭黑	—	50.0
合计	111.95	161.95
硫化胶物理性能		
300%定伸应力/MPa	0.6~0.7	4~6
拉伸强度/MPa	18~23	19~23
永久变形/%	10~15	30~40
伸长率/%	850~950	650~850
撕裂强度/N·cm ⁻¹	80~100	700~850
硬度(TM-2)		
弹回率/% 20℃	8~11	8~11
100℃	—	34~40

续表

	未填充胶料	填充胶料
硫化胶物理性能		
脆性温度/°C	-55~-50	-48~-45
磨耗量(N=3KG, F=5kg)/cm ³ ·kW ⁻¹ ·h ⁻¹	—	300
耐寒系数(-35°C下)	—	0.35~0.45
耐热系数(100°C下)		
拉伸强度/MPa	—	0.50~0.60
伸长率/%	—	0.90~1.00
热老化系数(100°C×72h): 拉伸强度/MPa	—	0.70~0.80
伸长率/%	—	0.60~0.80
老化后永久变形/% 100°C×72h	—	85
130°C×24h	—	90~95
在蒸馏水中的体积膨胀率(100°C×72h)/%	—	0.52
抗裂口增长/10 ³ 次	—	600~900
屈挠生热(屈挠计 φP-2 型, 压缩 40%, 25min)/°C	—	80

① 此胶料组分适用于不饱和度为 0.6%~1.0%、1.2%~1.5%、1.6%~2.2%、2.5%~3.0% 的各种丁基橡胶。

丁基橡胶和乙丙橡胶一样属于非极性饱和碳链橡胶，因此它和乙丙橡胶相似，具有这类橡胶的共性，即具有优异的化学稳定性和高绝缘性，又因其本身的结构特征，所以导致了某些不同于乙丙橡胶的特性。

丁基橡胶具有优良的化学稳定性、耐水性及绝缘性，这些性能

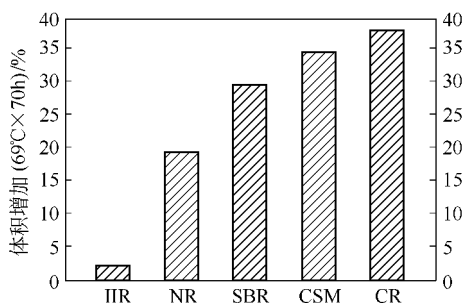


图 2-12 丁基橡胶与其他弹性体硫化胶在磷酸酯油中的体积膨胀率

若与乙丙橡胶相比均要稍逊一点，若与不饱和橡胶比则要好得多。它和乙丙橡胶一样也耐极性油，其低温性能也很好。丁基橡胶与其他弹性体硫化胶在磷酸酯油中的体积膨胀率见图 2-12。

(2) 弹性和阻尼性

在通用胶中丁基橡胶的弹性是最低的，室温下冲击弹性仅为 8%~11%。由图 2-13 可见，在 0℃ 以上丁基橡胶的冲击弹性低于其他橡胶。这主要是因为密集的侧甲基使得它的分子链旋转位垒增高的缘故。由表 2-120 简单分子中碳-碳之间 σ 键旋转位垒可见，与双键相邻的碳-碳间 σ 键旋转位垒低，且随 σ 键碳原子上甲基数量增加位垒增加。由此可以解释丁基橡胶弹性低。

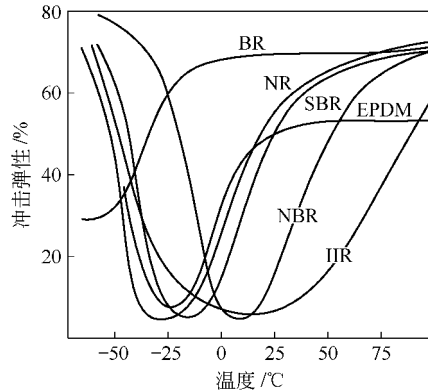


图 2-13 丁基橡胶与其他橡胶在不同温度下冲击弹性之对比

表 2-120 不同结构化合物中 σ 键旋转位垒

碳氢化合物结构	σ 键旋转位垒 /kg · mol ⁻¹	碳氢化合物结构	σ 键旋转位垒 /kg · mol ⁻¹
CH ₃ — CH = CH ₂	8.2	CH ₃ — CH(CH ₃) ₂	16.3
CH ₃ — CH ₂ — CH ₃	11.7	CH ₃ — C(CH ₃) ₃	18.4

丁基橡胶具有较好的阻尼性，即吸收振动性。图 2-14 是阻尼方面常用的几种橡胶的介电损耗角正切值与频率的关系。表 2-121 是几种橡胶在频率 10~1000Hz 范围内， $\tan\delta \geq 0.5$ 条件下的温度范围。由图 2-14 及表 2-121 可见，丁基橡胶是最好的阻尼材料，它的优点是在宽的温度范围和非常宽的频率范围内可以保持 $\tan\delta \geq 0.5$ 。例如在 25℃ 下，保持 $\tan\delta \geq 0.5$ 的丁基橡胶的频率范围可以超越六个数量级。

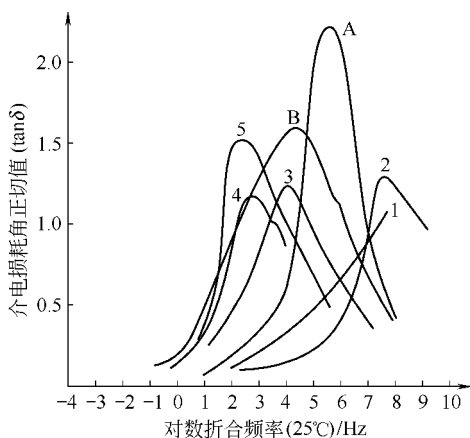


图 2-14 橡胶的介电损耗角正切峰值与频率的关系

1—氯丁橡胶；2—三元乙丙橡胶（ECD-330）；3—氯磺化聚乙烯橡胶；

4—氟橡胶（维通 A）；5—2-氯丁二烯丙烯腈的共聚物（ECD-324）

A—天然橡胶；B—丁基橡胶

表 2-121 橡胶的温度范围 ($\tan\delta \geq 0.5$, 频率 $10 \leq f \leq 1000\text{Hz}$)

聚 合 物	温度/°C		范围/°C
	始	终	
氯磺化聚乙烯橡胶(20)	-5	13	18
氟橡胶(维通 A)	4	25	21
2-氯丁二烯丙烯腈的共聚物	4	25	21
天然橡胶	-45	-23	22
丁苯橡胶	-33	-14	19
丁基橡胶	-47	18	65
聚氨酯	-34	2	36

(3) 气密性 在通用橡胶中，丁基橡胶有最好的气密性（见表 2-122）。即有很小的气体渗透率，各种橡胶在不同温度下对空气的渗透率见图 2-15。如果按整个聚合物排列，丁基橡胶的气密性是中等的。

2.3.2.2 卤化丁基橡胶

(1) 溴化丁基橡胶 溴化丁基橡胶按不饱和度与门尼黏度高低不同，分为表 2-123 所示的四个品种。

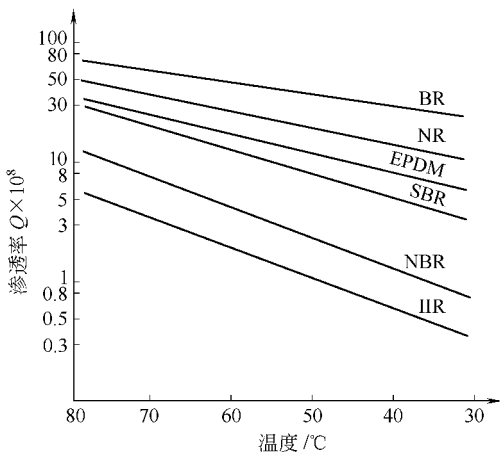


图 2-15 不同品种橡胶在不同温度下的空气渗透率

表 2-122 丁基橡胶内胎与天然橡胶内胎对空气气密性对比

内胎胶料	原始压力/MPa	压 降/MPa		
		1 周	2 周	1 个月
天然橡胶	0.193	0.028	0.056	0.114
丁基橡胶	0.193	0.003	0.007	0.014

表 2-123 溴化丁基橡胶的品种

品 种 ^①	不饱和度, 物质的量/%	门尼黏度 (ML 1+8, 100°C)	品 种 ^①	不饱和度, 物质的量/%	门尼黏度 (ML 1+8, 100°C)
溴化丁基-501	3.3~3.7	50~60	溴化丁基-503	1.9~2.2	70~80
溴化丁基-502	3.8~4.2	40~50	溴化丁基-504	3.8~4.2	—

① 此四个品种相当于国外溴化丁基橡胶 MD-501; MD-502; MD-503; MD-504。

溴化丁基橡胶由于导入了极性较强的溴原子，不仅能加快橡胶的硫化速度，而且也解决了黏性差的问题，因此，使用溴化丁基橡胶作中间层能使丁基橡胶与其他橡胶、金属、纤维之间有效地粘接，强度可达到 40N/cm，最高可达 100N/cm 以上。各种不同溴化丁基橡胶的粘接强度见表 2-124。

表 2-124 不同溴化丁基橡胶的粘接强度

溴化丁基橡胶种类	中间层厚度/mm	黏着对象	粘接强度/ $N \cdot m^{-1}$
N-溴代琥珀酰亚胺	1.27	丁基胶与天然胶、丁苯胶	110
二溴二甲基乙丙酰胺	1.27	丁基胶与天然胶、丁苯胶	110
活性炭吸附溴	1.27	丁基胶与天然胶	41
空白	—	丁基胶与天然胶	3

(2) 氯化丁基橡胶 氯化丁基橡胶由于所用丁基橡胶不同, 按其门尼黏度分为以下四个品种 (见表 2-125)。

表 2-125 氯化丁基橡胶品种

品 种 ^①	门尼黏度(ML 1+8, 100℃)	品 种 ^①	门尼黏度(ML 1+8, 100℃)
氯化丁基 10-65	41~50	氯化丁基 10-67	61~70
氯化丁基 10-66	51~60	氯化丁基 10-68	71~80

① 这四个品种相当于国外的 Enjay Butyl HT-10-65、HT-10-66、HT-10-67、HT-10-68。

氯化丁基橡胶除具有丁基橡胶所具有的非常好的耐老化性、电绝缘性、耐臭氧性、耐磨性、耐酸碱性、耐压缩永久变形性、耐屈挠性和不透气性等特性外, 还解决了丁基橡胶存在的硫化速度慢和粘接差的缺点, 能与天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶等进行共硫化, 且更进一步改善了丁基橡胶的耐热性和耐候性。所以, 氯化丁基橡胶的应用已超过了丁基橡胶。

干胶混炼法制得的氯化丁基橡胶 (采用活性炭作为氯载体), 因活性炭具有污染性, 只能用作深色橡胶制品。

氯化丁基橡胶与少量其他橡胶并用, 可改善其性能。例如, 与天然橡胶、丁苯橡胶并用可提高粘接性; 与氯丁橡胶并用可提高耐燃性; 与氯磺化聚乙烯橡胶并用可提高定伸强度及硬度, 减少压缩永久变形; 与丁腈橡胶并用可改善耐油性能; 与再生胶并用可降低成本, 同时强力和伸长率能获得改善。

氯化丁基橡胶采用硫黄硫化时, 交联在双键处; 采用氧化锌、胺类、酚醛树脂等硫化时, 发生氯被取代的交联反应。氯化丁基橡胶用的硫化体系和物理力学性能见表 2-126。

表 2-126 不同硫化体系氯化丁基橡胶的工艺及物理力学性能

硫化体系	硫化速度	防焦烧性	拉伸强度	定伸应力	伸长率	撕裂强度	压缩永久变形	屈挠性	耐热性	耐臭氧性
氯化锌 5 份	快	优	中	低	高	中	差	很好	很好	好
TMTD 1 份+氯化锌 5 份	快	很好	高	高	中	中	优	优	很好	好
TMTD 1 份+DM 2 份+氯化锌 5 份	中	好	高	低	中	高	好	好	优	好
硫黄 2 份+TMTD 1 份+DM 1 份+氯化锌 5 份	中	好	很高	中	中	高	差	差	很好	很好
甘醇二硫醇基乙酯 1.8 份+氯化锌 5 份	快	差	高	很高	中	中	优	优	很好	好
二乙烯三胺 2 份+氧化镁 5 份	很快	差	低	高	低	低	好	差	差	优
乙烯硫脲(NA-22)1 份+氧化镁 1 份+氯化锌 5 份	快	好	中	高	中	中	很好	好	好	好
二邻甲苯胍盐(PR)2 份+氯化锌 5 份	很快	差	中	高	低	低	优	很好	很好	很好
酚醛树脂 1 份+氯化锌 3 份	快	很好	中	很高	低	低	优	好	很好	优
酚醛树脂 1 份+硫黄 2 份+二乙基二硫代氨基甲酸碲 2 份+二硫代吗啡啉 1 份	快	好	高	高	高	高	好	好	好	好
二乙基二硫代氨基甲酸锌(EZ)1.5 份+氯化锌 5 份	快	好	高	高	中	中	优	好	好	好
靛脂(GMF)2 份+DM 4 份+氧化铅 2 份+氯化锌 5 份	中	很好	高	低	高	中	很好	很好	很好	好

注：配方为氯化丁基橡胶 10-66 100，高耐磨炉黑 50，硬脂酸 1，硫化体系品种和用量如表。

2.3.3 丁基橡胶的品种与性能

(1) 国内品种与性能 燕山石化公司的丁基橡胶门尼黏度 (ML 1+8, 125°C) 为 51 ± 5 , 挥发分 $\leq 0.3\%$, 灰分 $\leq 0.3\%$ (表 2-127)。

表 2-127 燕山石化公司丁基橡胶的性能

牌 号	300%定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
IIR 1675 ^①	7.1	18.0	600
IIR 1751	7.1~8.8	16.2	500

① 不饱和度为 1.7(mol)%。

(2) 国外品种与性能

① 美国埃克森美孚化学公司 (Exxon Mobile Chemicals) 的 Exxon Butyl、Exxon SB Butyl、Exxon Bromobutyl、Exxon SB Bromobutyl、Exxon Chlorobutyl 和 Exxon SB Chlorobutyl 丁基橡胶 (表 2-128~表 2-130)。

表 2-128 Exxon Butyl、Exxon SB Butyl 丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	挥发分 /%	牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	挥发分 /%
EB065	32 ± 3	≤ 0.3	EB268	51 ± 5	≤ 0.3
EB068	51 ± 5	≤ 0.3	EB269	57 ± 5	≤ 0.3
EB007	51 ± 5	≤ 1.0	EB365	32 ± 3	≤ 0.3
EB077	48 ± 5	≤ 0.7	ESB4266 ^①	39 ± 5	
EB165	32 ± 3	≤ 0.3			

① 异丁烯与异戊二烯共聚物, 含苯乙烯嵌段共聚物支化剂, 密度为 0.92g/cm^3 。

表 2-129 Exxon Bromobutyl、Exxon SB Bromobutyl
溴化丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	溴含量 /%	牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	溴含量 /%
BB2211	32	2.1	BB2244	46	2.1
BB2222	32	2.0	BB2255	46	2.0
BB2235	39	2.0	SB6222 ^①	32	2.4

① 异丁烯与异戊二烯溴化共聚物, 含苯乙烯嵌段共聚物支化剂。

表 2-130 Exxon Chlorobutyl、Exxon SB Chlorobutyl
氯化丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	氯含量 /%	牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	氯含量 /%
CB1066	38	1.26	SB5066 ^①	40	1.5
CB1068	50	1.26			

① 异丁烯与异戊二烯氯化共聚物，含苯乙烯嵌段共聚物支化剂。

② 加拿大拜耳橡胶公司 (Bayer Rubber Inc.) 的丁基橡胶。

Polysar Butyl 丁基橡胶主要用于塑料密封剂、胶黏剂、涂料、密封带、电气塞 (表 2-131)。

表 2-131 Polysar Butyl 丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	不饱和度 /%	牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	不饱和度 /%
PB301	45~56	1.8	XL68102	68~82	
PB101-3	46~56	1.9	XL54006	66~80	
XL10000	60~75		XL41106	42~58	
XL30102	73~87	1.6			

Polysar Bromobutyl、Polysar Chlorobutyl 丁基橡胶主要用于轮胎内胎、工业制品、药用瓶塞 (表 2-132)。

表 2-132 Polysar Bromobutyl、Polysar Chlorobutyl 丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	结 合 卤 素	
		种 类	含量 / %
BB2030	28~36	Br	2
BB2040	34~44	Br	2
BBX2	41~51	Br	2
CB1240	34~42	Cl	1.2
CB1255	46~54	Cl	1.2

③ 比利时拜耳橡胶公司 (Bayer Rubber Belgium N. V.) 生产普通丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶产品，商品名称分别为 Butyl、Bromobutyl 和 Chlorobutyl (表 2-133 和表 2-134)。

表 2-133 Butyl 丁基橡胶的性能与用途

牌号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	不饱和度 / %	用 途
PB100	30~36	0.9	薄膜、塑料密封
PB101-3	46~56	1.9	口香糖、食品包装材料
PB301	46~56	1.8	轮胎内胎、胶带、模制品
PB402	29~37	2.2	食品包装材料、机械制品、药用制品

表 2-134 Bromobutyl、Chlorobutyl 丁基橡胶的性能与用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	结合卤素		用 途
		种类	含量 / %	
BB2030	28~36	Br	2	轮胎内胎、工业制品、药用瓶塞
BB2040	35~43	Br	2	
BBX2	42~50	Br	2	轮胎内胎、工业制品、药用瓶塞
CB1240	34~42	Cl	1.2	轮胎内胎、白胎侧、软管、工业制品、药用瓶塞
CB1255	46~54	Cl	1.2	轮胎内胎、工业制品、药用瓶塞
CB1240-pharma	33~39	Cl	1.2	药用瓶塞

④ 日本丁基橡胶公司 (Japan Butyl Company, Ltd.) 生产普通丁基橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶产品, 商品名称分别为 Butyl、Chlorobutyl 和 Bromobutyl (表 2-135 和表 2-136)。

表 2-135 Butyl 丁基橡胶的性能

牌号	门尼黏度 (ML 1+8, 100°C)	不饱和度 / %	牌号	门尼黏度 (ML 1+8, 100°C)	不饱和度 / %
EB065	41~49	0.8	EB269	52~62	1.6
EB268	46~56	1.6	EB365	43~51	2

表 2-136 Chlorobutyl、Bromobutyl 丁基橡胶的性能

牌号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	结合卤素		牌号	门尼黏度 (ML 1+8, 125°C)	结合卤素	
		种类	含量 / %			种类	含量 / %
BB2222	27~37	Br	2.0	CB1066	33~43	Cl	1.26
BB2244	41~51	Br	2.1	CB1068	45~55	Cl	1.26
BB2255	41~51	Br	2.0				

⑤ 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 的 JSR 丁基橡胶。

JSR 丁基橡胶主要用于电线、电缆、电气部件, 汽车软管、内胎、耐热传送带以及各种黑色或浅色工业制品 (表 2-137)。

表 2-137 JSR 丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 100℃)	不饱和度/%
Buty1065	45	0.8
Buty1268	51 ^①	1.5
Buty1365	47	2.0

① ML 1+8, 125℃。

JSR 溴化丁基、氯化丁基橡胶主要用于轮胎内胎和各种工业制品 (表 2-138)。

表 2-138 JSR 溴化丁基、氯化丁基橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125℃)	结合卤素		牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 125℃)	结合卤素	
		种类	含量/%			种类	含量/%
BB2244	46	Br	2.0	CB1066	38	Cl	1.2
BB2245	46	Br	2.0	CB1068	50	Cl	1.2

⑥ 俄罗斯 Togliatti 合成橡胶公司 (Togliattisintezkauchuk) 的丁基橡胶 (表 2-139)。

表 2-139 丁基胶性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 100℃)	不饱和度 /%	牌 号	门尼黏度 (ML 1+8, 100℃)	不饱和度 /%
BK-0845	41~49	0.6~1.0	BK-1050	47~55	0.8~1.2
BK-1040T	38~46	0.8~1.2	BK-1530S	20~40	1~2
BK-1570S	40~60	1~2	BK-2045M	41~49	1.8~2.2
BK-1640	41~49	1.4~1.8	BK-2045T	41~49	1.8~2.2
BK-1675M	47~57	1.4~1.8	BK-2055T	50~60	1.8~2.2
BK-1675T	47~57	1.8~2.2			

2.3.4 丁基橡胶的应用

丁基橡胶和卤化丁基橡胶主要用于轮胎业, 特别适用于作内

胎、胶囊、气密层、胎侧以及胶管、防水建材、防腐蚀制品、电气制品、耐热传送带等。

作上述制品时要根据不饱和度来选择丁基橡胶的牌号。由图 2-16 可见，一般电气制品选不饱和度偏低的，因它电绝缘性能好。耐热制品选不饱和度偏高的，这与常规的观念相反，主要是因为丁基橡胶热老化变软，交联密度下降；而不饱和度偏高的胶起始交联度大，老化后剩下的交联度比低不饱和度的高，再则不饱和度偏高的胶在老化中硬度下降幅度小，所以性能仍较好。

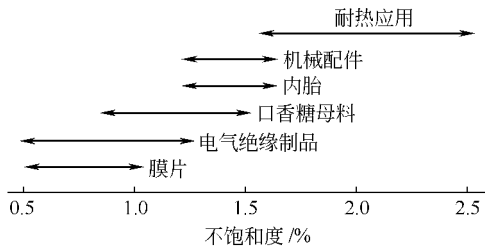
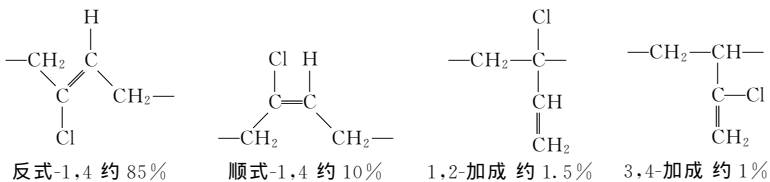


图 2-16 不同不饱和度丁基橡胶的应用范围

2.4 氯丁橡胶

2.4.1 概述

硫调型氯丁橡胶也称为通用型或 G 型。由于它在合成时用硫黄及秋兰姆作调节剂，所以分子链中有多硫键。而非硫调型，也称 W 型，制造时用硫醇作调节剂，分子链中不含硫黄。氯丁橡胶中氯丁二烯单元键合方式如下：



上述聚合中尚有不规则的头头、尾尾聚合，大约占 10%~

15%，头尾结合量占 85%~90%。

氯丁橡胶的微观结构主要决定于聚合温度。聚合温度低则反-1,4-结构多，分子规整性高，结晶度高。分子量大的部分含量高，分子量小的部分含量低，见图 2-17。

氯丁橡胶的结晶能力高于天然橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶。因为它的大分子链上主要含反-1,4-结构，像古塔波胶那样是反-1,4-结构结晶，其等同周期为一个单元长度，易于结晶。

氯丁橡胶结晶的参数如下。

晶型：斜方晶系

晶格参数： a 0.900nm

b 0.823nm

c 0.479nm

结晶温度范围：-35~50℃

最大结晶速度的温度：-12℃

结晶熔点： T_m 随结晶能力变化，-40℃聚合的氯丁橡胶结晶量约为 38%， T_m 约为 73℃；而 40℃聚合的聚丁橡胶结晶量约占 12%， T_m 约为 45℃

结晶程度对于橡胶的加工及应用都有重要的影响，一般未硫化橡胶在长期存放后，便会产生结晶，硬度增加。硫化胶在 -5~21℃间也能产生结晶，0℃下很快产生结晶，升温会可逆熔晶。

根据用途不同可以通过调整聚合条件等合成出不同结晶能力的橡胶。国产氯丁橡胶结晶能力分为四个等级：微、低、中、高；国外分五个等级：小、中小、中、大、极大。结晶能力微及小的一般是氯丁二烯与其他单体共聚，硫调型的结晶能力低，非硫调型的结

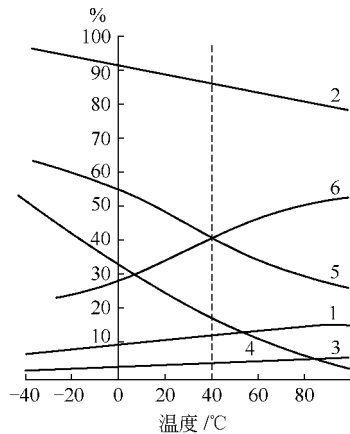


图 2-17 聚合温度对氯丁二烯聚合物微观结构的影响

- 1—顺-1,4-链节含量；2—反-1,4-链节含量；
 3—1,2-链节和 3,4-链节含量；4—结晶度；
 5—分子量大于 3×10^5 的聚合物含量；
 6—分子量小于 3×10^5 的聚合物含量

晶能力中等。CR2481、CR2482、AC、AD 等粘接型的结晶能力高。

氯丁橡胶的 T_g 为 -43°C 。

2.4.2 氯丁橡胶的特点

氯丁橡胶虽然属于不饱和碳链橡胶，大分子链上每 4 个碳原子便具有一个双键，但实际上它不具备正常不饱和聚合物的特点，好像介于饱和与不饱和聚合物之间。由于极性及较高的结晶性，又使得它具有良好的力学性能和极性橡胶的一些特点。

氯丁橡胶中的反式-1,4-结构约占 80% 以上，平均分子量一般在 10 万左右（黏度法），密度为 $1.23\text{g}/\text{cm}^3$ 。

氯丁橡胶由于分子结构较规整，同时分子链上又带有极性氯原子，因而增加了分子间的作用力，在外力作用下，分子间不易滑脱。此外，其平均分子量较高，分子量的分布也较为均匀，所以氯丁橡胶的拉伸强度较高，不加补强剂的硫化胶，其拉伸强度即达 $21\sim 28\text{MPa}$ ，比丁苯橡胶、顺丁橡胶均优。

由于氯丁橡胶分子链上有氯原子，因而使双键和氯原子间由于共轭效应的存在而变得不活泼，所以氯丁橡胶具有良好的稳定性，其制品具有优良的耐老化性能以及耐热、耐光、耐臭氧性能。特别是其耐臭氧性能仅次于丁基橡胶和乙丙橡胶。在 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ 下可使用 4 个月之久。

由于氯丁橡胶分子中氯原子的存在，所以增加了橡胶分子的极性。根据相似相溶的原理，氯丁橡胶制品很难被非极性的碳氢化合物（即油类）所溶解，因此氯丁橡胶具有优良的耐油性能。其耐油性能除略逊于丁腈橡胶之外，一般比天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶均优。

氯丁橡胶对氨水、醋酸、醇类、甘油、硝酸、磷酸等化学试剂都有较高的稳定性。

氯丁橡胶的耐水性能比一般合成橡胶都好。当采用耐水配方（加入氧化铅类化合物）时，其耐水性能更优。此外，其不透气的性能除不如丁基橡胶外，比其他合成橡胶都好。

氯丁橡胶等含卤素的聚合物都有不自燃的特点。当接触火焰时可燃烧，但离火便自熄。氯丁橡胶的氧指数为 38~41。

氧指数是衡量聚合物燃烧性的一种通用指标。氧指数越高，则聚合物越难燃。氧指数大于 27 的聚合物在空气中具有自熄性，称为难燃聚合物。

氯丁橡胶在高温下能分解放出氯化氢，产生灭火作用，所以它具有耐热和不流延优异性能。

氯丁橡胶在使用中由于会缓慢地放出氯化氢，致使其与某些配合剂作用生成金属氯化物，故其介电性能较差。通常只适用于配制电缆用中等绝缘胶料。

氯丁生胶（未经硫化的氯丁橡胶）在贮存过程中，易发生化学变化，以致出现局部硬化现象，称为预硫化（焦烧）。这种现象的产生是由于氯丁橡胶分子结构中存在硫元素所致。此外，在氯丁橡胶的分子中还含有少量的 1,2-结构，这种结构上的氯原子活性很强，在热、氧或水的作用下很容易脱出氯化氢，形成活性基侧链，进而产生交联，导致预硫化。氯丁生胶预硫化后，会造成加工困难，并使粘接性能下降，压出坯粗糙，甚至完全不能使用。

氯丁橡胶在低温下易结晶，致使弹性下降，这样就限制了它在高寒地区的使用。通用型氯丁橡胶的玻璃化温度为 $-50 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 。但是如果在聚合过程中引入第二单体（如苯乙烯），即可降低其结晶作用，从而改善其耐寒性能。

氯丁橡胶的密度约 $1.23\text{g}/\text{cm}^3$ ，比天然橡胶和其他合成橡胶均大，所以，在使用同体积的橡胶时，氯丁橡胶的用量最多。这样，使得氯丁橡胶的制品费用较高，同时也限制了它的使用范围。

2.4.3 氯丁橡胶的品种与性能

(1) 重庆长寿化工有限责任公司和山西合成橡胶集团有限公司商品名称分别为长寿牌和卧虎牌的氯丁橡胶（表 2-140）。

(2) 美国杜邦陶氏弹性体公司（DuPont Dow Elastomers L. L. C.）商品名称为 Neoprene 的氯丁橡胶（表 2-141 和表 2-142）。

表 2-140 长寿牌、卧虎牌氯丁橡胶的性能

牌 号	调节剂	结晶速度	分 散 剂	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
CR1211	硫黄	低	石油磺酸钠	20~35
CR1212	硫黄	低	石油磺酸钠	36~60
CR1213	硫黄	低	石油磺酸钠	61~75
CR1221	硫黄	低	石油磺酸钠	20~35
CR1222	硫黄	低	石油磺酸钠	36~60
CR1223	硫黄	低	石油磺酸钠	60~75
CR1231	硫黄	低	二萘基甲烷磺酸钠	21~44
CR1232	硫黄	低	二萘基甲烷磺酸钠	45~69
CR2321	硫黄	中等	石油磺酸钠	35~45
CR2322	调节剂丁	中等	石油磺酸钠	45~55
CR2323	调节剂丁	中等	石油磺酸钠	55~65
CR2341	调节剂丁	中等	二萘基甲烷磺酸钠	35~45
CR2342	调节剂丁	中等	二萘基甲烷磺酸钠	45~55
CR2343	调节剂丁	中等	二萘基甲烷磺酸钠	55~65
CR2441	调节剂丁	高	二萘基甲烷磺酸钠	60~75
CR2442	调节剂丁	高	二萘基甲烷磺酸钠	76~90
CR2461	调节剂丁	高	中温聚合	60~75
CR2462	调节剂丁	高	中温聚合	76~90
CR2481	调节剂丁	高	接枝专用	60~75
CR2482	调节剂丁	高	接枝专用	76~90
CR3211	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	21~44
CR3212	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	45~69
CR3221	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	21~44
CR3222	硫黄、调节剂丁	低	石油磺酸钠	45~69
SCR2121	调节剂丁	微	石油磺酸钠	35~45
SCR2122	调节剂丁	微	石油磺酸钠	45~55
SCR2123	调节剂丁	微	石油磺酸钠	55~65

表 2-141 可供选用的 Neoprene 的牌号及其物理性能

牌 号	密度 /g · cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	生胶 稳定性	结晶 速率	颜色	外形
GN	1.23	44~65	一般	中	淡褐	全部呈 胶屑状
GNA	1.23	41~63	良	中	褐	
GRT	1.23	36~65	良	慢	淡褐	
GW	1.23	34~52	良	慢	淡黄	
W-M1	1.23	34~41	优	快	白	
W	1.23	42~51	优	快	白	
WHV-100	1.23	90~105	优	快	白	
WHV	1.23	106~125	优	快	白	
WRT	1.25	41~51	优	很慢	白	
WD	1.25	100~120	优	很慢	白	
WK	1.25	68~79	优	很慢	白	
WB	1.23	43~52	优	中	白	
TW	1.23	42~52	优	快	淡黄色	
TW-100	1.23	85~102	优	快	淡黄色	
TRT	1.23	42~52	优	很慢	淡黄色	

表 2-142 Neoprene 的通性

胶料	G 型	W 型与 T 型	胶料	G 型	W 型与 T 型
生 胶	有限的贮存稳定性	优良的贮存稳定性	硫 化 胶	最佳的抗撕裂性	最佳的热老化性能
	可塑解	不易塑解		最佳曲挠寿命	最佳的抗压缩变形
	较快的硫化速度	加工安全		最佳的回弹性	
	配方无需促进剂	配方需用促进剂			

(3) 日本电气化学工业公司 (Denki Kagaku Kogyo K. K.) 商品名称为 Denka Chloroprene 的氯丁橡胶 (表 2-143)。

表 2-143 Denka Chloroprene 氯丁橡胶的性能与用途

牌 号	结晶 速率	门尼黏度 (MS 2+2.5, 100℃)	特点与用途
通 用 型	M-40	中等 48±5	电缆、胶带、胶管及其他工业制品
	M-41	中等 48±5	电缆、胶带、胶管及其他工业制品
	M-30	中等 38±4	低门尼黏度,用于电缆、胶带、胶管及其他工业制品
	M-31	中等 38±4	较少粘辊及模污染,用于电缆、胶带、胶管及其他工业制品

续表

牌 号	结晶 速率	门尼黏度 (MS 2+2.5, 100℃)	特 点 与 用 途	
通 用 型	M-70	中等	70±10	高门尼黏度,用于电缆、胶带、胶管及其他工业制品
	M-100	中等	100±10	工业制品(高填充量)
	M-120	中等	120±10	胶板、填料、胶管及其他工业制品
	S-40	低	48±5	耐低温,适用于工业制品
	S-41	低	48±5	较少粘辊及模污染,适用于工业制品
	S-40V	很低	48±5	较少粘辊及模污染,适用于工业制品
	ES-40	很低	43±5	耐低温,适用于压延胶片、挤压制品
	ES-70	很低	75±5	高门尼黏度,耐低温,适用于压延胶片、挤出制品
	EM-40	中等	48±5	适用于压延胶片、挤压制品
	MT-40	中等	48±5	适用于压延胶片、挤压制品
	MT-100	中等	95±10	挤压制品
	PM-40	中等	50±10	胶带、海绵制品、电缆护套等
	PM-40NS	中等	50±10	胶带、海绵制品、电缆护套等,适用于非污染、不褪色制品
PS-40A	低	30~55	耐低温,贮存稳定性高。适用于胶带、海绵制品、电缆护套等	
特 殊 用 途 型	DCR-30	很低	120±10	耐低温,适用于工业制品(高填充量)
	DCR-31	很低	80±10	低门尼黏度,耐低温,适用于工业制品
	DCR-34	低	65±7	耐高温,适用于工业制品
	DCR-36	很低	80±10	耐低温,适用于工业制品及注压制品
	DCR-40	低	40~55	适用于胶带、海绵制品及挤压制品
	DCR-40A	低	35~50	耐高温,贮存稳定性高
	DCR-42A	中等	40~55	电缆、胶管,高填充量
	DCR-66	很低	60~80	耐高、低温,高填充量,适用于汽车部件
胶 黏 剂 专 用 型	A-90	高	48±4	通用型
	A-91	高	48±4	与异氰酸酯反应较快
	A-90S	高	48±4	通用型
	A-80	高	20±3	黏度最低,适用于喷射型胶黏剂
	A-70	高	40±3	低黏度,通用型
	A-100	高	57±4	低黏度,通用型
	A-120	高	67±5	高黏度型
	A-400	高	500~1500 ^①	极高黏度型
	TA-85	高	44±5	硫改性型,易于塑炼
	TA-95	高	53±3	黏度较高

续表

牌 号	结晶速率	门尼黏度 (MS 2+2.5, 100℃)	特点与用途	
胶黏剂专用型	M-130L	中等	1000~1500 ^②	与 A 型和 TA 型胶黏剂结合使用
	M-130H	中等	1510~2700 ^②	高黏度
	DCR-11	中等	80 ^③	具有触变效应
	DCR-15L	高	1500~2700 ^②	高黏度,低固含量
	DCR-15H	高	2710~4000 ^②	适合于较高黏度胶黏剂

① 在 5% 甲苯溶液中溶液黏度 (mPa · s)。

② 在 10% 甲苯溶液中溶液黏度 (mPa · s)。

③ 门尼黏度 ML 1+4, 100℃。

(4) 日本杜邦-昭和电工公司 (DuPont-Showa Denko Co. Ltd.) 商品名称为 Neoprene 的氯丁橡胶 (表 2-144)。

表 2-144 Neoprene 氯丁橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶速率	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶速率
AC	50 ^①	高	WB	46	低
AD	50 ^①	高	WHV	120	中等
ADG	50 ^①	很高	WHV100	100	中等
GRT	45	很低	WH1	40	中等
GS	47	中等	WRT	46	很低
TRT	46	很低	WXJ	46	很低
TW	46	中等	WXK	80	低
TW100	95	中等	WXKT	110	低
W46		中等			

① Brookfield 黏度 (10% 甲苯溶液中), 单位为 mPa · s。

(5) 日本 TOSOH 公司 (TOSOH Co.) 商品名称为 Skyprene CR 的氯丁橡胶 (表 2-145)。

表 2-145 Skyprene CR 氯丁橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶速率	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶速率
B-5A	40~50	很低	B-31	36~44	中等
B5	45~53	低	Y-30S	111~135	中等

续表

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶速率	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶速率
Y-30H	1.4~2.5 ^①	中等	G-42	34~46 ^②	高
Y-31	90~110	中等	G-55	80~96 ^②	高
Y-20E	43~53	中等	510	48~60 ^②	高
P-90	40~50	中等	510L	33~47 ^②	高
E-20	43~53	低	580	33~47 ^②	很低
E-20H	54~74	低	580H	57~77 ^②	很低
E-33	43~53	中等	TSR-41	40~50	很低
R-10	35~55	低	TSR-42	40~50	低
R-22	35~55	中等	TSR-44	40~50	很低
505	34~54	低	TSR-48	45~53	中等
G-40S	81~95 ^②	高	TSR-51	55~75	很低
G-40S-1	81~97 ^②	高	TSR-52	55~75	低
G-40T	96~113 ^②	高	TSR-53	55~75	很低
G-41H	75~90 ^②	高	TSR-54	60~80	很低
B-10	47~55	低	TSR-61	90~110	很低
B-30	45~53	中等			

① Brookfield 黏度 (10% 甲苯溶液中), 单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

② ML 1+2.5, 100℃。

(6) 德国拜耳公司 (Bayer AG) 商品名称为 Bayprene 的氯丁橡胶 (表 2-146 和表 2-147)。

表 2-146 Bayprene 通用氯丁橡胶的性能和用途

牌 号	溶液黏度 ^① / $\text{mPa} \cdot \text{s}$	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	结晶 速率	特点及用途
213-1	145±75	1.23	中等	溶液黏度低, 中等结晶速率, 可满足胶黏剂工业的特殊要求
213-2	300±80	1.23	中等	
223-1	450±100	1.23	中等	中等溶液黏度, 中等结晶速率, 可满足胶黏剂工业的特殊要求
223-2	680±130	1.23	中等	
243-1	1465±335	1.23	中等	极高的溶液黏度, 中等结晶速率, 可满足胶黏剂工业的特殊要求
253-1	3100±900	1.23	中-高	
253-2	3900±1400	1.23	中-高	
310-1	145±75	1.23	中-高	溶液黏度低, 高结晶速率, 尤适于短时强力粘接用途
310-2	300±80	1.23	高	

续表

牌 号	溶液黏度 ^① /mPa·s	密 度 /g·cm ⁻³	结 晶 速 率	特 点 及 用 途
320-1	450±100	1.23	高	溶液黏度中等,高结晶速率,尤适于短时强力粘接用途
320-2	680±130	1.23	高	
320-1P	450±100	1.23	高	溶液黏度中等,高结晶速率,适于作甲基丙烯酸酯接枝用基础聚合物,也适合于短时强力粘接用途
320-2P	680±130	1.23	高	
321-1	450±100	1.23	高	溶液黏度中等,高结晶速率,用秋兰姆改性,具有优良的加工性能以及与其他粘接组分的相容性,具有很高的粘接强度
321-2	680±130	1.23	高	
328-1	450±100	1.23	高	溶液黏度中等,高结晶速率,适合于短时放置强力粘接用途
328-2	680±130	1.23	高	
330-1	850±150	1.23	高	高溶液黏度,高结晶速率,适合于短时放置强力粘接用途
330-2	1160±160	1.23	高	
331-1	850±150	1.23	高	高溶液黏度,高结晶速率,用秋兰姆改性,具有优良的加工性能以及与其他粘接组分的相容性,具有很高的粘接强度
331-2	1160±160	1.23	高	
340-1	1465±335	1.23	高	极高溶液黏度,高结晶速率,极高的粘接强度
340-2	2150±330	1.23	高	
350-1	3100±900	1.23	高	
350-2	3900±1400	1.23	高	

① 在 10% 甲苯溶液中, 23℃。

表 2-147 Bayprene 预交联氯丁橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结 晶 速 率	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结 晶 速 率
214	55±6	中等	215	50±6	中等
115	50±6	低	235	85±8	中等

(7) 法国埃尼化学弹性体公司 (EniChem Elastomeres France) 商品名称为 Butaclor 的氯丁橡胶 (表 2-148)。

2.4.4 氯丁橡胶的应用

氯丁橡胶用途比较广泛,主要有以下几方面。

表 2-148 Butaclor 氯丁橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶 速率	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	结晶 速率
DE102	48	中等	MA41H	430 ^①	高
DE302	48	中等	MA41K	630 ^①	高
DE305	92	中等	MA422	130 ^①	高
MA325	800	中等	MA423	230 ^①	高
MA326	1300	中等	MA424	450 ^①	高
MA327	1900	中等	MA425	800 ^①	高
MA40R	230	高	MA426	1300 ^①	高
MA40S	450	高	MA427	1900 ^①	高
MA40T	800 ^①	高	MA45S	550 ^①	高
MC10	45	很低	MH30	114	中等
MC122	42	很低	MH31	94	中等
MC20	46	低	SC10	43	很低
MC30	46	中等	SC102	45	很低
MC31	38	中等	SC132	43	很低
MC322	43	中等	SC202	45	低
MC323	59	中等	SC22	43	低
ME20	52	中等			

① Brookfield 黏度 (10% 甲苯溶液中), 单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

(1) 电线、电缆的包皮材料 由于氯丁橡胶耐日光、耐臭氧和有优良的不延燃性, 因而能广泛地用作电线、电缆的包皮材料。

(2) 运输皮带、传动带 氯丁橡胶由于具有优良的物理力学性能, 所以很适于制作运输皮带和传动带, 尤其是用它制作传动带优于其他橡胶。

(3) 耐油胶管、垫圈、防腐衬里 氯丁橡胶具有优良的耐油性并能具有较强的化学稳定性能, 所以能广泛地用于制造耐油胶管、垫圈以及耐化学腐蚀的设备衬里。

(4) 胶黏剂、密封剂 氯丁胶乳也可作胶黏剂。由于氯丁胶乳不含有有机溶剂, 所以在安全、卫生方面有明显的优点, 其中羧基氯丁胶乳可以用作橡胶与金属的胶黏剂。此外, 液体氯丁橡胶适用于作密封剂, 能用于各个领域。

(5) 其他方面的应用 氯丁橡胶除上述用途外, 还广泛用于交

通工具领域及建筑领域中。例如，在公共汽车和地铁的车厢里，使用氯丁橡胶泡沫坐垫，可防止火灾；飞机上，用天然橡胶和氯丁橡胶的混炼胶制作耐油部件；发动机配用胶件、垫件、密封圈等；在建筑方面，用于高层建筑的胶垫，使房梁能顶住各个方向回旋，既安全又防振；把氯丁胶乳加入到沥青中，可提高沥青的耐龟裂性能，用作高层建筑的涂层，经久耐用。此外，氯丁橡胶还可作人工堤防、截流装置上的巨型密封。随着科研的进展，它的用途还将被不断开发。

2.5 乙丙橡胶

2.5.1 概述

二元乙丙橡胶是完全饱和的橡胶，三元乙丙橡胶（EPDM）主链完全饱和，典型 EPDM 侧基仅为 1%~2% 的不饱和的第三单体，即约平均 200 个主链碳原子才有一个到两个带有双键的侧基，其不饱和度是很低的，橡胶工业上习惯上也称其为饱和橡胶。与不饱和橡胶（如 NR、SRB、BR）相比，二元乙丙橡胶具有相当高的化学稳定性和较高的热稳定性。乙丙橡胶不易被极化，不产生氢键，是非极性；与极性橡胶相比，它耐极性介质作用，绝缘性能高。

乙烯、丙烯的组成比对共聚物的性能有决定性的影响，一般丙烯含量在 30%~40% 时共聚物是较好的弹性体。乙丙共聚物的玻璃化温度随组成中丙烯含量变化如图 2-18 示。由图可见， T_g 随丙烯含量增高而提高，但在 65% 以下有一短暂平台区，即玻璃化温度基本不受小范围组成变化的影响。若组成中丙烯含量低于 27%，其硫化胶及生胶强度均增加，

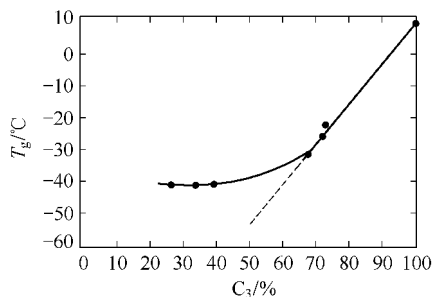


图 2-18 乙丙共聚物组成与 T_g 的关系

永久变形增大，弹性下降，见表 2-149。这是因为有长序列乙烯嵌段存在产生结晶造成的。丙烯含量少于 20%，则 T_g 难以测定，这是因为乙烯含量高时，容易产生结晶，结晶影响 T_g 的测定。丙烯含量低对热老化性有利，因为分子中叔碳浓度降低。但这一作用在三元乙丙橡胶中表现不明显，因其中的第三单体的作用掩盖了叔碳浓度的作用。目前工业上使用的乙丙橡胶是无定形的， T_g 约为 -60°C 。不过任何事物都是辩证的，现在新发展起来的热塑性乙丙橡胶又恰是利用长序列乙烯嵌段结晶而产生高强度的。

表 2-149 乙烯、丙烯和亚乙基降片烯三元乙丙橡胶中
乙烯链节含量对生胶物理-力学性能的影响

共聚物中乙烯链节含量/%	共聚物不饱和度/%	特性黏度 / $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率/%	扯断后相对永久变形/%
80	1.57	2.3	23.7	650	136
77	1.32	2.13	12.1	995	70
73	1.60	2.18	9.9	895	62
68	1.58	2.9	2.9	885	55
65	1.55	2.3	1.0	—	—

商品乙丙橡胶中有三种第三单体。第三单体在共聚物中的用量、种类及分布对于乙丙橡胶性能有重要影响。为使第三单体在分子链中的分布均匀，在聚合方法上应采用分次加入的方法。第三单体种类对性能影响见表 2-150 及图 2-19。第三单体用量多时，不饱和度高，则碘值高，硫化速度快，若以碘值分则有慢速型，碘值 6~10g 碘/100g 胶，适于与 IIR 等不饱和度低的橡胶并用；一般型，碘值约 15g 碘/100g 胶；快速型，约 20g 碘/100g 胶，可与高不饱和度橡胶并用；超速型，25~30g 碘/100g 胶，适于与高不饱和度橡胶并用。

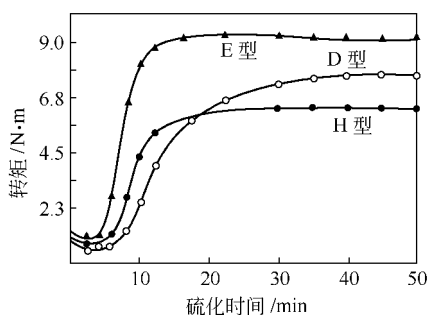


图 2-19 不同第三单体三元乙丙橡胶的硫化曲线

表 2-150 第三单体品种对三元乙丙橡胶性能的影响

性 能	次 序	性 能	次 序
硫黄硫化体系硫化速度	E>H>D	压缩永久变形	D 低
有机过氧化物硫化速度	D>E>H	臭味	D 有
耐臭氧性能	D>E>H	成本	D 低
拉伸强度	E 高	支化	E 少量, H 无, D 高

2.5.2 乙丙橡胶的特点和分类

2.5.2.1 乙丙橡胶的特点

乙丙橡胶由于引入的丙烯以无定形排列，破坏了原来聚乙烯的结晶性，因而成为不规整共聚非结晶橡胶，同时又保留有聚乙烯的某些特性。乙丙橡胶的基本特点如表 2-151。

表 2-151 乙丙橡胶的基本特点

项 目	数 值	项 目	数 值
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.86	线膨胀系数/ K^{-1}	1.8×10^{-4}
比热容/ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	2.2×10^3	回弹率(20℃)/%	75
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.36	最低回弹温度/℃	-33
热扩散率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1.9×10^{-3}	脆性温度/℃	-94

二元乙丙橡胶在分子链上没有双键，成为饱和状态，因而构成了该橡胶的独特性能。三元乙丙橡胶虽然引进了少量不饱和基团，但双键处于侧链上，因此，在基本性质上并无多大差异。

乙丙橡胶因为基本上是一种饱和的高分子化合物，分子内没有极性取代基，链节比较柔顺。它同其他橡胶比较，有以下五大优点。

(1) 耐老化性能优异 在现有通用橡胶中是最好的。

① 抗臭氧性 在含臭氧 10^{-6} 的介质中，乙丙橡胶 2430h 仍不龟裂；而一般认为耐老化性能好的丁基橡胶，仅 534h 即产生大裂口；氯丁橡胶则只有 46h。在 30% 臭氧浓度下，氯丁橡胶 7min 即有裂纹，而乙丙橡胶 1h 后仍无变化。

② 耐气候性 在阳光下曝晒，乙丙橡胶 3 年不见裂纹；丁苯橡胶仅 5d 即发生裂口，70d 断裂；天然橡胶 150d 就出现大的裂口。

③ 耐热老化性 一般能在 150℃ 温度下长期使用，间歇使用可耐 200℃，物理力学性能变化缓慢。

(2) 电绝缘性优良 超过了丁基橡胶。尤其是耐电晕性突出，一般丁基橡胶不过 2h 左右，而乙丙橡胶则可达到 2 个月以上。又因乙丙橡胶的吸水性小，所以浸水后的抗电性能也很好（见表 2-152）。

表 2-152 乙丙橡胶浸水前后的电性能比较

项 目	浸水前	浸水后 (75℃×10d)
绝缘电阻/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	1.03×10^{17}	2.48×10^{16}
击穿电压/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	32.8	40.8
介电常数	2.27	2.48
介电损失	0.0023	0.0085

(3) 耐化学性好 对各种极性化学药品和酸、碱有较大的抗耐性，长时间接触后性能变化不大。但对碳氢化合物油类稳定性较差，经浓的强酸较长时间作用后，其物理力学性能有所下降（见表 2-153）。

表 2-153 乙丙橡胶的耐化学性能

名 称	质量变化/%	体积变化/%	耐介质系数(室温×144h)
硫酸(91%)	+6.45	+3.72	0.131
磷酸(85%)	-0.15	-0.13	1.04
硝酸(50%)	+2.55	+2.12	0.994
盐酸(32%)	+2.30	+2.17	0.810
氢氧化钠溶液(饱和)	+0.04	+0.20	1.06
丙酮	+2.24	+3.20	—
邻苯二甲酸二丁酯	+1.35	+1.35	0.921
水(100℃沸水)	+2.79	+2.57	0.85
机油	+19.9	+24.6	0.183

(4) 冲击弹性较好 可达 50%~60%，仅次于顺丁橡胶和天然橡胶。特别是因具有无结晶性，在低温状态下的弹性保持好，冷冻到 -57℃ 才变硬，到 -77℃ 变脆。

(5) 单体易得 密度小，并可混入大量填料和油类，实际高填

充配合，而性能下降不大。

乙丙橡胶的最大缺点如下。

(1) 硫化速度慢 比一般合成橡胶要慢 3~4 倍，因而同其他高不饱和度橡胶并用时的共硫化性和共溶性不好，造成物理力学性能显著下降。

(2) 自黏性和互黏性都很差 不易黏合，给加工工艺带来很大困难。

乙丙橡胶是 20 世纪 60 年代工业化生产的橡胶，由于这种橡胶的上述特点，引起人们的重视，近来发展很快。为了克服其存在的严重缺点，各国进行着大量的研究工作，因此，技术上尚未完全定形。乙丙橡胶虽属于通用橡胶类型，但一般仍多用于特定场合。根据目前情况，可分为一般用途及特殊用途两大类。一般用的有三元乙丙橡胶和充油三元乙丙橡胶；特殊用的有二元乙丙橡胶、高乙烯乙丙橡胶、溴化乙丙橡胶、氯化乙丙橡胶、氯磺化乙丙橡胶。

由于乙丙橡胶具有优异的耐老化性能、耐电性能和耐高温性能，多与其他橡胶并用，以改善其制品的性能。由于乙丙橡胶的工艺性能不好，并用量一般不宜过大，使用也受到一定限制。最近出现的超速硫化型乙丙橡胶，在硫化问题上虽有很大改进，但黏着问题尚未获得彻底解决。

2.5.2.2 乙丙橡胶的分类

(1) 二元乙丙橡胶 二元乙丙橡胶的分子结构为：
$$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$$
，是一种无定形的非结晶橡胶，其分子主

链上乙烯与丙烯单元呈无规则排列。

特点为：

- ① 聚合物的相对密度是商品橡胶中最小的；
- ② 耐臭氧老化性能优异，比氯丁橡胶、丁基橡胶好；
- ③ 耐气候性、耐臭氧老化性很好，耐热性、低温特性优良；
- ④ 耐化学药品性、电绝缘性能好；
- ⑤ 不能用硫黄硫化，采用有机过氧化物硫化交联；
- ⑥ 黏性差。

性能参数见表 2-154 和表 2-155。

表 2-154 原料橡胶的性能

聚合形式	加成聚合
聚合方法	配位负离子
共聚合组成比(乙烯单元组成)/%	40~60
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	38~83
密度/g·cm ⁻³	0.85~0.86

表 2-155 配合橡胶的性能

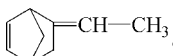
300%定伸应力/MPa	11.4~16.2
拉伸强度/MPa	15.1~20.8
扯断伸长率/%	310~420
撕裂强度/kN·m ⁻¹	34.3~43.1
硬度(JISA)	62~90
压缩永久变形(100℃×22h)/%	25~40
回弹性/%	51~58
耐热老化(150℃×72h)伸长率变化率/%	-79~-17
耐臭氧老化(50℃)	178h 发生龟裂
介电损耗角正切值(1kHz)	0.0079
介电强度/kV·mm ⁻¹	40
体积电阻率/(×10 ¹⁵ Ω·cm ⁻¹)	0.156

主要用于电线、电缆，建筑材料，汽车零部件和工业制品，以及与树脂共混、聚烯烃的活性剂等。

(2) 三元乙丙橡胶 三元乙丙橡胶的分子结构分别为：

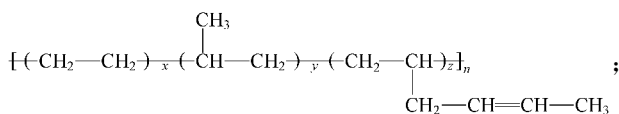
① 1,4-己二烯 (1,4-HD), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

② 双环戊二烯 (DCPD), 

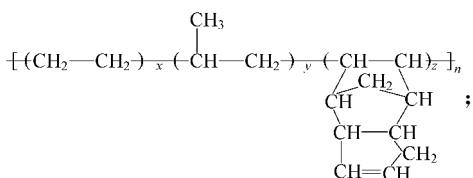
③ 亚乙基降冰片烯 (ENB), 

三种非共轭二烯烃第三单体的化学结构。

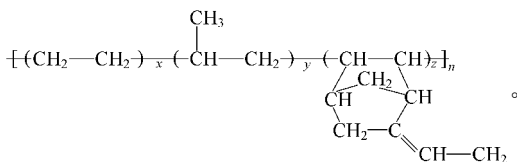
1,4-己二烯型三元乙丙橡胶 (HD-EPDM),



双环戊二烯型三元乙丙橡胶 (DCP-EPDM),



亚乙基降冰片烯型三元乙丙橡胶 (ENB-EPDM),



主链是饱和的，而侧基是不饱和的，因而可与硫黄促进剂硫化。

基本特性为：

① 三元乙丙橡胶的密度也小 ($0.85 \sim 0.86 \text{g/cm}^3$)，仍具有二元乙丙橡胶的耐臭氧性、耐候性、耐热性和耐化学稳定性等特性；

② 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，而制得高强度的制品；

③ 耐低温性好，电绝缘性能也好；

④ 配合时有容纳高量填料和油类的承受能力；

⑤ 可与不饱和橡胶、低不饱和橡胶和塑料相容并用；

⑥ 由于硫化胶表面良好，且具有较高的物性，适于制作发泡制品；

⑦ 未硫化胶黏合性差。

性能参数见表 2-156 和表 2-157。

主要用于汽车工业、电线电缆工业、建筑和防水材料、工业橡胶制品、民用制品，与其他橡胶和塑料树脂等并用或共混，以及用作添加剂等。

(3) 硅氧烷改性三元乙丙橡胶 用硅氧烷改性三元乙丙橡胶可明显改进其耐热性，使其可用于较高温环境中。

聚硅氧烷和聚硅氧烷改性三元乙丙橡胶的高温性能之比较如图

表 2-156 原料橡胶的性能

聚合形式	加成聚合
聚合方法	配位负离子
聚合体系	溶液, 悬浮
共聚合组成比(乙烯组成)/%	40~60
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.85~0.86
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-50~-58
脆性温度/ $^\circ\text{C}$	-90
比热容/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	2.2
线膨胀系数/ $(\times 10^{-4} \text{K}^{-1})$	8.5
热导率/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.36
折射率 n_D	1.48
气透性(30 $^\circ\text{C}$)(相对天然橡胶)/%	H ₂ 82; O ₂ 160; N ₂ 133
介电损耗角正切值(1kHz)	0.0015
介电强度/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	28
体积电阻率/ $(\times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	50

表 2-157 配合橡胶的性能

动态弹性模量/MPa	4.9
300%定伸应力/MPa	8.8~16.2
拉伸强度/MPa	9.0~20.8
扯断伸长率/%	240~420
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	24.5~43.1
硬度(JISA)	40~90
压缩永久变形(70 $^\circ\text{C} \times 22\text{h}$)/%	5~20
回弹性/%	50~55
耐热老化(100 $^\circ\text{C} \times 72\text{h}$)伸长率变化率/%	-53~-79
介电损耗角正切值(1kHz)	0.0297
介电强度/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	40
体积电阻率/ $(\times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	0.156

2-20 所示。

加入抗氧化剂可使经聚硅氧烷改性的三元乙丙橡胶的耐热性能得到进一步提高, 结果如表 2-158 所示。经聚硅氧烷改性的三元乙丙橡胶料中使用自由基捕捉剂和抗氧增效剂并用体系也能提高其在 175 $^\circ\text{C}$ 下老化一个月后的物理性能保持率。

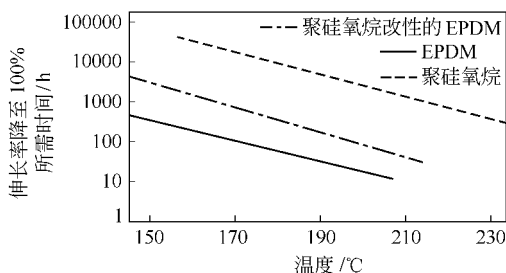


图 2-20 EPDM、聚硅氧烷和聚硅氧烷改性 EPDM 耐热性的比较

表 2-158 聚硅氧烷改性 EPDM 中的抗氧剂的作用

名称	无抗氧剂	MB ^①	MB/B10 ^⑤
Royaltherm 1721 ^①	100	100	100
DiCup 40-KE ^②	5	5	5
防老剂 MB	—	1	3
防老剂 Naugard 10	—	—	2
150℃硫化 ^③ 10min 在 150℃后硫化 2h			
300%定伸应力/MPa	930	1020	780
拉伸强度/MPa	1800	1720	1410
伸长率/%	540	490	560
A 型硬度	72	72	76
175℃老化 10d			
拉伸强度/MPa	1550	1670	1390
伸长率/%	270	270	230
A 型硬度	83	82	80
175℃老化 20d			
拉伸强度/MPa	770	1060	1230
伸长率/%	80	110	140
A 型硬度	87	87	87
175℃老化 30d			
拉伸强度/MPa	910	830	1050
伸长率/%	10	10	50
硬度(邵尔 A)	91	88	85

① 三元乙丙橡胶 (Royaltherm 1721);

② 过氧化二异丙苯 (DCP);

③ 硫化剂 HVA-2 即 *N,N'*-间亚苯基双马来酰亚胺;

④ 防老剂 MB, 即 Vulkanox MB;

⑤ 防老剂 Naugard 10。

2.5.3 乙丙橡胶的品种与性能

(1) 吉林化学股份有限公司有机合成厂的双力牌乙丙橡胶。
橡胶制品类乙丙橡胶充油量为 17~23 份 (表 2-159)。

表 2-159 双力牌橡胶制品类乙丙橡胶的性能与用途

牌 号	乙烯含量/%	碘值(ENB) /(g/100g)	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
J-2070	56.5~61.5	3~7	64~74	与丁基橡胶并用生产汽车内胎、气囊及其他橡胶制品
J-3062E	68.5~74.5	8~14	56~72	汽车密封条、汽车胶管、减震制品、防水卷材、塑胶跑道、各种挤出及密封制品
J-3080	68.5~74.5	8~14	70~80 ^①	树脂改性、汽车密封条、汽车胶管、减震制品、防水卷材、塑胶跑道等体育用品、各种挤出及密封制品
J-3080P	68.5~74.5	8~14	70~80 ^①	汽车密封条、各种胶管、食品及药品密封制品、耐寒橡胶制品(如桥梁支座和轨枕套等)
J-3092E	57.5~62.5	10.5~15.5	65~75 ^①	
J-4045	53.0~59.0	19~25	38~52	电线电缆等绝缘橡胶制品、海绵橡胶制品、与二烯烃类橡胶并用生产汽车胎侧、透明橡胶制品、彩色橡胶制品及其他快速硫化的各种常用橡胶制品
J-4090	53.5~58.5	20~24	60~70 ^②	汽车海绵密封条及密实条,与二烯烃类橡胶并用做胎侧、耐低温橡胶制品、其他海绵橡胶制品及快速硫化制品

① ML 1+4, 121℃。

② ML 1+4, 125℃。

润滑油改进类乙丙橡胶分子量分布较窄,钒含量 $\leq 10\text{mg/kg}$,灰分 ≤ 0.10 (表 2-160)。

表 2-160 双力牌润滑油改进类乙丙橡胶的性能

牌号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	乙烯含量/%	挥发分 /%	剪切稳定性 指数(SS1)
J-0010(暂定)	8~12	50.0~54.0	≤ 1.2	≤ 25
J-0020(暂定)	13~20	50.0~54.0	≤ 1.2	≤ 30
J-0030	25~35	45.0~50.0	≤ 0.75	≤ 35
J-0050	45~55	48.0~52.0	≤ 0.75	≤ 45
J-0080	65~75 ^①	47.0~53.0	≤ 0.75	≤ 55

① ML 1+4, 121℃。

(2) 美国 DSM 共聚物公司 (DSM Copolymer, Inc.) 商品名称为 Keltan 的乙丙橡胶 (表 2-161)。

表 2-161 Keltan 乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4, 125℃)	第三单体类型 ^①	乙烯含量	不饱和度
312	33	ENB	低	高
314	33	ENB	低	很高
320	33	DCPD	低	中等
378	33	ENB	高	高
512	46	ENB	低	高
514	46	ENB	低	很高
520	46	DCPD	低	中等
578	46	ENB	高	高
712	63	ENB	低	高
714	63	ENB	低	很高
720	63	DCPD	低	中等
778	63	ENB	高	高
812	77	ENB	低	高
820	74	DCPD	低	中等
8340A	80	ENB	低	高
4502	46	ENB	低	高
4703	65	ENB	低	很高
4802	77	ENB	低	高
4903	60	ENB	低	很高
480×100 ^②	34	DCPD	高	中等
409×100 ^③	48	ENB	高	很高
512×50 ^③	48	ENB	低	高
708×15 ^④	65	ENB	高	高

① ENB 为乙叉降冰片烯, DCPD 为双环戊二烯;

② 填充了 100 份石蜡油;

③ 填充了 50 份石蜡油;

④ 填充了 15 份石蜡油。

(3) 美国埃克森美孚化学 (Exxon Mobile Chemicals) 公司的 Vistalon 乙丙橡胶, 包括 EPM 和 EPDM (表 2-162)。

表 2-162 Vistalon 乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125℃)	第三单体含量 (ENB)/%	乙烯含量/%	分子量分布
MDV706	42		65	窄
MDV91-9	18		59.3	窄
404	28		44.5	很宽
785	30		49	窄
703	21		72.5	窄
707	22.5		71.8	很宽
805	33		78	窄
878	51		60	很宽
1703P	25	0.9	76.8	很宽
2504W	25	3.8	55.5	宽
2727	44	2	56.5	宽
3708	52	3.4	70	宽
4709	78	4.4	75	窄
4600	90	4.5	60	双峰
5600	72	5	68.5	宽
5730 ^①	36	5	68.5	宽
6505	53	9.2	57.5	中
7000	59	5	73	窄
7500	82 ^②	5.7	55.5	双峰
7800	20	6	79	双峰
8600	81 ^②	8.9	57.5	双峰
8609	83	8	68.3	双峰
8700 ^③	51	8	63	双峰
8800 ^③	73	10	53.5	双峰
9500	72	10	60	双峰
3666 ^④	52	4.5	64	中
3666B ^④	50	4.2	63	中

① 填充了 30 份石蜡油；

② ML 1+8, 125℃；

③ 填充了 15 份石蜡油；

④ 填充了 75 份石蜡油。

(4) 美国杜邦陶氏弹性体公司 (DuPont Dow Elastomers L. L. C.) 商品名称为 Nordel 和 Nordel IP (表 2-163 和表 2-164)。

表 2-163 Nordel 乙丙橡胶的性能

牌号 ^②	门尼黏度 (ML 1+4, 121℃)	乙烯 含量	不饱 和度	牌号 ^②	门尼黏度 (ML 1+4, 121℃)	乙烯 含量	不饱 和度
1040	40	低	中等	2522	25	低	高
1070	70	低	中等	2722	26	高	高
1145	45	中等	中等	2722P	26	高	高
1320	20	低	中等	2744	46 ^①	高	高
1440	40	低	高	2760	60 ^①	高	高
1470	70	低	高	2744P	46 ^①	高	高
1660	58	中等	高	2760P	60 ^①	高	高

①ML 2+10, 121℃; ②所有牌号第三单体为 1,4-己二烯。

表 2-164 DuPont-Dow Elastomers 公司 Nordel IP
茂金属乙丙橡胶牌号和用途

牌 号	3430	3445	3660	3725P	3720	3745P	4520
门尼黏度(ML 1+4,125℃)	30	45	60	25	20	45	20
乙烯质量分数/%	50	40	60	70	70	70	50
丙烯质量分数/%	49.5	59.5	38.2	27.5	29.5	29.5	45
ENB 质量分数/%	0.5	0.5	1.8	2.5	0.5	0.5	5
100%定伸应力/MPa	1.24	1.47	2.16	5.01	3.7	3.54	2.56
200%定伸应力/MPa	1.99	2.99	6.48	10.76	6.99	7.33	7.51
拉伸强度/MPa	7.79	11.81	18.03	19.39	14.28	16.3	15.91
扯断伸长率/%	686	570	407	357	494	514	336
撕裂强度/kN·mm ⁻¹	30.7	33.5	35.2	47.8	45	52.6	27.7
硬度(邵尔 A)	56	57	61	84	79	77	58
用途	塑料 贴面	塑料 贴面	屋面 顶板	电缆 电线	塑料改性 电缆电线	塑料 改性	模制品
牌 号	4570	4640	4725P	4770R	5560	5750R	
门尼黏度(ML 1+4,125℃)	70	40	25	70	60	50	
乙烯质量分数/%	50	55	25	70	50	69	
丙烯质量分数/%	45	40	70	25	41	22	
ENB 质量分数/%	5	5	5	5	9	9	
100%定伸应力/MPa	3.47	3.18	4.88	4.52	4.32	5.54	
200%定伸应力/MPa	10.3	9.26	12.11	12.91	12.77	14.79	
拉伸强度/MPa	16.87	17.61	19.59	19.97	18.4	19.85	
扯断伸长率/%	281	305	296	267	246	249	
撕裂强度/kN·mm ⁻¹	33.2	31.1	41.2	38.8	32.3	39.7	
硬度(邵尔 A)	64	64	79	78	66	78	
用途	通用 挤塑品	通用	模制品	通用	海绵 挤塑品	挤塑品 模制品	

Du Pont-Dow Elastomers 公司生产的 Nordel IP 三元茂金属乙丙橡胶的特点:

- ① 对乙烯含量和 ENB 成分控制严格;
- ② 极纯净 (杂质含量极低, 黄色指标几乎为 0);
- ③ ENB 气味极淡;
- ④ 不含湿气且挥发分含量极低 (无水洗催化剂步骤);
- ⑤ 流变性极稳定均一;
- ⑥ 特殊分子量分布赋予极佳的工艺性能。

(5) 美国尤尼洛伊尔化学公司 (Uniroyal Chemical Co., Inc.) 商品名称为 Royalene 乙丙橡胶 (表 2-165 和表 2-166)。

表 2-165 Royalene 乙丙橡胶的性能 (一)

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125°C)	第三单体 类型	乙烯含量	不饱和度
301-T	40	DCPD	中等	中等
502	59	ENB	中等	中等
505	55	ENB	中等	很高
509	55	ENB	高	很高
512	57	ENB	中等	中等
525	65	ENB	中等	很高
539	70	ENB	高	中等
552	50	ENB	高	中等
556	60	ENB	高	中等
563	75	ENB	低	中等
400 ^①	37	DCPD	中等	中等
637 ^②	41	ENB	高	中等
645 ^②	52	ENB	中等	高

①填充了 100 份石蜡油; ②填充了 75 份石蜡油。

表 2-166 Royalene 乙丙橡胶的性能 (二)

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	乙烯含量	不饱和度
501	52	中等	中等
521	45	低	中等
535	55	中等	很高
580-HT	60	低	低
622P ^①	55	高	中等

①填充了 30 份石蜡油; ②所有牌号第三单体均为 ENB。

(6) 德国拜耳公司 (Bayer AG) 的 Buna EP 与 Buna EPG 乙丙橡胶 (表 2-167 和表 2-168)。

表 2-167 Buna 二元共聚乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,125℃)	乙烯含量/%
EP G2050	24	52
EP T2070	22	68
EP T2070P	22	68

表 2-168 Buna 三元共聚乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4,125℃)	第三单体含量 (ENB)/%	乙烯含量/%	充油量/份
EP G6170	59	1.5	72	
EP G6170C	59	1.5	72	
EP T2370	16	3	72	
EP T2370P	16	3	72	
EP T6250	55	2	60	
EP G2470	24	4	69	
EP G3440	28	4	48	
EP G3473	34	4.5	69	30
EP G3569	30	5	66	100
EP G5450	46	4.5	52	
EP G5455	46	4.5	55	50
EP G5567	46	5	66	75
EP G6470	59	4.5	71	
EP G8450	76	4.5	53	
EP G8460	81	4.5	66	
EP T2450	22	4	59	
EP T2460	21	4	62	
EP T5459	54	4	59	100
EP T6465	53	4	64	50
EP T6470	57	4.5	68	
EP T6470P	55	4.5	68	
EP G9650	87	6	53	
EP T6650	63	6.5	53	
EP T9650	94	6.5	53	
EP G3850	28	8	48	
EP G3963	34	9	66	30
EP G5962	51	9	64	25
EP G6850	60	8	51	
EP G6950	60	9	52	
EP T3950	33	11.5	56	
EP T4952	38	9.5	51	15
EP T4969	43	10	62	100
EP T6850	60	8	53	

(7) 意大利 Polimeri Europe S. r. I 公司的 Dutral TER 与 Dutral Co 乙丙橡胶 (表 2-169 和表 2-170)。

表 2-169 Dutral TER 乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125°C)	乙烯含量	不饱和度	充油量 (石蜡油)/份
TER 4028	60	高	中等	
TER 4033	30	高	中等	
TER 4038	60	高	中等	
TER 4044	44	中等	中等	
TER 4046	41	低	中等	
TER 4048	60	中等	中等	
TER 4049	76	低	中等	
TER 4054	150	低	低	
TER 9049	66	低	很高	
TER 4334	28	高	中等	43
TER 4436	43	高	中等	67
TER 4535	32	高	中等	100
TER 6235	33	高	高	35
TER 6537	43	高	高	100
TER 4334	28	中等	中等	43
TER 4436	43	高	中等	67
TER 4535	32	高	中等	100
TER 6235	33	高	高	35
TER 6537	43	高	高	100
TER 4046	67	中等	中等	

注：第三单体均为 ENB。

表 2-170 Dutral Co 乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125°C)	乙 烯 含 量
CO 029	65	高
CO 033	30	高
CO 034	44	高
CO 038	60	高
CO 043	34	低
CO 051	115	低
CO 058	44	低
CO 058	80	低
CO 059	79	低
CO 554	31	低

(8) 日本合成橡胶公司的 JSR 乙丙橡胶 (表 2-171)。

表 2-171 JSR 乙丙橡胶的性能与用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	第三 单体 类型	乙 烯 含 量	不 饱 和 度	充 油 量 /份	特 点 及 用 途
EP 01P	19		高			非污染树脂混合型,用于聚烯烃改性
EP 02P	24		高			非污染树脂混合型,用于聚烯烃改性
EP 07P	70		高			非污染树脂混合型,用于聚烯烃改性
EP 11	40		低			电线电缆、耐热制品
EP 21	38	ENB	中等	高		电线电缆、汽车部件、海绵制品
EP 22	42	ENB	中等	中等		各种工业用品、汽车部件、挤出成型品
EP 24	65	ENB	中等	中等		
EP 25	90	ENB	中等	高		汽车部件、挤出成型品
EP 27	105	ENB				耐热软管、洗衣机软管、窗用密封条、 各种汽车部件
EP 103AF ^①	92	ENB				耐热软管、洗衣机软管、窗用密封条、 各种汽车部件
EP 33	45	ENB	中等	很高		白胎侧、垫片、填料、盖条、海绵制品
EP 35	83	ENB	中等	很高		白胎侧、垫片、填料、盖条、海绵制品、 窗用密封条
EP 37C	100	ENB	中等	很高		海绵制品、工业用品、窗用密封条
EP 43	47	ENB	中等	低		内胎、防水材料、耐热带
EP 51	38	ENB	高	高		电线电缆、各种挤出制品
EP 57C(EP 57F)	90	ENB	高	中等		耐热管、窗用密封条、各种挤出制品
EP 57P	88	ENB	高	中等		塑料改性
EP 65	74		中等	很高		海绵、工业用品、窗用密封条
EP 75F	85	DCPD	中等	高		屋顶材料、防水材料、内胎
EP 86	47	DCPD				屋顶材料、防水材料、内胎
EP 912P	10		高			塑料改性
EP 93	50	ENB	中等	低		内胎、防水材料、耐热带、胶辊
EP 941P	44		高			树脂改性
EP 961SP	63		高			树脂改性
EP 106EF ^①	52	ENB	中等	中等	40	海绵制品、一般挤出制品、窗用密封条
EP 107F ^①	75	ENB	中等	中等		挤出制品
EP 96 ^①	53	ENB	高	高	50	汽车部件、一般挤出制品、窗用密封条
EP 98 ^①	62	ENB	高	高	75	海绵制品、一般挤出制品、窗用密封条
EP 801E ^①	52	ENB/ DCPD	中等	中等	20	海绵制品

① ML 1+4, 120°C。

(9) 日本三井化学公司的 Mitsui-EPT 乙丙橡胶 (表 2-172)。

表 2-172 Mitsui-EPT 乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125°C)	第三单 体类型	乙烯含量	不饱和度
0045	26	DCPD	低	
1035	20	DCPD	中等	中等
1045	25	DCPD	中等	中等
1060	37	DCPD	中等	中等
1070	49	DCPD	中等	中等
1071	53	ENB	中等	中等
3045	25	ENB	中等	中等
3070	48	ENB	中等	中等
3091	60	ENB	中等	中等
3095	68	ENB	低	中等
4010	4	ENB	中等	很高
4021	13	ENB	低	很高
4045	29	ENB	中等	很高
4070	46	ENB	中等	很高
4095	60	ENB	中等	很高
3012P	8	ENB	高	中等
3042E ^①	27	ENB	中等	中等
3062E ^①	45	ENB	高	中等
3072E ^②	52	ENB	高	中等
3090E ^③	63	ENB	中等	中等
8075E ^④	50	ENB	中等	很高

①填充了 120 份石蜡油。②填充了 40 份石蜡油。③填充了 10 份石蜡油。④填充了 20 份石蜡油。

(10) 日本住友化学公司的 Esprene 乙丙橡胶 (表 2-173 和表 2-174)。

表 2-173 Esprene 乙丙橡胶的性能 (一)

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	第三单 体类型	乙烯含量	不饱和度
301	55	DCPD	中等	中等
305	60	DCPD	中等	高
514F	35	ENB	高	中等
524	35	ENB	中等	中等
501A	44	ENB	低	中等
505A	47	ENB	低	很高
501	52	ENB	中等	中等
400 ^①	53	DCPD	高	中等
600F ^①	53	ENB	高	中等

① 填充了 100 份石蜡油。

表 2-174 Esprene 乙丙橡胶的性能 (二)

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125℃)	第三单 体类型	乙烯含量	不饱和度
502	62	ENB	低	中等
505	59	ENB	低	很高
522	58	ENB	低	中等
532	81	ENB	低	中等
601F	73	ENB		
606F	82	ENB		
512F	66	DCPD	高	中等
606 ^①	70	ENB	中等	高
601 ^①	63	ENB	高	中等

① ML 1+4, 121℃, 606 填充了 40 份石蜡油, 601 填充了 70 份石蜡油。

(11) 巴西 Nitriflex SA Industria Comercio 公司的乙丙橡胶 (表 2-175)。

表 2-175 巴西 DSM 共聚物公司乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 125℃)	乙烯含量	不饱和度
EP-24	40	中等	中等
EP-27	68	中等	中等
EP-28	75	中等	中等
EP-39	88	中等	很高
EP-43	28	低	低
EP-57	61	高	中等
EP-65	49	中等	很高
EP-66	60	中等	很高
EP-67	65	高	中等
EP-47 ^①	51	高	高
EP-96 ^②	56	高	高

①填充了 75 份石蜡油; ②填充了 50 份石蜡油; 所有牌号第三单体均为 ENB。

(12) 印度 Herdillia Unimers 公司的乙丙橡胶 (表 2-176)。

(13) 俄罗斯 Nizhnekamskneftkhim 公司的乙丙橡胶 (表 2-177)。

表 2-176 Herdillia Unimers 公司乙丙橡胶产品

牌号 ^⑤	门尼黏度(ML 1+4, 125℃)	乙烯含量	不饱和度
H-301T	40	高	低
H-502	60	中	中等
H-512	60	高	中等
H-521	45 ^①	低	中等
H-525	65	低	高
H-539	73	高	中等
H-545	65	低	很高
H-552	50	高	中等
H-563	75	低	中等
H-580HT	60 ^①	低	低
H-581	50 ^①	低	低
H-622 ^②	55 ^①	高	中等
H-633 ^③	55	高	高
H-645 ^④	52	高	很高

①ML 1+4, 100℃; ②填充了 30 份石蜡油; ③填充了 50 份石蜡油; ④填充了 75 份石蜡油; ⑤H-301T 第三单体为 DCPD。其余均为 ENB。

表 2-177 俄罗斯 Nizhnekamskneftekhim 公司乙丙橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	第三单 体类型	乙 烯 含 量 /%	不 饱 和 度 /%
EPDM-50	46~55	DCPD	46.1~53.3	6.5
		ENB	46.8~54	4.9
EPDM-60	56~65	DCPD	46.1~53.3	6.5
		ENB	46.8~54	4.6
EPDM-70	66~75	DCPD	46.1~53.3	6.5
		ENB	46.8~54	4.9

2.5.4 乙丙橡胶的应用

乙丙橡胶的用途十分广泛。它除了不能作为轮胎的胎面胶外，在工业、生活等许多领域都有重要的应用。

(1) 其质轻色浅，故可制造浅色制品，如胶鞋、卫生用品等。

(2) 其电绝缘性能优良且能耐较高的温度，所以可作为电线、电缆的包皮以及其他高压、超高压电器的绝缘材料。

(3) 其耐老化性能和耐水性能优良，可作为水坝、池塘的衬底，桥墩轨垫，以及其他建筑材料。

(4) 其耐水和耐水蒸气性能良好，故可用于制造蒸汽胶管。

(5) 可用作汽车的风雨胶条、水箱胶管、加热器胶管，车盖和车筐的密封材料等。目前，用于汽车部件的乙丙橡胶约占总消费量的 30%~40%。

(6) 乙丙橡胶虽不能作为轮胎的胎面胶，但可用作轮胎的胎侧、胶条和内胎。例如，在丁基橡胶中加入 20% 的三元乙丙胶制汽车内胎，既保持了良好的气密性，又提高了内胎的耐热性。在天然橡胶中加入 25% 的三元乙丙胶做汽车的白胎侧，既实用又经济。在氯丁橡胶中加入 25% 的三元乙丙胶作汽车的胎条，其耐磨性、耐老化性能均有提高。

(7) 乙丙橡胶可与其他橡胶或塑料混用，以此来改善一些橡胶和塑料的性能。例如，加入到聚丙烯、ABS 树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯中，可提高它们的耐冲击、耐屈挠性能和抗撕裂性能。在丁腈橡胶中掺混乙丙橡胶后可提高其耐臭氧性能。

低分子量的乙丙共聚物可作为新型的油品增稠剂。它不但具有良好的增稠能力，且具有较好的氧化安全性、超声剪切稳定性以及清洁排废气性。

2.6 聚丁二烯橡胶

2.6.1 概述

丁二烯聚合时有 1,4-键合，1,2-键合。1,4-键合中还有顺式及反式两种结构，见示意图 2-21 所示。工业上实际使用的聚丁二烯弹性体往往是上述几种结构的无规共聚物，例如镍系高顺式聚丁二烯橡胶含顺-1,4-结构 97%，反-1,4-结构 1%，1,2-结构 2%。

聚丁二烯橡胶的玻璃化温度 T_g 主要决定于分子中所含乙烯基的含量。经差热分析发现，顺式聚丁二烯的玻璃化温度为 -105°C ，1,2-结构的为 -15°C 。随 T_g 的上升，与 T_g 相关的性能，如聚丁二烯的本体黏度、耐低温性、耐磨性、抗湿滑性、弹性等均产生变化。

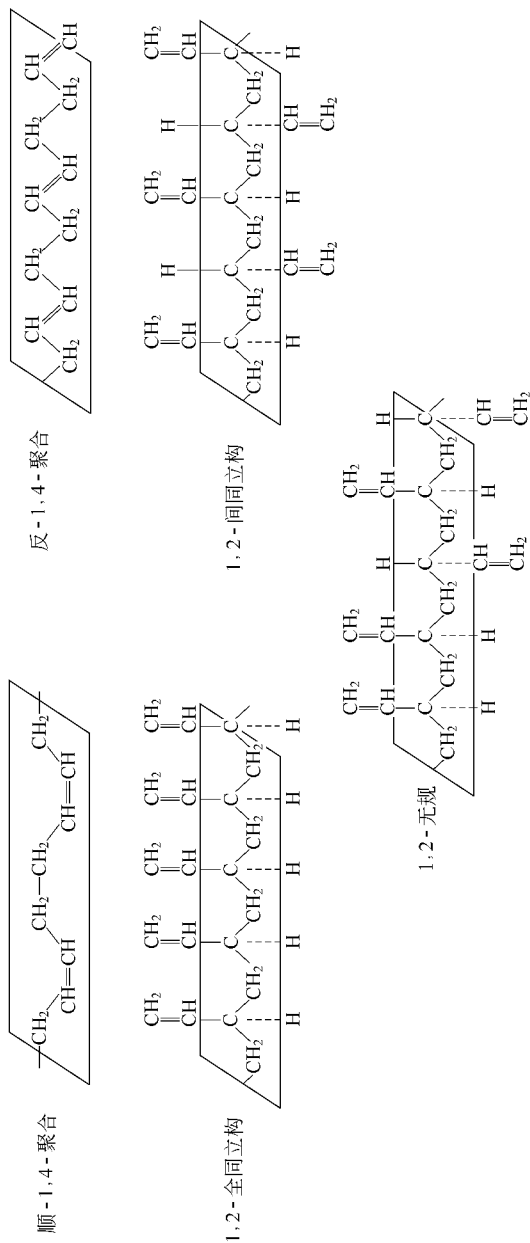


图 2-21 聚丁二烯几种立构示意图

顺、反结构和全同 1,2-及间同 1,2-结构均能结晶。其中顺式结晶的熔点 T_m 为 3°C ，低于天然橡胶结晶的熔点，更低于氯丁橡胶结晶的熔点。顺式结晶最快的温度是 -40°C ，为单斜晶系，晶胞尺寸为 $a=0.46\text{nm}$ ， $b=0.95\text{nm}$ ， $c=0.86\text{nm}$ ，由于顺丁橡胶的结晶能力不太强，所以自补强能力较小。实际上顺丁橡胶中总会有少量非顺式结构。随着非顺式含量的增加，顺丁橡胶的结晶速度将下降，见图 2-22。这对于补强不利，所以

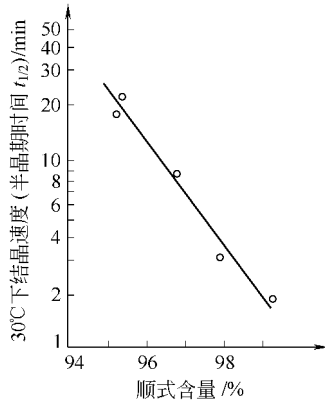


图 2-22 高顺式聚丁二烯的顺式含量与结晶速度的关系

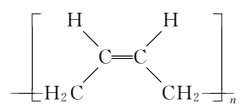
顺丁橡胶中顺式含量越高，结晶速度越快。例如超高顺式聚丁二烯橡胶的拉伸强度比一般的顺丁橡胶高。

与顺式聚异戊二烯橡胶相比，顺丁橡胶的结晶对应变的敏感性低，而对温度的敏感性高。这种敏感性不相同的特征也是使顺丁橡胶的自补强性比天然橡胶的低得多的原因之一，所以顺丁橡胶必须用补强性填料补强后方能有较高的强度。

溶聚聚丁二烯的分子量分布比乳聚的窄，一般分布指数为 $2\sim 4$ ，支化少，凝胶少。特别是烷基锂型催化剂聚合的橡胶分子量分布更窄，一般在 $1.5\sim 2$ 之间。乳液聚合的聚丁二烯不仅分子量分布宽，支化及凝胶也较多。这一切对于橡胶的性能，特别是对加工工艺性能有重要的影响。

2.6.2 聚丁二烯橡胶的特点

(1) 顺式-1,4-聚丁二烯橡胶 分子结构为：



其微观结构见表 2-178。

表 2-178 各类催化体系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的微观结构

催化体系	微观结构		
	顺式-1,4/%	反式-1,4/%	1,2-结构/%
钴系	96~98	1~2	1~2
钛系	90~95	2~4	5~6
镍系	96~98	1~2	1~2
稀土 { 钨系 钼系	96~98	1~2	1~2

基本特性为：耐磨耗性优异；回弹性高；滞后损失小，生热低；玻璃化转变温度低，低温性能好；耐屈挠性能好；撕裂强度较低，因而不耐撕，抗切割性差；抗湿滑性不好；生胶有冷流现象。

性能参数见表 2-179 和表 2-180。

主要应用于制造轮胎胎面、胎侧和胎体等各种部件，也用以制造胶带、胶管、胶鞋以及其他工业制品。在轮胎中使用时多与天然橡胶、丁苯橡胶并用。

(2) 充油高顺式聚丁二烯橡胶 基础胶因系高顺式聚丁二烯橡胶，其分子结构相同。

表 2-179 原料橡胶的性能

聚合形式	加成聚合
聚合方法	配位负离子
聚合体系	溶液
微观结构(丁二烯单元)/%	顺式-1,4 92~98
平均分子量 \bar{M}_n	$(5\sim65)\times 10^4$
\bar{M}_w	$(10\sim160)\times 10^4$
门尼黏度 ML 1+4, 100℃	30~60
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.91~0.93
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-95~-110
熔点/ $^\circ\text{C}$	2(98%~99%顺式)
线膨胀系数/ $(\times 10^{-4}\text{K}^{-1})$ T_g 以下	0.25
T_g 以上	2.37
熔解热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.9~8.4
折射率(20℃)	1.5158

表 2-180 配合橡胶的性能

弹性模量(静态)/MPa	5.2~6.0
剪切模量(动态)(60Hz,100℃)/MPa	1.57~2.25
内部摩擦(60Hz,100℃)/kPa	3.6~5.3
300%定伸应力/MPa	5.4~13.7
拉伸强度/MPa	13.7~22.5
扯断伸长率/%	300~500
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	37~53.9
硬度(JISA)	58~60
压缩永久变形(100℃×2h,压缩35%)/%	11.8~13.4
回弹性/%	55~74
耐磨耗(Akron)/($\text{mm}^3/1000$ 周)	0.0025~0.0060
耐屈挠龟裂(2~75mm)/周	2000~3000
耐热老化(100℃×96h)伸长率变化/%	-50~-58

基本特性为:

- ① 工艺性能有改进,配合剂混入和分散速度较快;
- ② 加工工艺中对温度十分敏感;
- ③ 填充性高,可加入大量油和炭黑,而对硫化胶的物理力学性能影响不大;
- ④ 与天然橡胶、丁苯橡胶并用,可获得较好的综合性能;
- ⑤ 由于充入了油,改善了抗湿滑性,使之远优于普通顺丁橡胶,且在胎面胶中可获得湿抓着性与耐磨性的平衡。

适用于轮胎制造,也可用于胶管、胶带、胶鞋以及其他橡胶制品。在应用中须注意,填充油在不同油浓度梯度的胶料中,会逐渐由高浓度区向低浓度区迁移,导致制品在使用后期胶料性能下降,硬度增高。

(3) 低顺式-1,4 聚丁二烯橡胶 分子结构为 $\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n\text{-}$, 其微观结构为: 顺式-1,4 含量 35%~40%; 反式-1,4 含量为 45%~55%; 1,2-含量为 10%~20%。使用溶剂不同,其微观结构变化较大。由于冷流动性较突出,近年采取使聚合物分子适当支化的方法,以改进冷流动性和改善加工工艺性能。

基本特性为:

- ① 生胶的纯度高,不含凝胶;

- ② 分子量分布窄，因而加工性能不如高顺式聚丁二烯橡胶；
 - ③ 冷流动性较突出，存放时要注意；
 - ④ 低温性能稍差；
 - ⑤ 热塑性比高顺式聚丁二烯橡胶稍高；
 - ⑥ 多与天然橡胶、丁苯橡胶并用；
 - ⑦ 硫化胶性能与高顺式聚丁二烯橡胶相类似。
- 性能参数见表 2-181 和表 2-182。

表 2-181 原料橡胶的性能

聚合形式	加成聚合
聚合方法	负离子
聚合体系	溶液
微观结构(丁二烯单元)/%	顺式-1,4 32~36 反式-1,4 53~58, 1,2-结构 8~11
平均相对分子质量 \bar{M}_n	$(5\sim 10.5)\times 10^4$
\bar{M}_w	$(10\sim 160)\times 10^4$
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	30~55
密度/ $g\cdot cm^{-3}$	0.91~0.93
线膨胀系数/ $(\times 10^{-4}K^{-1})$	1.0
T_g 以下	2.37
T_g 以上	
介电损耗角正切值(50Hz)	0.002~0.07
体积电阻率/ $\Omega\cdot cm^{-1}$	5×10^{15} $5\times 10^{12}(100^\circ C)$

表 2-182 配合橡胶的性能

300%定伸应力/MPa	11.95
拉伸强度/MPa	17.0
扯断伸长率/%	380
撕裂强度/ $kN\cdot m^{-1}$	62.7
硬度(JIS A)	65
回弹性/%	65
耐磨性(Pico 磨耗系数)/($cm^3/80$ 周)	0.004
介电损耗角正切值(50Hz)	0.014(20), 0.012 (-20℃), 0.07(110℃)
体积电阻率/ $\Omega\cdot cm^{-1}$	5×10^{15} , $1.2\times 10^{13}(100^\circ C)$

用于制造轮胎、胶带、胶鞋、自行车胎、防振制品和压出制品，并与塑料掺混用以改性等。

(4) 1,2-聚丁二烯橡胶

① 中 1,2-聚丁二烯橡胶 也称中乙烯基聚丁二烯橡胶（简称 MVBR）。通常是指 1,2-结构含量在 65% 以下的 1,2-聚丁二烯橡胶，其抗湿滑性能及热氧老化性能优于高顺式聚丁二烯橡胶，强度和耐磨耗性稍有下降。该胶的分子量分布窄，工艺性能较差，流动性较大，粘接强度低。一般多与天然橡胶、丁苯橡胶并用。因其玻璃化温度 T_g 约为 -70°C ，可用于制造轮胎，但性能并不令人满意，近年已少见生产。

中 1,2-聚丁二烯橡胶的生胶性能和硫化胶性能见表 2-183 和表 2-184。

表 2-183 中 1,2-聚丁二烯橡胶的生胶性能（英国 Intolene）

门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	40	分子量分布	窄
1,2-结构/%	48		

表 2-184 中 1,2-聚丁二烯橡胶硫化胶性能

项 目	1	2	3	4
生胶				
1,2 结构/%	48	63	54	43
硫化胶				
拉伸强度/MPa	16.2	15.0	16.6	18.2
扯断伸长率/%	410	460	580	650
硬度(邵尔 A)	—	—	58	70
(TMZ)	59	60	—	—

中 1,2-聚丁二烯橡胶可单独用于乘用车胎胎面，可改善抗湿滑性能。也可与天然橡胶、丁苯橡胶并用，制造橡胶制品。

② 高 1,2-聚丁二烯橡胶 也称高乙烯基聚丁二烯橡胶（简称 HVBR）。日本瑞翁公司商品生产的 Nipol 1240 含乙烯基（即 1,2-结构）71%。该胶抗湿滑性好，在高温（60°C）下弹性高，就是说在轮胎行驶时滚动阻力较小。且认为聚丁二烯橡胶中乙烯基含量 72%，呈现滚动阻力与湿抓着性能比通常橡胶有更好的协调，是为适应汽车对轮胎性能要求而开发的轮胎橡胶。Nipol BR 1245 是

BR 1240 的改性产品，其作用是于聚合物末端引入极性基，使聚合物提高高温下的弹性，从而改善胶料的滚动阻力，也增进炭黑吸附聚合物提高炭黑在硫化胶中的分散稳定性。两种牌号聚丁二烯橡胶的性能见表 2-185。

表 2-185 两种牌号聚丁二烯橡胶性能

项 目	Nipol BR1240	Nipol BR1245
微观结构		
1,2/%	71	71
1,4 反式/%	19	19
1,4 顺式/%	10	10
分子量 \bar{M}_n	1.34×10^{-4}	1.59
\bar{M}_w	4.84×10^{-4}	3.61
\bar{M}_n/\bar{M}_w	3.61	2.27
硫化胶性能		
拉伸强度/MPa	17.2	17.0
扯断伸长率/%	380	340
300%定伸应力/MPa	11.8	14.5
硬度(邵尔 A)	63	64

主要用于轮胎制造胎面胶，与天然橡胶并用相容性好。与天然橡胶并用适于制造节能轮胎。

以钴系引发剂溶液聚合制得 1,2-间同立构含量为 90% 的高 1,2-聚丁二烯。日本合成橡胶公司已商品化生产，产品名称为 JSR RB 系列树脂，其牌号与性能如表 2-186 所示。

表 2-186 JSR RB 系列牌号与性能

商品名称	1,2-结构含量/%	污 染 性	备 注
JSR RB 805	90	非污染	间同立构 1,2-聚丁二烯
RB 810	90	非污染	
RB 820	92	非污染	
RB 830	93	非污染	
物理性能			
结晶度/%	10~30	硫化胶性能	
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.90~0.91	300%定伸应力/MPa	9.03
分子量分布	宽	拉伸强度/MPa	13.8
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	75~90	扯断伸长率/%	390
外观	透明颗粒	硬度(JISA)	81
		永久变形/%	56

这类间同 1,2-聚丁二烯分子链柔性差，易结晶，因而熔点较高，不是理想的弹性体而呈现树脂性质，故称 RB 树脂。

(5) 反式-1,4-聚丁二烯橡胶 反式-1,4-聚丁二烯橡胶是丁二烯单体采用钒催化体系经溶液聚合而得，反式-1,4-结构含量可高达 94%~99%。在室温下即已结晶化成树脂状，熔点在 135~150°C 之间。与天然的反式-1,4-聚异戊二烯橡胶，如古塔波橡胶、巴拉塔橡胶和杜仲橡胶的性质相似。反式-1,4-结构含量减少，橡胶的结晶性逐渐降低。其含量在 65%~75% 之间时，在常温下结晶性较低，表现为热塑性，加热时弹性增大。该胶的特点是：定伸应力大，硬度高，耐磨耗性能好；具有耐酸、碱和各种溶剂的性质，耐化学腐蚀；加工性能较好，配以补强填料，硫化胶的拉伸强度、定伸应力提高，弹性低，生热高。可用于制造鞋底、地板、垫圈和电气制品等。德国 Hüls 公司有商品生产，但反式-1,4-结构含量较低，其商品牌号见表 2-187。

表 2-187 反式-1,4-聚丁二烯橡胶商品牌号

商品名称	反式-1,4 含量 /%	污染性	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	油	
				类型	充油量/份
BU Vi1935	35	污染	50	HI-AR	37.5
Vi1945	45	污染	50	HI-AR	37.5
Vi1949	50	非污染	50		
Vi1965	65	污染	50		
Vi1969	70	非污染	50		

(6) 乳聚聚丁二烯橡胶 乳聚聚丁二烯橡胶的微观结构为顺式-1,4 含量 10%~20%，反式-1,4 含量 58%~75%，1,2-结构含量在 25% 以内，各种链节在聚合物分子中呈无规分布。分子量 10 万。

乳聚聚丁二烯橡胶不需塑炼，加工性能好，共混性能也好，与其他双烯烃聚合物如氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶等并用，显示优良的耐屈挠、耐磨和动态力学性能。

乳聚聚丁二烯橡胶及硫化胶物理力学性能列于表 2-188。

表 2-188 乳聚聚丁二烯橡胶配方与性能

配 方		硫化胶性能	
Synpol E-BR 8407	100	硫化条件: 145℃ × 50min	
硫黄	2	300%定伸应力/MPa	4.1
促进剂 DM	2.75	拉伸强度/MPa	16.5
氧化锌	5	扯断伸长率/%	700
槽法瓦斯炭黑	40		

乳聚聚丁二烯橡胶主要用于对耐磨性和低温屈挠性要求高的橡胶制品，与天然橡胶并用的配方和性能列于表 2-189。

表 2-189 乳聚聚丁二烯橡胶与天然橡胶并用配方与性能

配 方				硫化胶性能	
Synpol E-BR 8407	72	硬脂酸	2	硫化条件: 153℃ × 20min	
天然橡胶	48	防老剂 RD	2	拉伸强度/MPa	11.72
硫黄	3	半补强炭黑	55	扯断伸长率/%	620
促进剂 DPG	0.25	芳烃油	12	硬度(邵尔 A)	48
硫化添加剂	0.70	松焦油	8.3		
氧化锌	5				

(7) 新型聚丁二烯橡胶——顺式-1,4-聚丁二烯复合橡胶 基体
分散体

顺式-1,4-聚丁二烯
高熔点 1,2-间同立构聚丁二烯 } 复合橡胶

基本特性为:

- ① 加工性优良;
- ② 胶料收缩率小;
- ③ 压出特性优良, 尺寸稳定性好;
- ④ 模量高, 能获得高硬度的胶料;
- ⑤ 抗屈挠龟裂增长好;
- ⑥ 撕裂强度高;
- ⑦ 耐磨性好, 优于顺丁橡胶。

性能参数见表 2-190 和表 2-191。

表 2-190 原料橡胶的性能

门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	45	灰分/%	0.15
挥发物/%	0.45	正己烷不溶物/%	12

表 2-191 配合橡胶的性能

门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	70	扯断伸长率/%	320
硫化条件 145℃×35min		200%定伸应力/MPa	8.8
拉伸强度/MPa	12.7		

适于轮胎制造和非轮胎制品等。

(8) 氯化顺丁橡胶 (CBR) 基本特性为:

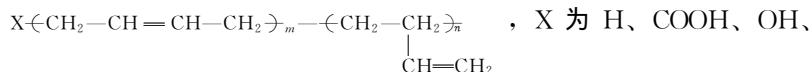
- ① CBR 生胶的门尼黏度和 T_g 随氯含量的增大而增大;
- ② CBR 的混炼性能优于 BR 和 CR; CBR 的硫化速度低于 BR, 但高于 CR, 且随氯含量的增大而减慢; CBR 的焦烧时间长于 BR 和 CR, 且随氯含量的增大而延长;
- ③ CBB 硫化胶的拉伸性能、撕裂强度、硬度、阻燃性和耐油性以及耐热空气老化性能均明显优于 BR, 且氯含量越大, 这些性能越好;
- ④ CBR 的耐油性不如 CR 和 NBR, 但比 BR 有明显的提高, 可以在耐油性要求不太苛刻的制品中使用; CBR 的阻燃性能虽不如 CR, 但 CBR3 已属难燃聚合物, 可以用在阻燃制品中。

硫化胶性能见表 2-192。

表 2-192 硫化胶的性能

项 目	BR	CBR1	CBR2	CBR3	CR	NBR
硬度(邵尔 A)	44	55	59	70	74	63
300%定伸应力/MPa	2.6	3.7	6.6	11.2	14.6	5.9
拉伸强度/MPa	6.0	11.1	19.3	26.3	20.5	19.6
扯断伸长率/%	532	612	624	608	423	695
撕裂强度/kN·m ⁻¹	40.9	41.9	53.2	49.1	47.1	47.1

(9) 液体聚丁二烯橡胶 液体聚丁二烯橡胶的分子结构为:



卤素 Br、Cl、I 等。

基本特性如下:

- ① 橡胶弹性优越;
- ② 由于具有遥爪结构, 使其与交联剂和扩链剂反应而形成弹性体;

- ③ 电绝缘性能良好；
 - ④ 利用主链的双键与马来酸酐等结合反应可以形成多种化学改性聚合物；
 - ⑤ 与固体橡胶比较成本高。
- 性能参数见表 2-193。

表 2-193 原料橡胶的性能

项 目	自由基聚合			阴离子聚合	
	无	OH	COOH	无	COOH
官能团					
微观结构					
顺式-1,4/%	15	60	20	74	30
反式-1,4/%	20	20	60	25	40
1,2-结构/%	65	20	20	1	30
分子量	1000~4000	2800	4000	650~3200	1900~8600
黏度(25℃)/Pa·s	0.15~10	0.5	3.5	0.6	

液体聚丁二烯橡胶主要用作涂料、热固性树脂、其他橡胶或树脂的添加剂，适当控制其交联度，也可制成弹性体。液体高顺式-1,4 聚丁二烯多用作水溶性或非水溶性涂料。

无规羧基液体聚丁二烯橡胶可用作固体火箭推进剂的粘剂，也可制作其他胶黏剂或浇注制品。

端羟基液体聚丁二烯橡胶应用较广，主要有以下几方面。

① 橡胶制品，用于浇注轮胎及多种橡胶制品，如防震材料、绝缘套管、皮带及形状复杂的异型制品等。

② 特种涂料，可制作耐低温涂料、防腐涂料、电绝缘涂料和水溶性涂料等。

③ 胶黏剂，可用于粘接橡胶、聚酯和金属，特点是无溶剂，且可常温硫化。

④ 橡胶和塑料改性剂，可提高橡胶与塑料的塑性、柔性、耐冲击性和固化性能等。

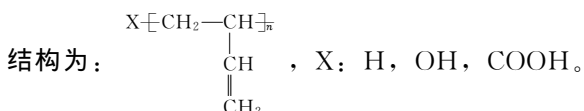
⑤ 封装材料，用于封装电气元件而使之防震防潮。

端羧基液体聚丁二烯橡胶具有优良的耐寒性和弹性，良好的粘接性、介电性能和耐水性，且与通用橡胶和填料有很好的相容性。主要作密封材料、涂料和胶黏剂、环氧树脂和其他高分子材料的改性剂以

及浇注制品等。另一重要用途是作为火箭固体推进剂的粘接剂。

端卤基液体聚丁二烯橡胶是一类灵活多变的液体橡胶。溴、氯或碘端基液体聚丁二烯橡胶与其他橡胶的相容性很好，能在室温或温升下硫化。可配制用于木材、金属、混凝土和玻璃等的优良胶黏剂、密封材料和防水材料。经炭黑或二氧化硅补强，可制取拉伸强度较高、弹性较好的工业制品、浇注和模压制品、管件以及槽罐的衬里材料等。

(10) 液体 1,2-聚丁二烯橡胶 液体 1,2-聚丁二烯橡胶的分子



基本特性为：

- ① 因为在室温下是黏稠液体，可以油漆、涂刷、浸渗和浇注；
- ② 分子量分布非常窄，因而能生产均一制品；
- ③ 添加催化剂可能交联而得到高硬度的树脂；
- ④ 电绝缘性能良好；
- ⑤ 硫化物的回弹性比通常的液体聚丁二烯低。

性能参数见表 2-194。

表 2-194 液体 1,2-聚丁二烯橡胶的性能

项 目	活性配位阴离子聚合		活性阴离子聚合	
	无	OH	COOH	
官能团				
微观结构				
1,2-结构/%	60~90	85~90		85~90
反式-1,4/%	5~30	5~10		5~10
密度/g·cm ⁻³	0.86~0.89	0.88		0.89
分子量 \bar{M}_n	1000~4000	1000~2000		1000~2000
黏度/Pa·s	2.2~200	3~55		5~60
流动点/℃	-15~23	3~23		7~20

主要用于天然橡胶、二元乙丙橡胶、三元乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶过氧化物硫化的共剂，用于油漆、涂料作干性油，橡胶或树脂的改性剂、胶黏剂等。

(11) 丁钠橡胶 丁钠橡胶是以金属钠为引发剂由丁二烯气相

或液相聚合制得，是聚丁二烯橡胶系列较早工业化的一个品种，具有良好的热氧老化性、耐磨性和耐屈挠性，但强度低，粘接强度低，耐寒性较差。其微观结构以 1,2 结构为主。含量为 65%~70%，反式-1,4 含量 15%~25%，顺式-1,4 含量 10%~15%。支化度大，分子量分布较宽。不需塑炼，有良好的加工性能，易与配合剂填料等混合，压出压延表面光滑。主要用于制造工业胶板、胶管、胶垫、压出制品以及胶鞋等，也可用于机械、石棉加工和电机制造等工业部门。随着丁苯橡胶和溶液聚丁二烯橡胶的发展，丁钠橡胶已为它们所取代，产量很少。

(12) 丁锂橡胶 丁锂橡胶是以金属锂为引发剂，由丁二烯气相聚合制得。其微观结构以反式-1,4 为主，含量达 50%~60%，顺式-1,4 含量 5%~10%，1,2 结构含量为 40%。脆性温度 $-70\sim-75^{\circ}\text{C}$ ，密度 $0.90\sim 0.92\text{g}/\text{cm}^3$ ，数均分子量 15 万~25 万， $\bar{M}_n/\bar{M}_w = 10\sim 15$ ，玻璃化温度 -75°C ，丁锂橡胶的配方和硫化胶性能列于表 2-195。

表 2-195 丁锂橡胶配方和硫化胶性能

配 方		性 能	
丁锂橡胶	100	生胶门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	28~38
硫黄	1.5	灰分/%	0.5 以下
促进剂 CZ	1	硫化胶性能	
氧化锌	5	拉伸强度/MPa	14.3
硬脂酸	4	扯断伸长率/%	416
高耐磨炉黑	50	300%定伸应力/MPa	10.6
六线油	10	永久变形/%	4
		硬度(邵尔 A)	70

丁锂橡胶目前生产不多，已为 1,2-聚丁二烯橡胶所取代。我国也有很少量生产，主要是为满足某些产品的需要。

2.6.3 聚丁二烯橡胶的品种与性能

2.6.3.1 国内品种与性能

(1) 燕山石油化工股份有限公司燕山牌聚丁二烯橡胶(表 2-196)，催化体系为镍系。

表 2-196 燕山牌聚丁二烯橡胶性能与用途

牌号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
BR9000	96~98	40~50	轮胎、输送带、胶管、模压制品、鞋底以及海绵胶等橡胶制品
BR9002	96	37~41	高抗冲聚苯乙烯改性
BR9003	96	37~45	高抗冲聚苯乙烯改性
BR9004	96	37~45	主要用于 HIPS、ABS 等塑料改性

(2) 锦州石化股份有限公司锦花牌聚丁二烯橡胶 (表 2-197)。

表 2-197 锦花牌聚丁二烯橡胶性能与用途

牌 号	催化 体系	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
BR9000	镍系	96~98	40~50	轮胎、输送带、胶管、模压制品、鞋底
BR9100	钨系	96~98	40~50	以及海绵胶等橡胶制品

(3) 齐鲁石化充油 BR。

BR9073 与国外同类产品性能对比见表 2-198。

表 2-198 齐鲁 BR9073 与国外同类产品性能对比

性 能	Nipol 1441	JSR31	齐鲁 BR9073
硫化胶性能(145℃×35min)			
硬度(邵尔 A)	67	65	66
300%定伸应力/MPa	13.3	12.1	12.6
拉伸强度/MPa	18.8	15.7	17.1
扯断伸长率/%	408	423	401
扯断永久变形/%	5	7	6
撕裂强度/kN·m ⁻¹	46.1	44.4	43.0
阿克隆磨耗量/cm ³	0.011	0.015	0.014
回弹值/%	47	43	46
屈挠龟裂(割口法, 5万转)/mm	22.0	21.3	20.7
疲劳生热(4.45mm, 1MPa, 55℃)			
温度/℃	24	25	23
永久变形/%	3.2	4.5	3.2
终动压缩率/%	13.1	19.8	16.9
热空气老化后性能(100℃×24h)			
拉伸强度变化率/%	-18	-4	-7
扯断伸长率变化率/%	-41	-23	-30

由表 2-198 可见，齐鲁 BR9073 的基本性能与国外同类产品相当，部分性能稍优。

BR9073 有良好的加工性能。加工时胶料易与各种配合剂混合，从而缩短炼胶时间，降低能量消耗，提高加工设备生产能力。BR9073 具有高填充性。可以降低胶料成本。与 NR 和 SBR 并用可获得较好的综合性能。另外，使用 BR9073 可提高橡胶制品的质量，用于制造轮胎，可以提高轮胎的耐磨和抗湿滑性能，减小轮胎的滞后损失和内生热，克服胎面老化龟裂及崩花掉块现象，其效果远优于普通 BR。BR9073 还可用于胶管、胶带和鞋底等橡胶制品。

BR9053 性能见表 2-199。

表 2-199 齐鲁 BR9053 性能

项 目	编 号			
	1	2	3	4
油的质量分数	0.267	0.273	0.271	0.270
生胶门尼黏度(ML 1+4,100℃)	32.0	36.0	33.5	33.0
混炼胶门尼黏度(ML 1+4,100℃)	65.0	79.5	66.5	70.5
硫化胶性能(145℃)				
300%定伸应力/MPa				
硫化 25min	8.7	9.1	9.4	9.1
硫化 35min	9.5	9.4	10.2	9.5
硫化 50min	9.8	9.7	10.2	9.4
拉伸强度(硫化 35min)/MPa	14.8	15.2	14.2	13.5
扯断伸长率(硫化 35min)/%	422	432	393	391

由表 2-199 可见，齐鲁 BR9053 的物理性能良好。

BR9053 除具备 BR9073 的性能优点外，还具有非污染型橡胶的特点，可广泛用于轮胎、胶鞋、胶布以及其他浅色或彩色制品。

(4) 台湾合成橡胶公司，商品名称为 Taipol 的聚丁二烯橡胶(表 2-200)，顺式-1,4 含量除 BR015H 牌号为 96% 外，其余均为 98%，BR0153 牌号填充了 37.5 份芳烃油。

表 2-200 Taipol 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
BR0100	43	BR015H	40
BR0150	43	BR0153	38

除此之外还有上海高桥石油化工公司申江牌、岳阳石油化工总厂巴陵牌聚丁二烯橡胶均采用镍催化体系，顺式-1,4 含量为96%~98%，门尼黏度（ML 1+4, 100℃）为40~50；主要用于轮胎、输送带、胶管、模压制品、鞋底以及海绵胶等橡胶制品。

茂名石化石烯公司采用锂催化体系，生产的南海牌低顺式聚丁二烯橡胶，牌号为BRF250。顺式-1,4 含量为38%，主要用于塑料改性、轮胎、胶黏剂等。

2.6.3.2 国外品种与性能

(1) 德国拜耳公司 (Bayer AG) 的聚丁二烯橡胶。

Buna 钕系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶，顺式-1,4 含量 $\geq 96\%$ ，挥发分 $\leq 0.5\%$ ，有机酸含量 $\leq 1\%$ ，贮存期约一年，主要用于轮胎胎面、胎侧、工业制品等（表 2-201）。

表 2-201 Buna 钕系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	色 泽	灰分/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度/ $g \cdot cm^{-3}$
CB22	无色/淡褐色	≤ 0.3	58~68	0.91
CB23	无色/淡褐色	≤ 0.5	46~56	0.91
CB24	无色/淡褐色	≤ 0.5	38~48	0.91
CB29 ^①	深褐色	≤ 0.5	32~42	0.92

① 充油量为 37.5%。

Taktene 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶，顺式-1,4 含量 $\geq 95\%$ ，贮存期一年，主要用于轮胎胎面、胎侧、工业制品（表 2-202）。

表 2-202 Taktene 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	色 泽	挥发分 /%	有机酸 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 / $g \cdot cm^{-3}$
220	无色	≤ 0.5	≤ 0.2	35~45	0.91
1220	无色	≤ 0.7	≤ 0.3	36~46	0.91
1203	无色	≤ 0.7	≤ 0.3	38~48	0.91
1203G1	无色	≤ 0.75	≤ 0.5	35~45	0.91
1359 ^①	黑色	≤ 0.75	≤ 0.5	50~68	1.12

① 灰分为 32%~35%，充油量为 21%~25%。

Buna 钛系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶，顺式-1,4 含量 $\geq 91\%$ ，有机酸含量 $\leq 2\%$ ，淡棕色，贮存期约一年，主要用于轮胎胎面、胎侧、工业制品等（表 2-203）。

表 2-203 Buna 钛系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	挥发分/%	灰分/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
CB11	≤0.5	≤0.5	44~50	0.91
CB30 ^①	≤0.7	≤0.6	32~42	0.92

① 充油量为 25.8%~28.8%。

Buna 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 37.5%~42.5%, 挥发分≤0.75%, 灰分≤0.2%, 乙烯基含量为 7.5%~12.5%, 贮存期约一年(表 2-204)。

表 2-204 Buna 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	色泽	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³	用 途
CB35NF	无色	30~40	0.91	轮胎胎面、胎侧、鞋、胶带及其他工业制品
CB45NF	无色	40~50	0.91	轮胎胎面、胎侧、鞋、胶带及其他工业制品
CB55NF	无色	50~60	0.91	轮胎胎面、胎侧、鞋、胶带及其他工业制品
CB65	白色	60~65	0.91	轮胎胎面、胎侧
CB100 ^①	棕色	35~45	0.92	轮胎胎面、胎侧

① 充油量为 21%~25%。

Buna 塑料改性用聚丁二烯橡胶的性能见表 2-205, Taktene 塑料改性用聚丁二烯橡胶的性能见表 2-206。

表 2-205 Buna 塑料改性用聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	催化体系	顺式-1,4 含量/%	溶液黏度 ^① /mPa·s	防 老 剂
BCB1406	钴系	97	60	Irganox1076
BCB1407	钴系	97	70	Irganox1076
BCB1409	钴系	97	90	Irganox1076
BCB1410	钴系	97	100	Irganox1076
BCB1412	钴系	97	120	Irganox1076
BCB1414	钴系	97	140	Irganox1076
BCB1415	钴系	97	150	Irganox1076
BCB1416	钴系	97	160	Irganox1076
BCB502T	锂系	40	90	Irganox1520
BCB527T	锂系	40	150	Irganox1520
BCB528T	锂系	40	159	Irganox1520
BCB529T	锂系	40	170	Irganox1520
BCB530T	锂系	40	250	Irganox1520
BCB565T	锂系	40	44	Irganox1520

① 5% 苯乙烯溶液中, 25℃。

表 2-206 Taktene 塑料改性用聚丁二烯橡胶的性能

牌号	催化体系	顺式-1,4 含量/%	溶液黏度 ^① /mPa·s	防老剂
1202	钴系	97	67	Irganox1076/TNPP
1202H	钴系	97	67	Irganox1076
380	锂系	40	94	Irganox1076/TNPP
550	锂系	40	169	Irganox1076/TNPP
550T	锂系	40	169	Irganox1520
710	锂系	40	265	Irganox1076/TNPP

① 5% 苯乙烯溶液中，25℃。

(2) 美国桥石/费尔斯通公司 (Bridgestone/Firestone Inc.) 的聚丁二烯橡胶。

Dinene 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶，顺式-1,4 含量 ≤ 40%，乙烯基含量为 10% (表-207)。

表 2-207 Dinene 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	用 途	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	用 途
35NF	37	轮胎、橡胶制品	45NF	45	塑料改性
INT. 40A	40		55AC10	53	
INT. 50A	48		55AC15	52	
35AC10	37	塑料改性	55NF	52	轮胎、橡胶制品
40NF	40	轮胎、橡胶制品	70AC	71	

注：Dinene AC 聚合物用于聚苯乙烯 ABS 的改性剂；Dinene NF 聚合物用于轮胎和其他挤压及模压橡胶制品。

Dinene 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶，顺式-1,4 含量为 96%，密度为 0.9g/cm³。主要用于轮胎、橡胶制品 (表 2-208)。

表 2-208 Dinene 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)
600	50	645	45
635	35	660	54

(3) 美国道化学公司 (Dow Chemical Company) 的聚丁二烯橡胶 (表 2-209 和表 2-110)。

表 2-209 美国道化学公司通用聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	催化 剂	挥发 分/%	总灰 分/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特 性 及 用 途
SE BR-1203H(21KB PDF)	钴系	≤0.5	≤0.1	45~51	轮胎、输送带、鞋、工业制品 加工性能好,用于轮胎、输送带、鞋、工业制品 加工性能极好,用于轮胎、高尔夫球、输送带、鞋、工业制品
SE BR-BCP817(21KB PDF)	钴系	≤0.6	≤0.05	29~35	
Buna cis132-Schkopau(20KB PDF)	镍系	≤0.2	≤0.1	42~48	

注: 顺式-1,4 含量≥96%。

表 2-210 美国道化学公司塑料改性用聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	催化 剂	顺式-1,4 含量/%	乙烯基 含量/%	支化度	溶液黏度 ^① /mPa·s	湿凝胶 指数
SE BR-1202B(20KB PDF)	钴系	≥96	2	高	31~45	≤5
SE BR-1202D(18KB PDF)	钴系	≥96	2	中	63~80	≤5
SE BR-1202E(18KB PDF)	钴系	≥96	2	中	80~100	≤5
SE BR-1202G(19KB PDF)	钴系	≥96	2	中/低	117~145	≤5
SE PB-4300(17KB PDF)	锂系	≥36.5	12.5	低	85.0	ND ^②
SE PB-5800(18KB PDF)	锂系	≥36.5	12.5	低	170.0	ND ^②

①5%苯乙烯溶液中, 25℃; ②不确定。

(4) 美国固特异轮胎和橡胶公司 (Goodyear Tire & Rubber Co.) 采用钛系和锂系催化体系生产高顺式和低顺式聚丁二烯橡胶, 商品名称为 Budene。

Budene 钛系高顺式聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 98%, 主要用于轮胎胎面、胎侧、胶带、胶管、工业制品 (表 2-211)。

表 2-211 Budene 钛系高顺式聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	色 泽	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
1207	无色	55	0.91
1208	无色	45	0.91
1254 ^①	深棕色	45	0.93

① 高芳烃油填充量为 25 份。

Budene 锂系低顺式聚丁二烯橡胶 (表 2-212)。

表 2-212 Budene 锂系低顺式聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	色泽	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³	用 途
Budene1209	无色	35	45~53	0.91	轮胎胎面、胎侧、塑料改性、工业制品、鞋
Budene1255 ^①	深棕色	20	50	0.93	轮胎胎面、工业制品等

① 充油量为 37.5 份。

(5) 美国 Ameripol Synpol 公司的乳液聚合聚丁二烯橡胶, 商品名称为 Synpol, 门尼黏度 (ML 1+4, 100℃) 为 34, E-BR8407 和 E-BR8418 两牌号填充了 37.5 份芳烃油, E-BR8411 和 E-BR8419 两牌号填充了 37.5 份环烷油, 主要用于轮胎、输送带、胶管、机械制品、鞋底等。

(6) 法国米其林公司 (Michelin et Cie) 商品名称为 Cisdene 的聚丁二烯橡胶 (表 2-213)。

表 2-213 Cisdene 聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
1202B	96.5	32
1203	98	40

(7) 意大利 Polimeri Europe S. r. l 公司的聚丁二烯橡胶。

Intene 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 36% (表 2-214)。

表 2-214 Intene 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
P30/AM	60	
50	48	轮胎胎面、胎侧、聚苯乙烯改性
50A	49	轮胎胎面、胎侧、聚苯乙烯改性
OE65 ^①	43	轮胎胎面、胎侧、聚苯乙烯改性

① 填充了 37.5 份芳烃油。

Euoprene Neocis 钨系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 97.5%, 乙烯基含量为 0.8% (表 2-215)。钛系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶性能见表 2-216。

表 2-215 Europrene Neocis 钕系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³
BR40	45	0.89
BR60	60	0.89
BROE ^①	33	0.92

① 填充了 37.5 份芳烃油。

表 2-216 钛系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
Europrene Cis	93	45
Europrene Hcis	98	45

(8) 日本瑞翁公司 (Nippon Zeon Co., Ltd.) 的聚丁二烯橡胶, 商品名称为 Nipol。

Nipol 钕系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 98% (表 2-217)。

表 2-217 Nipol 钕系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能和用途

牌 号	色泽	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	用 途
BR1220	无色	43	轮胎胎面、胎侧、运输带、V 带、鞋、模压及挤压工业制品、垫片、密封及涂层纤维
BR1220S	无色	40	聚苯乙烯改性
BR1441 ^①	棕色	35	轮胎胎面、胎侧、运输带、V 带、鞋、模压及挤压工业制品、垫片、密封及涂层纤维

① 填充了 37.5 份芳烃油。

Nipol 高 1,2-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,2 含量为 90%, 主要用于轮胎胎面、胎侧 (表 2-218)。

表 2-218 Nipol 高 1,2-聚丁二烯橡胶的性能

牌号	色泽	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	牌号	色泽	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)
BR1240	无色	45	BR1245	棕色	45
BR1241	无色	36			

Nipol 低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 主要用于聚苯乙烯改性 (表 2-219)。

表 2-219 Nipol 低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
BR1241S	36	38
BR1242S	37	53

(9) 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 的聚丁二烯橡胶。

JSR 高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 主要用于轮胎、胶带、胶管、鞋、体育制品、胶布、机械制品等 (表 2-220)。

表 2-220 JSR 高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
BR01	96	44
BR11	96	43
BR02	94	43
BR02L	94	33
BR02LL	94	28

JSR 低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 35%, 主要用于轮胎、塑料改性、鞋等 (表 2-221)。

表 2-221 JSR 低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
BR71	51
BR71L	34

JSR 充油聚丁二烯橡胶, 主要用于轮胎、胶带、胶管、机械制品 (表 2-222)。

表 2-222 JSR 充油聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	填 充 油	
			种类	充油量/份
BR31	96	35	芳烃油	37.7
BR32	94	35	芳烃油	37.5
BR21	96	30	环烷油	37.5

JSR 间规 1,2-聚丁二烯橡胶具有低结晶,耐臭氧性、耐候性、耐热性、滞后性、流动性优异等特点。主要用于轮胎、鞋、海绵制品,挤出硫化制品,各种高硬度橡胶制品、透明制品,各种橡胶、树脂改性及其他工业制品。还可用作反应助剂、感光性材料、热硬化树脂制品等(表 2-223)。

表 2-223 JSR 间规 1,2-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	1,2 结构含量/%	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³
RB810	90	35	0.901
RB820	92	35	0.906
BR830	93	30	0.909
RB805	90		0.898

(10) 日本旭化成公司 (Asahi Kasei Co.) 生产锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶,商标名称为 Asadene,顺式-1,4 含量为 36% (表 2-224)。

表 2-224 Asadene 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
NF35R	35	NF55AS	55
NF35AS	35	55NFA	55
NF50R	50	531 ^①	55

① 充油量为 37.5 份。

(11) 日本宇部兴产工业公司 (Japan Ube Industries, Ltd.) 的高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶 (表 2-225)。

表 2-225 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	乙烯基 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	密度 /g·cm ⁻³
BR100	97	2	43	0.91
BR130B	95	3	30	0.91
BR13HB	95	3	30	0.91
BR150	97	2	43	0.91
BR150B	96	2	43	0.91
BR150L	98	1	43	0.91
BR153A ^①	97	2	38	0.92
BR15HB	96	2	40	0.91
VCR309	89	9	39	0.91
VCR412	86	12	45	0.91

① 填充了 37.5 份芳烃油。

(12) 韩国锦湖石油化学公司 (Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd.) 的聚丁二烯橡胶。

镍系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 96% (表 2-226)。

表 2-226 镍系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
KBR01	45	KBR31	35
KBR01L	30		

① 填充了 37.5 份芳烃油。

锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 33%~35% (表 2-227)。

表 2-227 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
KBR710	51	KBR711	51
KBR710L	32	KBR720	35
KBR710S	51	KBR750	55

(13) 印度石油化学公司 (Indian Petrochemical Co., Ltd.) 商品名称为 Cisamer 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶 (表 2-228)。

表 2-228 Cisamer 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
1202	96.5	37	1220	96~98	45
1203	93	45			

(14) 西班牙 Dynasol Elastomeeros Santander 公司的低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 商品名称为 Calprene, 顺式-1,4 含量为 38% (表 2-229)。

表 2-229 Calprene 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
248	48
277 ^①	40

① 填充了 37.5 份芳烃油。

(15) 澳大利亚 Qencs 公司 (Qenos Co.) 采用钴系催化剂生产钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 商品名称为 Austrapol (表2-230)。

表 2-230 Austrapol 钴系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	顺式-1,4 含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
BR1202	96.5	37	BR1220A	98	48
BR1220	96~98	45	BR1252 ^①	96.5~98	35

① 填充了 37.5 份芳烃油。

(16) 巴西 Petroflex/Coperbo 公司的低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶, 商品名称为 Coperflex, 顺式-1,4 含量为 36% (表 2-231)。

表 2-231 Coperflex 锂系低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
BR40 ^①	35	BR55	55
BR45 ^①	47	BR55GP	53

① 填充了 40 份环烷油。

(17) 俄罗斯的高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶顺式-1,4 含量为 92%~93% (表 2-232)。

表 2-232 钛系高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
SKD-EF	40~50	SKD	40~60
SKDM	40~50	SDK-PS	40
SKDPS	48~58		

2.6.4 聚丁二烯橡胶的应用

(1) 制造轮胎 顺丁橡胶作为通用橡胶, 其产量的 85%~90% 用来制造轮胎, 例如, 它与 SBR-1500 的共混胶 (顺丁橡胶约占 25%~50%) 可用作乘用车轮胎的胎面胶。它与天然橡胶的共混胶 (顺丁橡胶约占 25%~50%) 可用作载重汽车轮胎的胎面胶; 当天然橡胶的用量为 75% 时可用做越野载重汽车轮胎的胎面胶。

顺丁橡胶与其他橡胶制成的共混胶轮胎具有耐磨性能较高、使

用寿命长以及生成热低等多方面优点。

目前，轮胎工业正朝着能耗低的子午胎方向发展。由于顺丁橡胶的滚动摩擦阻力低于丁苯橡胶，所以它与天然橡胶的共混胶更能满足子午胎的要求。

(2) 其他制品 顺丁橡胶适用于制造白色或透明的鞋底，它与丁苯橡胶的共混胶还可作为胶布的布面胶。

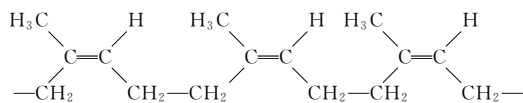
顺丁橡胶能溶于矿物油、植物油或某些溶剂，溶后可用做橡胶腻子的添加剂。它与醇酸树脂并用可作为涂料。此外还可作为漆布和防织品的浸渍剂。

(3) 用于塑料的改性 顺丁橡胶具有高弹性和优异的耐低温性能，所以常用于苯乙烯系树脂的改性，经顺丁橡胶改性后的树脂具有较高的韧性和抗冲击强度。此外，它还能与聚丙烯、聚氯乙烯等热塑性塑料共混，以改良这些塑料的韧性。

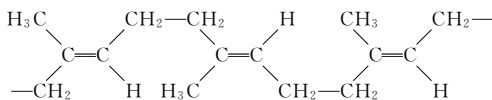
2.7 聚异戊二烯橡胶

2.7.1 概述

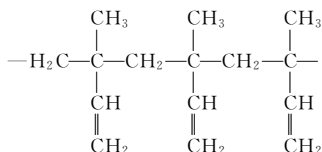
聚异戊二烯橡胶是以异戊二烯单体为原料，应用有规立构催化系统，在溶液介质中聚合而成，其化学结构式为：



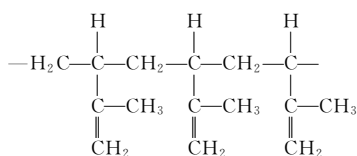
顺式-1,4 结构 (三叶橡胶)



反式-1,4 结构



1,2 结构



3,4 结构

由于采用不同的催化体系，聚合物的分子量、分子量分布等特征有所不同。

采用齐格勒-纳塔催化剂（三烷基铝/卤化钛）制得的聚异戊二烯橡胶，顺式-1,4 结构含量为 96%~97%；分子量较低，数均分子量在 25 万~50 万之间；分子量分布较宽，较易结晶，在高温下有较高的强力。此种橡胶成型粘接性大、撕裂性能良好。

采用有机锂催化剂制得的聚异戊二烯橡胶，顺式-1,4 结构含量为 92%~93%；分子量较大，黏均分子量约为 250 万；分子量分布较窄，弹性好，生热低，流动性好，易于注压成型。

以上二类催化剂合成的顺式-1,4 结构聚异戊二烯橡胶，分子结构、分子量及其分布、特性黏度以及相对密度等都与天然橡胶相似。

采用三氯化钒/烷基铝作催化剂制得的反式聚异戊二烯橡胶，反式-1,4 结构含量为 98%，分子量在 5 万~15 万范围。这种橡胶与古塔波橡胶和巴拉塔橡胶物理和化学性质相似。

采用五氯化钼/三乙基铝作催化剂，在低温（-30~-40℃）下，以环戊烯为单体开环聚合而得全顺式聚戊烯橡胶，顺式结构含量达 99%。这种橡胶低温性能良好，可作低温材料。目前未正式生产。

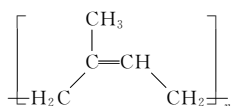
采用钨-铝复合催化剂，以环戊烯为单体开环聚合制得的反式聚戊烯橡胶，反式结构含量达 90% 以上，具有自补强结晶性、生胶强度和抗撕裂大等特点，可用作轮胎及其他工业制品。

聚异戊二烯橡胶一经出现，立即引起人们的注意，因为它的结构性能与天然橡胶相似。它可以部分或全部代替天然橡胶使用，有“合成天然橡胶”之说。由于其性能优越，世界各国争相发展，特别

是缺乏天然橡胶的国家更为重视，到目前已有十多个国家进行生产。

2.7.2 聚异戊二烯橡胶分类

(1) 顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶 分子结构为



基本特性为：

- ① 颜色透明光亮，无气体；
- ② 比天然橡胶纯净，凝胶含量少，无杂质，质量均一；
- ③ 不需塑炼，混炼简便，冬季不用保温；
- ④ 硫化胶的机械强度高，物理性能均衡性好，为最接近天然橡胶的合成橡胶；

⑤ 粘接性好，流动性好，加工容易，但易发生降解，硫化速度较慢；

⑥ 振动吸收性和电性能好。

性能参数见表 2-233 和表 2-234。

表 2-233 原料橡胶性能

项 目	数 值
聚合形式	加成聚合
聚合方法	负离子, 配位负离子
聚合体系	溶液
微观结构(异戊二烯单元)/%	顺式-1,4, 91.0~98.7
平均分子量	
\bar{M}_n	$7.7 \times 10^4 \sim 250 \times 10^4$
\bar{M}_w	$5 \times 10^4 \sim 580 \times 10^4$
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	40~96
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.9~0.91
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-72~-63
脆性温度/ $^\circ\text{C}$	-56~-67
热分解温度/ $^\circ\text{C}$	300~400
折射率(25℃)	1.521

表 2-234 配合橡胶性能

项 目	数 值
弹性模量	
剪断(动态)(60Hz, 100°C)/MPa	1.37~2.06
内部摩擦/kPa	
60Hz, 25°C	9
60Hz, 100°C	2.5
拉伸强度/MPa	22.5~28.4
伸长率/%	430~670
300%定伸应力/MPa	8.8~14.7
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	53.9~83.3
硬度(JIS A)	56~58
压缩永久变形/%	
70°C×22h	18~24
100°C×22h	53~62
磨耗(Akron)/($\text{cm}^3/1000$ 周)	0.4

能基本代替天然橡胶，用于轮胎、胶带、胶管、鞋和其他工业制品。尤适于制造食品用制品、医药卫生制品及橡胶丝、橡胶筋等日用制品。

(2) 充油顺式-1,4 结构聚异戊二烯橡胶 填充各种不同份量的油(如环烷油等)，不仅能改善充油顺式-1,4 聚异戊二烯橡胶的某些物理力学性能，且可降低成本。它与天然橡胶、丁苯橡胶物理力学性能的比较见表 2-235。

表 2-235 充油顺式-1,4 结构聚异戊二烯橡胶与天然橡胶、丁苯橡胶物理力学性能比较

配 方	充油 IR-500	天然橡胶	丁苯橡胶(1500)
生胶	100	100	100
防老剂 D	1	1	1
氧化锌	5	5	5
硬脂酸	3	3	3
高耐磨炭黑	50	50	50
硫黄	2.0	2.5	1.75
次磺酰胺促进剂	0.6	0.75	1.5
物理性能			
300%定伸应力/MPa	9.3	17.1	10
拉伸强度/MPa	21	29	20.5
古特里奇生热/°C	30	42	58
回弹率/%	72	73	48
撕裂强度/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$			
24°C	740	1120	520
100°C	480	600	340

聚异戊二烯橡胶充油后，硬度、定伸强度和拉伸强度降低，伸长率增加，其性能的变化随充油量的增加而增大（见表 2-236）。

表 2-236 聚异戊二烯橡胶充油量对物理力学性能的影响

充油量/份	0	15	25	300%定伸应力/MPa	1.97	1.77	1.48
物理力学性能				500%定伸应力/MPa	3.87	3.51	3.23
硬度(邵尔 A)	56	55	50	725%定伸应力/MPa	14.8	13.2	10.3
100%定伸应力/MPa	0.91	0.70	0.35				

油的分子量对物理力学性能有一定的影响，使用分子量低的油，胶料的物理力学性能稍为降低。油中芳香族的含量对硫化胶的性质影响不明显。

(3) 反式-1,4-聚异戊二烯橡胶 基本特性为：

① 性能与天然的古塔波橡胶、巴拉塔橡胶和杜仲橡胶相同；
② 在 60℃ 以下迅速结晶，是具有高硬度高拉伸强度的结晶型聚合物；

③ 未硫化的生胶有热塑性弹性体的性质，在高温下呈流动性，在常温下具有硫化胶的物理力学性能；

④ 硫化胶具有强韧的力学性能；

⑤ 硫化加深而不溶于沸苯。

性能参数见表 2-237 和表 2-238。

表 2-237 原料橡胶性能

微观结构(异戊二烯单元)/%	反式-1,4 99	300%定伸应力/MPa	18.7~18.8
门尼黏度(ML 1+4,100℃)	30	拉伸强度/MPa	27.7~29.8
结晶度/%	28~36	扯断伸长率/%	420~450
密度/g·cm ⁻³	0.95	撕裂强度/kN·m ⁻¹	83.3~90.2
玻璃化转变温度 T _g /℃	-68	硬度(JIS C)	76~78
熔点/℃	64~67(α型) 56.5~60.5(β型)		

表 2-238 配合橡胶性能

300%定伸应力/MPa	12~14.6	撕裂强度/kN·m ⁻¹	60.7~62.7
拉伸强度/MPa	25.2~28.8	硬度(JIS C)	67~75
扯断伸长率/%	500~590		

主要用于高尔夫球的包覆层、整形外科的整形材料和代替外科用石膏制作夹板加固材料等；压敏胶黏剂；纸、纤维、皮革修补片等的热密封涂料；填缝料（与丁基橡胶）；热塑性塑料的改性剂以改进抗冲击性和扯断伸长率；安全鞋尖部的垫片和织物的浸渍剂；采矿设备、海底电缆外层以及槽衬里的涂料等。

(4) 液体异戊橡胶 单体异戊二烯在溶液中，经阴离子聚合或配位阴离子聚合，于控制聚合下得到液体异戊橡胶。

基本特性为：

- ① 无色透明、无臭；
- ② 粘接性极好；
- ③ 可以用硫黄硫化；
- ④ 带有官能团的可以用金属氧化物、胺类交联；
- ⑤ 液体聚异戊二烯橡胶成本高。

性能参数见表 2-239。

表 2-239 原料橡胶性能

项 目	未 改 性	羧 基 改 性
羧基(每 100 单位异戊二烯含有)	无	1.0~3.5
分子量 \bar{M}_w	$(2.9\sim 4.7)\times 10^4$	2.5
分子量分布 \bar{M}_w/\bar{M}_n	约 2	
密度/ $g\cdot cm^{-3}$	0.91	0.92
熔融黏度/ $Pa\cdot s$	74~480	98~180
溶液黏度(20%甲苯, 25℃BL 型黏度计)/ $Pa\cdot s$		0.013~0.017
挥发分/%	0.45	0.45
碘价/(g/100g)	368	

由于液体异戊橡胶的粘接性极好，主要用于粘接剂，也用于橡胶改性剂和树脂改性剂等。

(5) 全顺式聚戊烯橡胶 全顺式聚戊烯橡胶还未工业化生产，但有某些特殊的性能，其结构为： $-(CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ 。

全顺式聚戊烯橡胶的性质见表 2-240。

全顺式聚戊烯橡胶硫化胶是非结晶性物质，有极低的玻璃化温度，因此，低温性能特好；拉伸强度、定伸强度、撕裂强度随温度下降而增大；伸长率则变化不大（见表 2-241）。

表 2-240 全顺式聚戊烯橡胶的性质

外观	半透明橡胶状,琥珀色
耐溶剂性(室温)	能溶于脂肪族、芳香族、氯化烃等溶剂;不溶于低沸点醇和酮
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.89
顺式含量/%	99
反式含量/%	1.0
灰分含量/%	0.16
特性黏度	2.40
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	26
X 射线(+20~-40℃, 500%伸长)	无定形
玻璃化温度/℃	-135 ^① ; -105 ^② ; -114 ^③

①用屈挠模数法测得; ②用剪切模数法测得; ③用差热分析法测得。

表 2-241 不同温度下全顺式聚戊烯橡胶的物理力学性能

温度/℃	23	-20	-50	-70	-90
拉伸强度/MPa	16.8	14.8	22.5	28.4	39.2
伸长率/%	500	420	490	490	495
100%定伸应力/MPa	2.4	2.5	3.2	3.7	6.1
200%定伸应力/MPa	4.8	5.3	6.4	7.9	12.6
300%定伸应力/MPa	8.8	9.3	11.3	14.2	21.3
撕裂强度/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	510	500	530	820	1330
配方:生胶	100	防老剂 D	1.5	硬脂酸	2
氧化锌	5	中超耐磨炭黑	50	促进剂	0.8
硫黄	10				
硫化条件: 150℃×40min					
温度/℃	+23	-20	-50	-70	
拉伸强度/MPa	14.5	15.0	≥20.5	≥27.5	
伸长率/%	500	460	≥500	≥500	
100%定伸应力/MPa	1.8	2.1	2.2	2.7	
200%定伸应力/MPa	3.8	4.4	4.6	6.0	
300%定伸应力/MPa	7.2	8.0	9.2	10.8	
配方:生胶	100	防老剂 D	1.5	硬脂酸	1
氧化锌	5	中超耐磨炭黑	50	硫黄	1.25
促进剂 CZ	0.8				
硫化条件: 150℃×40min					

(6) 高反式聚戊烯橡胶 高反式聚戊烯橡胶反式结构在 90% 以上, 平均分子量约为 3×10^5 , 门尼黏度在 125 左右, 玻璃化温度 -90°C 。其生胶具有结晶性和自补强性, 因而强度大, 抗撕性能好, 耐臭氧性能优于天然橡胶, 次于氯丁橡胶; 耐热性良好, 可在 110°C 连续使用 1000h 以上。

由于反式聚戊烯橡胶的分子量分布较宽, 较大分子部分使之具有足够的机械强度, 同时改善了冷流动性。其生胶可大量填充油和炭黑而不至于降低硫化胶的物理力学性能, 胶料可采用高温硫化。硫化胶硫化返原性小。

反式聚戊烯橡胶可与其他橡胶并用。与顺式异戊二烯橡胶并用, 可改善后者的黏性、生胶强度、填充性和耐老化性能。与乙丙橡胶 (特别是高黏性乙丙橡胶) 并用, 具有良好的共硫化性, 并改善了乙丙橡胶的抗撕裂性能; 当乙丙橡胶用量少于 30 份时, 也能大大改善反式聚戊烯的抗臭氧性能。

反式聚戊烯橡胶适于作轮胎、胶带、胶管等。

2.7.3 聚异戊二烯橡胶的品种与性能

(1) 俄罗斯 Volzhski 合成橡胶公司 (Volzhski Kauchuk) 聚异戊二烯橡胶, 顺式-1,4 含量 $>96\%$ (表 2-242)。

表 2-242 Volzhski 聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
SKI 3D	65	SKI 3(b)	69
SKI 3(a)	80	SKI 3(c)	59

(2) 俄罗斯 SK Premyer 公司聚异戊二烯橡胶的性能, 顺式-1,4 含量 $>96\%$ (表 2-243)。

表 2-243 SK Premyer 公司聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)
SKI 3P	65	SKI 3(c)	59
SKI 3(a)	80	SKI 3(b)	69

(3) 俄罗斯 Togliatti 合成橡胶公司 (Togliattisintezkauchuk) 聚异戊二烯橡胶的性能, 顺式-1,4 含量 $>96\%$ (表 2-244)。

表 2-244 Togliatti 合成橡胶公司聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
SKI 3(a)	80	SKI 3 01(a)	<80
SKI 3(c)	59	SKI 3 01(b)	70
SKI 3(b)	69		

(4) 俄罗斯 Nizhnekamskneftekhim 公司聚异戊二烯橡胶的性能, 顺式-1,4 含量 >96% (表 2-245)。

表 2-245 Nizhnekamskneftekhim 公司聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
SKI-3 Group I	75~85
SKI-3 Group II	65~74

(5) 俄罗斯合成橡胶公司 (Kauchuk Co.) 聚异戊二烯橡胶的性能, 顺式-1,4 含量 >96%, SKI-5 牌号为 99% (表 2-246)。

表 2-246 俄罗斯合成橡胶公司聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
SKI 3(a)	59	SKI 3(a)	80
SKI-5	75	SKI 3(b)	69

(6) 俄罗斯 CK_H 聚异戊二烯橡胶的性能 (表 2-247)。

表 2-247 三种硫化胶性能

项 目	胶种及硫化时间(143℃)/min								
	CK _H			稀士 IR			NR		
	20	30	40	20	30	40	20	30	40
硬度(邵尔 A)	63	65	63	63	—	65	71	71	71
拉伸强度/MPa	29.2	27.8	27.9	25.6	28.4	27.6	27.7	27.8	26.5
扯断伸长率/%	508	488	468	444	420	436	432	420	388
300%定伸应力/MPa	14.2	14.3	15.5	15.5	—	16.4	18.7	19.4	19.9
扯断永久变形/%	25	24	24	23	26	20	28	26	22
撕裂强度/kN·m ⁻¹		61.3			61.3			73.2	
回弹值/%		53			53			55	
磨耗量(1.61km)/cm ³		0.338			0.332			0.335	
密度/g·cm ⁻³		1.15			1.15			1.17	

续表

项 目	胶种及硫化时间(143℃)/min								
	CK _H			稀土 IR			NR		
	20	30	40	20	30	40	20	30	40
100℃×24h 老化后									
硬度(邵尔 A)		66			60			60	
拉伸强度/MPa		16.0			8.8			9.8	
扯断伸长率/%		256			196			216	
扯断永久变形/%		5			3			4	
撕裂强度/kN·m ⁻¹		48.0			28.6			41.7	
压缩屈挠试验(1MPa,4.45min,55℃)									
终动压缩率/%		11.5			10.7			10.2	
永久变形/%		1.9			1.6			2.5	
生热/℃		16			14.5			23.5	

(7) 日本瑞翁公司 (Nippon Zeon Co., Ltd.) 的 Nipol 聚异戊二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 98% (表 2-248)。

表 2-248 Nipol 聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
2220	83	2205	83
2200L	70		

(8) 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 商品名称为 JSR 的聚异戊二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 98%, 门尼黏度 (ML 1+4, 100) 为 82 (表 2-249)。

表 2-249 JSR 聚异戊二烯橡胶的性能和用途

牌 号	硬度 (JIS A)	用 途
2200	61	轮胎、胶带、胶黏剂等, 广泛应用于天然橡胶适用领域
2200J	58	

(9) 美国固特异轮胎和橡胶公司 (Goodyear Tire & Rubber Co.) 商品名称为 Natsyn 的聚异戊二烯橡胶, 顺式-1,4 含量为 98% (表 2-250)。

表 2-250 Natsyn 聚异戊二烯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
2200	80	2210	60
2205	80		

(10) 德国壳牌化学公司 (Shell Chemicals) 商品名称为 Cariflex IR 的聚异戊二烯橡胶, 有四种牌号: IR-305, IR-307, IR-309, IR-310, 顺式-1,4 含量为 92%, 其中 IR-305、IR-309 分别填充了 4 份环烷油。

2.7.4 聚异戊二烯橡胶的应用

聚异戊二烯橡胶由于具有优良的物理力学性能, 一般用于作轮胎的胎面胶、胎体胶和胎侧胶; 胶鞋、胶带、胶管、胶黏剂、工业制品、浸渍制品以及医疗、食品用制品等。

聚异戊二烯橡胶可以任意比例与天然橡胶并用作轮胎, 可改善老化裂口, 耐磨性不降低, 但拉伸强度有所降低。充油聚异戊二烯橡胶与天然橡胶并用作胎面胶, 行驶生热低, 且降低成本; 聚异戊二烯橡胶与聚丁二烯橡胶并用, 可改善聚异戊二烯橡胶的磨耗性能, 耐磨耗性能随聚丁二烯橡胶含量增大而提高, 拉伸强度和撕裂强度则随之下降, 生热增加。当聚丁二烯橡胶用量增大时, 要适当减少硫黄用量, 以改善抗撕裂性能。聚异戊二烯橡胶与充油聚丁二烯橡胶并用 (50:50) 时, 能改善磨耗和老化裂口, 生热较低; 聚异戊二烯橡胶与氯丁橡胶并用, 可改善抗静态臭氧、曝晒老化性能及工艺性能, 而抗臭氧性能、耐低温性能则随聚异戊二烯橡胶用量的增加而提高, 拉伸强度、定伸应力、硬度和耐油性都随之下降。对中等耐油橡胶制品、聚异戊二烯橡胶并用量为 10%~20%。对于偶尔接触油类的制品, 其用量可高达 50%。这种并用胶可用作闭孔海绵、橡胶板、橡胶丝、V 带、模制品。

第 3 章 特种合成橡胶

3.1 硅橡胶

3.1.1 概述

硅橡胶是以聚硅氧烷为主链的弹性体，而聚硅氧烷则由 Si—O（硅-氧）链重复连接构成。

硅橡胶用途广泛，除在汽车、电器和电子办公机械三大领域应用外，还大量用于建筑、医疗、食品工业等方面，它属于特种合成橡胶范畴，但目前人们已将它当作通用橡胶使用。

硅橡胶与天然橡胶及其他合成橡胶不同，一般不以生胶形式出售，在欧美国家多以母胶形式出售，也有以混炼胶方式销售，日本制造商则均按备用（Ready-use）形式供货。这是因为，在橡胶制品加工厂中硅橡胶制品一般品种多而批量小，而且用白炭黑作补强剂需要专用设备进行配炼加工（以免混入普通炭黑、防老剂等异种成分而降低成品物理性能及外观质量）。用户在配炼时所受的限制条件较多。

硅橡胶的品种较多，其分类方法也不尽相同。

（1）按其化学组成分类 分为二甲基硅橡胶、甲基乙基硅橡胶、甲基苯基乙基硅橡胶、氟硅橡胶、腈硅橡胶、亚苯基硅橡胶、硼硅橡胶、室温硫化硅橡胶。

（2）按外观形态与交联机理分类 硅橡胶按其外观、交联机理等有多种等级，大致可分为以聚合度 5000~10000 的线型硅氧烷聚合物（生胶状）为主要成分的混炼型和以聚合度为 100~2000 的线型硅氧烷聚合物（油状）为主要成分的液体状态两类。

3.1.2 硅橡胶的特点

硅橡胶分子主链含有硅氧 (Si—O) 链节的特殊结构, 决定了它具有下列特点。

(1) 耐高低温 硅橡胶是一种耐热性橡胶。在各种橡胶中, 它具有最宽广的工作温度范围 ($-100\sim 350^{\circ}\text{C}$)。例如适当配合的乙烯基硅橡胶, 经 250°C 数千小时或 300°C 数百小时热空气老化后仍能保持橡胶状特性; 低苯基硅橡胶的玻璃化温度为 -140°C , 其硫化胶在 $-70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下仍具有弹性。硅橡胶用于火箭喷管内壁隔热涂层时, 能耐瞬时数千度的高温。

(2) 优异的耐臭氧老化、氧老化、光老化和气候老化的性能 硅橡胶硫化胶于自由状态在室外曝晒数年后, 性能无显著变化。

(3) 优良的电绝缘性能 硅橡胶硫化胶的电绝缘性能在受潮、遇水或温度升高时的变化较小, 燃烧后生成的二氧化硅仍为绝缘体, 这就能保证电气设备继续工作, 直到检修。

(4) 生理惰性 硅橡胶无味, 无毒, 对人体无不良影响。

(5) 特殊的表面性能 硅橡胶是疏水的, 对许多材料不粘, 可起隔离作用。

(6) 高透气性 硅橡胶的透气率较普通橡胶大数十至数百倍, 而且对不同气体 (O_2 、 N_2 、 CO_2 等) 的透气率差别较大。

(7) 特种硅橡胶具有耐油、耐辐射、耐燃烧等性能。

(8) 良好的防霉性 硅橡胶制品经长期存放, 其吸水性小于 0.015%, 对各种藻类和霉菌无滋生作用, 故不会发霉。

硅橡胶的主要缺点是在常温下, 其硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性等比天然胶和其他合成胶低得多, 耐酸、碱性差, 而且价格较贵。

3.1.2.1 常用硅橡胶

(1) 高温硫化硅橡胶 是最早应用的一类硅橡胶, 采用有机过氧化物交联硫化, 有许多品种, 根据化学组成不同分为以下几种。

① 二甲基硅橡胶 甲基硅橡胶的分子结构为: $\text{-(Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O)}_n\text{-}$, $n =$

5000~10000。

基本特性为：耐热性和耐寒性优异，能在-50~250℃温度范围内长期使用而保持其橡胶弹性；耐臭氧性、电绝缘性也优良；胶料的力学性能低；厚制品硫化较困难，硫化时易起泡，耐湿热性差；且压缩变形大。

性能参数见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 原料橡胶的性能

聚合形式	加成聚合
聚合体系	块状
平均分子量 \bar{M}_n	$(40\sim 280)\times 10^4$ (聚合度 $4\times 10^3\sim 28\times 10^3$)
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.96~0.98
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-118~-132
脆性温度/ $^\circ\text{C}$	-60~-65
线膨胀系数(T_g 以上)/ $(\times 10^{-4}\text{K}^{-1})$	2.5~4.0
热导率/ $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	0.167
折射率	1.404

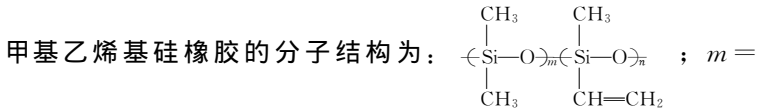
表 3-2 配合橡胶的性能

弹性模量(静态)/MPa	0.98~2.7
300%定伸应力/MPa	4.4
拉伸强度/MPa	3.4~14.7
扯断伸长率/%	120~250
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	4.9~39
硬度(IRHD)	35~90
压缩永久变形($150^\circ\text{C}\times 22\text{h}$)/%	10~70
回弹性/%	46~54
热老化($250^\circ\text{C}\times 72\text{h}$)	-3~-27
弹性变化率/%	
介电常数(60~100Hz)	3.0~3.6(25℃), 2.4~4.7(200℃)
(10^6Hz)	2.9~3.8(25℃), 2.4~3.0(200℃)
介电损耗角正切值60~100Hz	0.001~0.008(25℃), 0.013~0.3(200℃)
10^6Hz	0.001~0.003(25℃), 0.002~0.01(200℃)

由于存在硫化活性低、工艺性能差、厚制品在二段硫化时易发生气泡，且高温压缩变形大等缺点，目前除少量用于织物涂覆外，几乎已为甲基乙烯基硅橡胶所取代。

② 甲基乙烯基硅橡胶 甲基乙烯基硅橡胶也称乙烯基甲基硅橡胶，其全称是聚甲基乙烯基硅氧烷橡胶，代号为 MVQ，系二

甲基硅橡胶的侧链上引进少量乙烯基而得。引入乙烯基改进了二甲基硅橡胶的缺点，可提高硅橡胶的硫化活性，能使用活性较小的有机过氧化物硫化交联，且用量可减少。同时使硫化胶性能改善，如提高制品硬度，降低压缩变形，厚制品硫化进行得较均匀，并减少气泡发生。一般认为乙烯基含量在 0.07%~0.15% 的硅橡胶有较好的综合性能。增加乙烯基含量硫化速度虽可提高，并可用硫黄促进剂硫化，但胶料的热稳定性下降，硫化胶的物性也低下。



5000~10000； $n=10\sim20$

基本特性为：耐热性、耐寒性极好，在 -60~250℃ 宽广温度范围内使用物性变化少；耐臭氧性、耐气候性好；电性能优良，在宽广温度范围，频率范围变化少；力学性能低，抗高温压缩变形比二甲基硅橡胶有改进。

性能参数见表 3-3 和表 3-4。

表 3-3 原料橡胶的国产甲基乙烯基硅橡胶 (HG2—1493—83 标准规定)

项 目	MVQ1101	MVQ1102	MVQ1103
分子量	$(50\sim80)\times 10^4$	45~70	60~85
挥发分(150℃×3h)/%	<3.0	<3.0	<3.0
乙烯基含量/%	0.07~0.12	0.13~0.22	0.13~0.22
甲苯中溶解性	全溶	全溶	全溶

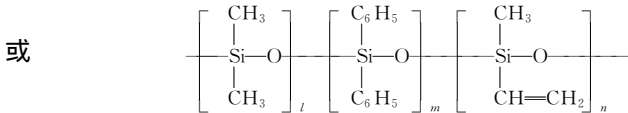
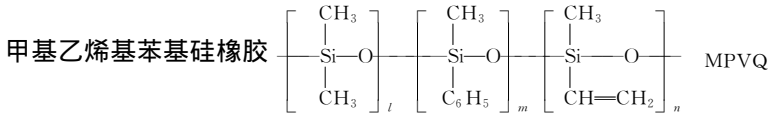
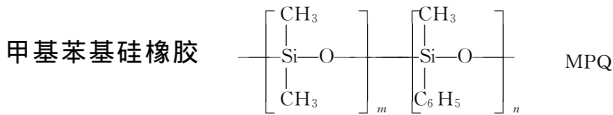
表 3-4 配合橡胶的性能

脆性温度/℃	-75
高温可使用温度/℃	260
拉伸强度/MPa	6.9
扯断伸长率/%	190
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	11.8
硬度(JIS A)	70
压缩永久变形(125℃×70h)/%	8
耐磨性(pico 磨耗指数)	28
氮气透过性	17(天然橡胶为 1 时)

甲基乙烯基硅橡胶由于硫化活性提高，耐热性和高温抗压缩变形有很大改进，是产量最大、应用最广的一类硅橡胶，品种牌号也最多。除通用型胶料外，各种专用性和具有加工特性的硅橡胶，也都以它为基础进行加工配合，如高强度、低压缩变形、导电性、迟燃性、导热性等硅橡胶。这类硅橡胶广泛用于 O 形圈、油密封，各种管道、密封剂和黏合剂等。

③ 甲基-苯基-乙烯基硅橡胶 甲基-苯基-乙烯基硅橡胶，全称是聚甲基-苯基-乙烯基硅氧烷橡胶，简称苯基硅橡胶，代号为 MPVQ，也称甲基-乙烯基-苯基硅橡胶。它是在甲基乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节（或甲基苯基硅氧烷链节）而制成的。其目的是通过引入大体积的苯基来破坏聚硅氧烷分子结构的规整性，以降低聚合物的结晶度和玻璃化温度，从而改善硅橡胶的耐寒性能。苯基硅橡胶中的苯基链节可以是一苯基硅氧结构，也可以是二苯基硅氧结构。苯基含量为苯基/硅约 6% 时，称低苯基硅橡胶，具有最佳的耐低温性能，在 -100℃ 时保持柔曲性能力。苯基含量为苯基/硅约 15%~20% 时，称中苯基硅橡胶，具有耐燃性。苯基含量为苯基/硅约 35% 以上时，称高苯基硅橡胶，具有优良的耐辐射性。中苯基和高苯基硅橡胶，由于加工困难，物理力学性能较差，因此生产和应用受到一定限制。

苯基硅橡胶的分子结构有：



基本特性：具有硅橡胶的一般特性；低温特性更为改进，脆性温度达 -115℃；耐辐射性、耐燃烧性优异；苯基含量增加，混炼

加工性变差，硫化胶的耐油性、压缩永久变形等低下。

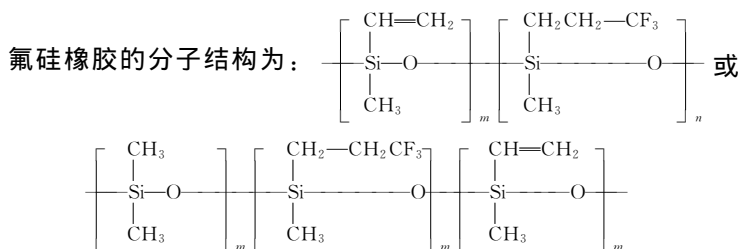
性能参数见表 3-5。

表 3-5 原料橡胶性能

脆性温度/℃	-115	硬度(邵尔 A)	25~80
拉伸强度/MPa	6.9~9.8	压缩永久变形(149℃×70h)/%	25~40
扯断伸长率/%	500~800		

主要用于涂覆、O形圈、油封、各种管道、密封剂和胶黏剂等。

④ 氟硅橡胶 氟硅橡胶是在甲基乙烯基硅橡胶的分子侧链上引入氟烷基或氟芳基而制成的聚合物。它具有优异的耐油、耐溶剂性能，但耐高温、低温性能不如甲基乙烯基硅橡胶，其工作温度范围为-50~250℃。氟硅橡胶品种不少，但获得广泛应用的仅甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶或称聚甲基乙烯基三氟丙基硅氧烷橡胶，简称为氟硅橡胶，代号为 MFVQ，也称硅氟橡胶。它对脂肪族、芳香族和氯化烃溶剂、石油基的各种燃料油、润滑油、液压油以及某些合成油（如二酯类润滑油、硅酸酯类液压油）在常温和高温下的稳定性都很好。



基本特性：具有硅橡胶共有的优异耐寒性和低的压缩永久变形；耐油性显著改进；价格高昂。

性能参数见表 3-6 和表 3-7。

主要用于军工业、汽车部件、石油化工、医疗卫生和电气电子等工业上的特殊耐油、耐溶剂、耐高低温用途的产品，如模压制品、O形圈、垫片、胶管、动静密封件以及密封剂、胶黏剂等。

(2) 室温硫化硅橡胶 室温硫化硅橡胶是指不需要加热，在室温下可硫化的硅橡胶，它是分子量较低有活性端基或侧基的稠状液

表 3-6 原料橡胶的性能

相对密度	1.0		
脆性温度/°C	-60		
国产氟硅橡胶的技术要求(沪 Q/HG 6-010—83)			
项 目	FMVQ 1401	FMVQ 1402	FMVQ 1403
外观	无色或微黄色半透明胶状,无机械杂质		
分子量	$(40\sim 60)\times 10^4$	$(60\sim 90)\times 10^4$	$(90\sim 130)\times 10^4$
乙烯基链节含量/%	0.3~0.5	0.3~0.5	0.3~0.5
挥发分/(%)(100°C,666.6Pa×0.5h)	<5	<5	<5
溶解性	← 丙酮或乙酸乙酯中全溶 →		
酸碱性	← 中性或微碱性 →		

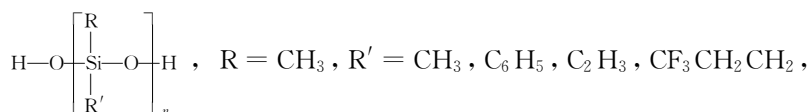
表 3-7 配合橡胶的性能

拉伸强度/MPa	7.5~10.39	压缩永久变形(200°C 70h)/%	19
扯断伸长率/%	350~480	耐热老化(200°C×72h)	
撕裂强度/kN·m ⁻¹	12.7~15.7	伸长率变化率/%	-6~-7
硬度(邵尔 A)	40~60	介电强度/kV·mm ⁻¹	18

体,全部都以胶料形式在市场上出售。按商品包装形式有单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶之分。前者是基础胶、填料、交联剂、催化剂在无水条件下混合均匀,密封包装,使用时挤出与空气中水分接触,进行缩合交联成弹性体。后者是将基础胶料和交联剂或催化剂分开包装,使用时按一定配比混合,进行硫化缩合反应。按硫化机理又可分为缩合型和加成型室温硫化硅橡胶,室温硫化硅橡胶除具有高温硫化硅橡胶耐氧化、耐宽广的高低温、耐寒、耐臭氧、优异的电绝缘性、生理惰性、耐烧蚀、耐潮湿等特性外,还具有使用方便、就地成型、不需专门的加热加压等优点,且可适当改变填料、添加剂和聚合物的结构组成,特别是各种交联剂、催化剂的选用,能制成诸多性能不同的品种。因而国外销售的这类硅橡胶牌号繁多,广泛用于电子、电器、仪器、航空、航天、建筑、医学、汽车运输、化工、轻工、船舶制造、高能物理及国防军工等各工业部门,作为灌注、包封、粘接、密封填充、绝缘、抗震、防潮等应用。

① 缩合型室温硫化硅橡胶 有单组分和双组分之别。以低分子量

的羟基封端聚二有机硅氧烷为基础生胶，其分子结构可用下式表示：



CNCH_2CH_2 ， $n=100\sim 1000$ 。其分子量在 10000~80000 之间。

② 单组分缩合型室温硫化硅橡胶 基本特性为：具有优良的耐热、耐寒性能，一般制品可在 $-60\sim 200^\circ\text{C}$ 温度范围内长期使用；对一般基材如各种金属、陶器、木材、塑料、水泥、玻璃等都具有一定的粘接性；具有优良的电绝缘性。

性能参数见表 3-8。

表 3-8 根据晨 Q/CG—211—82，晨 Q/CG—232—82，
晨 Q/CQ—236—82 标准规定的性能要求

项 目	牌 号						
	GD-401	GD-402	GD-404	GD-405	GD-406	GD-407	GD-414
拉伸强度/MPa	≥ 0.59	0.98	0.78	1.86	—	1.9	3.9
扯断伸长率/%	≥ 200	200	200	250	—	200	400
硬度(邵尔 A)	≥ 25	30	25	30	—	—	—
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	\geq —	—	—	—	—	—	11.7
剪切强度/MPa	\geq —	—	—	—	7.8	14.7	14.7
介电强度/ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	≥ 12	10	15	15	15	15	15
介电常数(10^6 Hz)	≤ 3.2	3.5	3.2	3.5	3.0~3.5	3.5	—
介电损耗角正切值(10^6 Hz)	$\leq 5\times 10^{-3}$	5×10^{-2}	5×10^{-3}	5×10^{-2}	5×10^{-3}	5×10^{-3}	—
体积电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	$\geq 1\times 10^{13}$	1×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{14}	1×10^{14}	—

注：晨指晨光化工研究院。

单组分室温硫化硅橡胶主要用作粘接和密封，如用于机械工业、汽车工业、航空和航天工业的密封、高层建筑伸缩缝和连接缝的密封，大型玻璃窗、卫生间的密封等。

③ 双组分缩合型室温硫化硅橡胶 基本特性：具有一般硅橡胶的特性。提高环境温度，硫化速度加快；双组分室温硫化硅橡胶除特殊品种外，对一般材料不呈现粘接力，若采用底涂工艺可改善，但比单组分室温硫化硅橡胶差；介电性能优良；耐热性能好，一般在 200°C 下可长期使用，加入耐热添加剂可在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 使用。

性能参数见表 3-9。

表 3-9 缩合型双组分室温硫化甲基硅橡胶 (按标准 HG2—1494—83 规定)

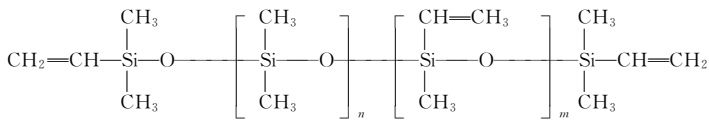
项目	型号		106	SD-33	SDL-1-41	SDL-1-35	SDL-1-43
	A	B					
外观	无色透明	流动液体	灰白色流动膏状	乳白色流动液体	乳白色流动液体	乳白色流动液体	乳白色流动液体
硫化前							
黏度 (25℃)/Pa·s	2~7	3~12	<200	2.5~3.5	6~12	6~12	20~35
挥发分 (150℃×3h)/%	2.0	2.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.0
表面硫化时间/min	2	—	—	—	—	—	—
硫化后							
拉伸强度/MPa	—	—	1.08	0.4	1.08	1.08	1.9
扯断伸长率/%	—	—	150	100	150	150	120
硬度 (邵尔 A)	—	—	25	20	30	30	35
试验配方							
室温硫化甲基硅橡胶	100	100	100	100	100	100	100
二月桂酸二丁基锡	1	1	1	2	2	2	1.2
正硅酸乙酯	3.0	3.0	3	2.5	2.5	2.5	2

主要用于制做柔性模具，适于各种复杂形状和细微结构的模制品，仿真性好。不黏附，易于起模，用于塑料制品、蜡制品和低熔点合金的制模、人造革面的高频模压、牙科用印模材料等，也用作包封和灌封材料，特别适于电子电器部件。

(3) 加成型室温（中温）硫化硅橡胶 是通过含乙烯基的聚二有机硅氧烷与低分子量的含氢硅油在催化剂存在下，于室温（中温）交联成网状结构的硅橡胶。

室温硫化型是将乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷和含氢硅油交联剂混匀配成第一组分，以乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷加入乙烯基硅氧烷铂络合物配成第二组分，使用时将两组分子于室温下等量配合，即硫化成透明的硅凝胶。

中温型是将乙烯基甲基硅树脂以等量的甲苯溶解，再加入基础胶料充分混匀后，加热除去甲苯，然后加一定量的交联剂和催化剂，充分混匀，在 70~80℃ 下 2~4h 内即硫化成透明弹性体。基础胶的分子结构通式为：



基本特性为：具有硅橡胶所固有的许多特性，如使用温度宽广、优越的电绝缘性和耐候老化性等；加工简便；硫化速度与交联剂的结构、用量及催化剂用量有关，对温度非常敏感，可通过温度控制其硫化速度；交联硫化过程中无低分子物释出，因此更适用于医用材料；具有高度透明性；对异质材料的粘接力差，可通过加入某些粘接增进剂或底涂处理来改进；铂催化剂易被含硫、磷、氮等的化合物“中毒”，而失去活性。

根据晨 Q/CG—212—82 和晨 Q/CG—220—82 标准，其性能指标如表 3-10 所示。

适于注压、压出和涂覆方面应用。压出如制造电线电缆、涂覆硅胶胶布或以织物增强的薄膜。注压如制作各种模压制品。更适于作模具和浇注仿古艺术品。硫化过程中无副产物逸出，生胶纯度

表 3-10 加成型室温（中温）硫化硅橡胶的性能

项 目		型 号				
		GN-581	GN-501	GN-502	GN-511	GN-512
硫 化 前	外观	— 0.03~ 0.08 ^①	无色或浅 黄色透明	无色或浅 黄色透明	微黄色 透明	微黄色 透明
	运动黏度(25℃)/(m ² /s)	0.02~ 0.07 ^②	0.0015~ 0.0025	0.0015~ 0.0025	0.005~ 0.006	0.005~ 0.006
	凝胶时间(25℃)/h	4~8	—	—	—	—
	拉伸强度/MPa	1.9	—	—	4.4	4.4
硫 化 后	扯断伸长率/%	180	—	—	70	70
	硬度(邵尔 A)	—	—	—	40	40
	透光度/%	80	—	—	—	—
	体积电阻率/Ω·cm	≥ —	1×10 ¹⁴	1×10 ¹⁴	1×10 ¹³	1×10 ¹³
	介电强度/kV·mm ⁻¹	≥ —	18	18	15	15
	介电损耗角正切值(10 ⁶ Hz)	≤ —	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	3×10 ⁻³	3×10 ⁻³

① 为 N 组分。

② 为 M 组分。

高，因而适合制造要求高的医用制品，也适用于防潮、防震和绝缘的电子元件等。

(4) 液体硅橡胶 液体硅橡胶是作为室温硫化硅橡胶发展的一类，有末端基类、分子量等多种品级。

液体硅橡胶的分子结构为：
$$X-O-\underset{\begin{array}{c} R \\ | \\ R \end{array}}{\text{Si}}-O\text{)}_n X$$
，R 为甲基、乙烯基；X 为 Si(CH₃)₃；Y 为 H、Cl、OR、CH=CH₂。

基本特性为：在低温（室温）下，用空气中的水分（单一液体型）或硬化剂（两种液体型）容易形成交联橡胶；仍具有硅橡胶原来的耐热性、耐寒性、耐药品性和电绝缘性；单一液体型具有粘接性；价格比较高。

液体硅橡胶性能参数见表 3-11。

主要用于建筑密封剂、电气绝缘材料、模型选取印象材料及胶辊等。

表 3-11 液体硅橡胶性能参数

项 目	单一液体型	二种液体型	项 目	单一液体型	二种液体型
相对密度	1.04~1.30	1.0~1.5	介电强度/(kV/mm)	21~23	20~30
硬度(JIS)	15~30	20~80	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$4.2 \times 10^{14} \sim$	$1 \times 10^{14} \sim$
拉伸强度/MPa	0.78~2.45	1.96~7.8		4.9×10^{15}	1×10^{16}
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	5.9~7.84	2.94~19.6	热导率/ $[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	0.105	0.17~0.29
扯断伸长率/%	300~1000	50~350	热收缩率/%		0~0.5

3.1.2.2 硅橡胶的调节技术与效果

硅橡胶制品品种繁多，性能不一，为制得满足使用要求的制品，需要正确掌握调节硫化胶物理力学性能的方法。现就硫化胶主要性能项目的调节方法，简述如下。

(1) 拉伸强度 补强填充剂能赋予硫化胶较高的强力，其中以表面处理白炭黑较好。如采用表面处理的高补强白炭黑（表面处理的沉淀法白炭黑）60~70份时（生胶100份），乙烯基硅橡胶和苯基硅橡胶的硫化胶的拉伸强度可达12~13MPa。当使用沉淀法白炭黑或气相白炭黑时，用量在50~60份时强力较好，超过60份时强力反而下降；采用弱补强性填充剂，用量需达100~150份才具有一定的实用强力。

二段硫化温度低，时间短，硫化胶具有较高的拉伸强度；延长二段硫化时间，提高硫化温度，使拉伸强度逐步降低。

(2) 伸长率 表面处理白炭黑赋予硫化胶较高的伸长率（500%~600%）。在含气相白炭黑的胶料中增加结构控制剂用量或在一般胶料中适当减少硫化剂的用量，均能增大硫化胶的伸长率，但永久变形也增大，硬度降低。一般说来，补强填充剂用量较少的硫化胶伸长率较大，但拉伸强度和硬度偏低。

二段硫化时间短的硫化胶具有较大的伸长率。

(3) 硬度 在一定硫化条件下，硬度的提高或降低，可以采用增加或减少补强填充剂用量的方法来调节。当配方中用二苯基硅二醇作结构控制剂时，也可用改变二苯基硅二醇用量的方法来调节。

增加硫化剂用量可提高硬度，但伸长率会降低。延长二段硫化时间也可提高硬度。

(4) 撕裂强度 经表面处理的沉淀法白炭黑能赋予乙烯基硅橡胶和苯基硅橡胶硫化胶较高的撕裂强度，比一般气相白炭黑高一倍以上。

适当增加气相白炭黑或结构控制剂用量也有助于提高硫化胶的撕裂强度。采用沉淀法白炭黑时，硫化胶的撕裂强度较低。

(5) 压缩永久变形 二段硫化条件对硫化胶的压缩永久变形性能影响较大，延长硫化时间，提高烘箱温度，能显著改善硫化胶压缩永久变形性能。

采用通用型硫化剂（如 BP、DCBP）的硫化胶压缩永久变形要比采用乙烯基专用型硫化剂（如 DBPMH、DCP）的硫化胶压缩永久变形大，且随着 BP、DCBP 用量的增加，压缩永久变形也随之增大。补强填充剂用量愈大，压缩永久变形也愈大。

(6) 耐热性 硅橡胶是以聚二有机硅氧烷（硅酮聚合物）为主要原料，添加气相白炭黑、沉淀白炭黑等补强剂，硅藻土、石英粉等填充剂。以及各种添加剂和交联剂等制成的，与天然橡胶、合成橡胶相比，硅橡胶的耐热性甚优。但是，在耐热性方面还有许多意想不到的问题，例如硅橡胶会变白和表面发黏等。在实际应用中，除了可以用结合能来讨论“热稳定性”外，还必须考虑对氧化作用等产生的“化学稳定性”。聚硅氧烷的离子性高，虽然 Si 原子在周期表上与 C 是同族，但其金属的属性比 C 大，吸引周围电子的强度小（电负性小）。电子偏向于 O 原子的周围，形成 Si 为正极，O 为负极的结构。主链离子性高，意味着具有凝聚力强的特征，相反，其离子的攻击力未必很强。在中性气体介质中，耐热性非常高的硅橡胶，由于酸和碱的存在，即使在低温下也容易分解。

硅橡胶的热老化有两种，一是从侧链甲基上分离出的 H 原子硬化老化；二是分子链断链的软化老化。耐硬化老化性可通过采用金属氧化物和基团吸收剂等得到提高，而后者则可采用尽量除去离子型杂质的方法。产生发白现象，可以认为是受氯和钙的离子等的侵蚀而使聚硅氧烷产生解聚反应，部分单体从表面析出的缘故。据观察和推测是填充剂二氧化硅单体析出。硅橡胶里面的黏性物质也同时与有机硅低聚物一起析出。即使是耐溶剂性好的氟硅橡胶，其

耐离子攻击的能力不一定很强。所产生的问题，在多半情况下可以用氧化剂来解决，但在强碱介质中目前还找不到好的对策。添加气相白炭黑的硅橡胶的耐热性高于添加沉淀白炭黑的硅橡胶。但是，如果选择离子型杂质少的沉淀白炭黑，则如图 3-1 所示，硅橡胶在 250℃ 下也具有耐热性。日本生产的硅橡胶用沉淀白炭黑，由于用于洗涤 Na⁺、K⁺ 等离子软水品质好，所以其质量属世界一流。

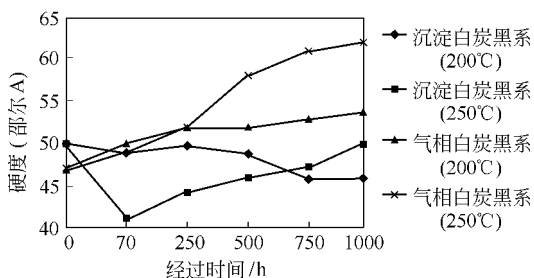


图 3-1 硅橡胶的耐热性

离子型杂质也是影响硅橡胶耐焦烧性和耐碱性的主要因素。通过提高填充剂的纯度来提高耐焦烧性和耐碱性的实例见图 3-2。硅橡胶的配方受填充剂的影响很大，通过橡胶厂与助剂生产厂的合作可提高硅橡胶的性能。

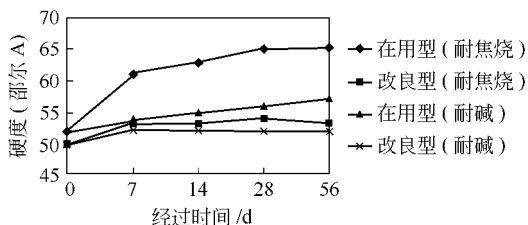


图 3-2 硅橡胶的耐焦烧性、耐碱性

(7) 透气性 Si—O 键的距离比 C—C 键的长，而且 Si—O—Si 的键角 (130°~160°) 比聚乙烯 (110°) 的大。因此，硅橡胶的透气性好，可以利用单组分密封胶与空气中的湿气反应产生固化这一性能。正因为如此，硅橡胶不能用于制造轮胎内胎和胶管。存在的

问题是，颜色和油脂会从其他材料迁移到硅橡胶上。如颜色从与硅橡胶接触的塑料向硅橡胶迁移，从其他合成橡胶中析出的防老剂等向硅橡胶迁移。若用原子吸收光谱来分析，则往往可以从迁移部分中检查出很多硫黄和胺。用热天平分析也是简便有效的方法。通过对比正常部分和异常部分的重量差，往往可以确定其原因所在。硫黄和胺导致硅橡胶的主链被切断，必须采取对策以避免硫黄和胺与硅橡胶接触。

用猪油进行简单的渗透试验也可以确认其渗透性，油脂透过绝缘部分的硅橡胶，在导电橡胶的表面析出，变成不良导电橡胶。图 3-3 为用油脂进行渗透试验的方法，试验结果示于图 3-4。提高硅橡胶中填充剂的填充量可以控制渗透性，但要防止渗透是困难的。作为防止渗透的方法，可以采用夹有胶片的夹层结构。



图 3-3 硅橡胶的渗透试验

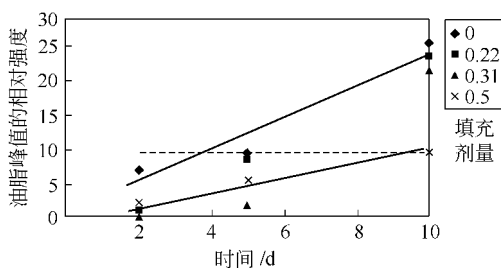


图 3-4 硅橡胶渗透试验结果

用 FT-IR 测定油脂渗透性。

(8) 阻燃性 硅橡胶是一种耐热性优异、难以燃烧的聚合物（然而将其直接对着火苗也会燃烧）。有一种方法可以不用卤化合物而使硅橡胶具有阻燃灭焰性。即在硅橡胶中添加铂，尔后，将铂与其他化合物并用，以改善硅橡胶硫化胶的阻燃性。硅橡胶阻燃配方与硫化胶阻燃性见表 3-12。

表 3-12 硅橡胶阻燃配方与硫化胶阻燃性

试 样	不加炭黑	加炭黑	试 样	不加炭黑	加炭黑
配方			硫化剂 DCBP ^②	1.374	1.374
PVMQ ^①	100	100	炭黑	0	1.07
白炭黑	50.46	50.46	硫化胶阻燃性试验		
阻燃剂	2.03	2.03	燃烧时间/s	38.1	4.6
5 μ m 石英粉	15.27	15.27	燃烧长度/mm	6.35	0.79
铂	43.5ppm	43.5ppm			

① 甲基苯基乙烯基硅橡胶 (含乙烯基 0.359%, 含 C₆H₅ 0.765%)。

② 2,4-二氯苯甲酰过氧化物。

阻燃硅橡胶具有发烟量少、不产生腐蚀性气体以及燃烧后残留有白炭黑绝缘层等其他合成橡胶所不具有的特点。

(9) 减振性 硅橡胶的弹性优异, 通过生胶与填充剂配合也可制得回弹性超过 80% 的制品。利用硅橡胶的这种回弹性将其作为键盘橡胶按键材料, 是硅橡胶的一大用途。具有回弹性的硅橡胶缺乏减振性能, 故不能作为减振橡胶使用。

(10) 耐寒性 主要由生胶品种决定 (苯基含量在 6%~11% 物质的量的低苯基硅橡胶具有最好的耐低温性能), 二段硫化程度 (由硫化胶的硬度和伸长率判断) 对耐寒性也有一定影响。一般说来, 硫化程度愈低 (硫化胶硬度低, 伸长率大), 硫化胶的脆性温度也愈低, 耐寒性好。

(11) 耐油、耐溶剂性 主要由生胶品种决定 (氟硅橡胶、腈硅橡胶具有较好的耐油、耐溶剂性), 增加补强填充剂用量可提高硫化胶的耐油、耐溶剂性能。为兼顾强力和耐油、耐溶剂性能, 以采用白炭黑和弱补强填充剂并用较为适宜。

提高二段硫化温度和延长硫化时间, 也能适当改进硫化胶的耐油、耐溶剂性能。

硅橡胶基本性能和通过配合改善性能及效果见表 3-13。

3.1.3 硅橡胶品种与性能

3.1.3.1 国内品种与性能

(1) 吉林化学工业股份有限公司研究院生产的硅橡胶 (表 3-14~表 3-16)。

表 3-13 硅橡胶基本性能和通过配合改善性能及效果

生胶基本性能 ^①		通过配合改善性能及效果 ^②	
高透明度,高纯度	◎	添加高纯度白炭黑、湿润剂,PVMQ	C
高抗撕性	×	采取交联偏在方法	B
超耐热性	◎	添加金属氧化物,去掉杂质	B
超低温性	◎	选用 PVMQ(甲基苯基乙烯基硅橡胶)	D
低压缩永久变形	○	提高交联密度,使用表面处理填充剂	B
耐油、耐化学品性	○	提高交联密度、采用热老化油,选用 FVMQ	C
耐射线性	○	选用 PVMQ	C
耐蒸气性	○	提高交联密度,去掉杂质	C
阻燃性	△	使用铂化合物和碳及金属氧化物	A
导电性	△	添加导电性炭黑	A
导热性	×	大量添加白炭黑、氧化铝、一氮化硼	B
减振性	×	选用 PVMQ、甲基苯基硅氧烷低聚物	A
耐动态疲劳性	×	提高白炭黑分散性,赋予白炭黑界面润滑性	A
热收缩性	×	与热塑性树脂并用	A
海绵	×	与有机发泡剂并用	A
自身熔合性	△	添加硼化合物	A

① ◎—优; ○—良; △—可; ×—劣。

② 效果 A>B>C>D。

表 3-14 甲基乙烯基硅橡胶的性能

牌号	分子量	乙烯基含量/%	挥发分(150℃×3h)/%	甲苯中溶解性
110-1	(50~80)×10 ⁴	0.07~0.12	<3	全溶
110-2	(45~70)×10 ⁴	0.13~0.22	<3	全溶
110-3	(60~85)×10 ⁴	0.13~0.22	<3	全溶
110-4	(45~70)×10 ⁴	>0.22	<3	全溶
110-5	>55×10 ⁴	>0.3	<3	全溶

表 3-15 甲基苯基乙烯基硅橡胶的性能

牌 号	分子量	乙烯基含量/%	挥发分(150℃×3h)/%	甲苯中溶解性
JHG-120-1	(50~80)×10 ⁴	5~7	≤3	全溶
JHG-120-2	(80~100)×10 ⁴	5~7	≤3	全溶

表 3-16 腈硅橡胶(聚二甲基-甲基乙烯基-甲基-β-氰乙基硅氧烷橡胶)的性能

性 能	指 标	性 能	指 标
外观	无色透明	分子量	≥50×10 ⁴
乙烯基含量/%	0.13~0.22	pH 值	中性
β-氰乙基含量/%	20~25	溶解性	苯中全溶
挥发分(150℃×3h)/%	≤3		

(2) 上海树脂厂生产的硅橡胶 (表 3-17 和表 3-18)。

表 3-17 二甲基二苯基甲基乙烯基硅橡胶的性能

牌 号	外 观	苯基含 量/%	平均分子量	乙烯基 含量/%	挥发分 (150℃× 3h)/%	溶解性	酸碱性
120-1 低苯 基硅橡胶	无色透 明半流体	3~5.5	(40~80)×10 ⁴	0.15~0.25	≤3	全溶	中性
120-1 中苯 基硅橡胶	无色透 明半流体	10~20	(40~80)×10 ⁴	0.25~0.35	≤4	全溶	中性

表 3-18 甲基硅橡胶的性能

外观	无色透明	平均分子量	(40~65)×10 ⁴
挥发分(150℃×3h)/%	≤3	溶解性	全溶

3.1.3.2 国外主要品种与性能

(1) 美国通用电气公司 (General Electric Company) 生产商品名称为 Silplus 和 Tufgl 的硅橡胶 (表 3-19)。

表 3-19 通用电气公司硅橡胶的性能

牌 号	化学组成	密度/g·cm ⁻³	牌 号	化学组成	密度/g·cm ⁻³
SE30	MQ	0.98	SE64	VMQ	0.98
SE33	VMQ	0.98	SE6635	PVMQ	1.15
SE36	VMQ	0.98	SE6660	PVMQ	1.21
SE490	VMQ(RG)	1.15	SE6916HA	VMQ	1.09
SE54	PVMQ	0.98	SE6921FR	VMQ	1.09
SE556E	PVMQ	1.21	SE6925PA	VMQ	1.04
SE565U	PVMQ	1.22	SE6930TA	VMQ	1.18
SE6035	VMQ	1.10	SE845	VMQ	1.09
SE6075	VMQ	1.21	SE846	VMQ	1.09
SE6140	VMQ	1.10	SE851	VMQ	1.14
SE6160	VMQ	1.20	SE852	VMQ	1.14
SE6180	VMQ	1.30	SE860	VMQ	
SE6190MO	VMQ	1.18	SE861	VMQ	
SE6250	VMQ	1.16	SE871	VMQ	1.21
SE63	VMQ	0.98	SE874	VMQ	1.18
SE6335	VMQ	1.09	SE875	VMQ	1.18
SE6350	VMQ	1.16	SE877	VMQ	1.3
SE6370	VMQ	1.21			

(2) 美国 Wacker 硅橡胶公司 (Wacker Silicones Co.) 生产的硅橡胶商品名称分别为 Elektrogard、Powersil 和 Elastosil (表 3-20)。

表 3-20 美国 Wacker 硅橡胶牌号与性能

牌 号	化学组成	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	牌 号	化学组成	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
B123	VMQ	1.06	SW7865	VMQ	1.16
B150	VMQ	1.13	Process Aid 772	VMQ	1.03
B195	VMQ	1.14	R401/40	VMQ	1.12
B243	VMQ	1.11	R401/50	VMQ	1.14
B5	VMQ	1.15	R401/60	VMQ	1.15
B7	VMQ	1.11	R401/70	VMQ	1.16
B9	VMQ	1.11	R401/80	VMQ	1.19
C1014	VMQ	1.13	R402/45	VMQ	1.13
C1077	VMQ	1.12	R402/60	VMQ	1.17
C1345	VMQ	1.1	R402/75	VMQ	1.19
C1359	VMQ	1.16	R420/30	VMQ	1.1
C1360	VMQ	1.16	R420/40	VMQ	1.13
C709	VMQ	1.12	R420/50	VMQ	1.14
C713	VMQ	1.11	R420/60	VMQ	1.15
C715	VMQ	1.15	R420/70	VMQ	1.16
C717	VMQ	1.19	R411/50	VMQ	1.13
C764	VMQ	1.14	R411/60	VMQ	1.15
C768	VMQ	1.4	R411/70	VMQ	1.17
C780	VMQ	1.18	R750/40	VMQ	1.11
C811	VMQ	2.7	R750/50	VMQ	1.14
C908	VMQ	1.17	R750/60	VMQ	1.17
C920	VMQ	1.2	R800/20	VMQ	1.05
HTM2	VMQ	1.6	R800/30	VMQ	1.1
HTM3	VMQ	1.28	R4105/55	VMQ	1.13
Powersil 310	VMQ	1.48	R4105/60	VMQ	1.15
Powersil 319	VMQ	1.49	R4105/70	VMQ	1.18
Powersil 350	VMQ	1.1	R4000/40	VMQ	1.11
Powersil 370	VMQ	1.16	R4000/50	VMQ	1.13
SWS418	VMQ	0.91	R4000/60	VMQ	1.15
SWS425	VMQ	0.82	R4000/70	VMQ	1.16
SWS7802	VMQ	1.12	R300/20	VMQ	1.12
SWS7805	VMQ	1.15	R300/30	VMQ	1.12
SWS7810	VMQ	1.03	R2000/30	VMQ	1.09
SWS7815	VMQ	1.04	LR3003/05	VMQ	1.06

续表

牌 号	化学组成	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	牌 号	化学组成	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
LR3003/10	VMQ	1.08	LR3003/80	VMQ	1.13
LR3003/20	VMQ	1.1	LR3013/40	VMQ	1.19
LR3003/30	VMQ	1.1	LR3013/50	VMQ	1.36
LR3003/40	VMQ	1.12	LR3013/60	VMQ	1.3
LR3003/50	VMQ	1.12	LR3013/70	VMQ	1.36
LR3003/60	VMQ	1.13	LR3043/40	VMQ	1.14
LR3003/70	VMQ	1.18	2100	VMQ	1.49

(3) 美国道康宁公司 (Dow Corning Co., Ltd) 商品名称为 Silastic 的硅橡胶 (表 3-21)。

表 3-21 Silastic 硅橡胶的性能

牌 号	硬度 (邵尔 A)	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	拉伸强 度/MPa	伸长率 /%	撕裂强度 /(kN/m)	回弹性 /%	压缩永久 变形/%
35U	28	1.13	9.0	1000	30	40	271
55U	42	1.11	7.2	575	11	67	16
75U	67	1.20	10.8	490	36	41	16
7-6830	30	1.12	8.7	760	22.9		
7-6840	42	1.13	9.8	690	38.6		
7-6860	57	1.16	9.8	480	49.1		
9050/30p	47	1.03	7.0	140	3		
GP-30	34	1.09	6.0	585			
GP-45	48	1.13	8.1	445	11	60	15
HGS-70	70	1.21	9.1	355	17.9		
LS-2830 ^①	38	1.43	10.1	519	26.6		
LS-2860 ^②	58	1.46	10.1	361	31.8		
MDX4-4210	29	1.11		480			
A ^②	35	1.06	3.7				
NPC-40	42	1.11	7.2	575	11	67	16
NPC-80	85	1.43	8.0	90	14	53	13
QS-2877	51	1.157	6.8	490			
Q7-4535	38	1.12	7.6	760	25.1		
Q7-4550	51	1.16	9.8	650	32.2		
Q7-4565	67	1.20	7.9	590	39.4		
Q7-4720	21	1.11	9.0	1300	35.8		

① 氟硅橡胶。

② 单组分, 医疗制品用。

(4) 日本信越化学工业公司 (Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.) Sylun 硅橡胶 (表 3-22~表 3-30)。

表 3-22 Sylun 单组分 RTV 硅橡胶的性能与用途

牌 号	硬化方式	特 点 及 用 途
KE42 KE420	脱乙酸型	通用型,用于粘接、密封、包覆 高透明型,具有良好的低温特性,用于外观上要求透明部位的粘接和密封材料
KE45 KE44 KE4525 KE40RTV KE4560 KE4576	脱肟型	用于粘接、密封、包覆和电绝缘 中黏度,用于粘接、密封、包覆和电绝缘 用于硬质氯乙烯粘接和密封 为 UL 规格认定产品(94 V-0),用于阻燃性粘接和密封 导热型[热导率为 $0.69\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],用于导热性粘接和密封 导电型(电阻率为 $200\text{m}\Omega\cdot\text{m}$),用于导电性粘接和密封
KE348 KE3490 KE3491	脱丙酮型	用于电气、电子部件,元件的粘接和密封 为 UL 规格认定产品(94 V-1~94 V-0),用于阻燃性粘接和密封 导电型(电阻率为 $800\text{m}\Omega\cdot\text{m}$),用于导电性粘接、密封及处理接点故障
KE3492 KE3493 KE3494	脱丙酮型	高导电型(电阻率为 $0.1\text{m}\Omega\cdot\text{m}$),用于导电性粘接、密封及处理接点故障 导热型[热导率为 $0.90\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],用于导热性粘接、密封及处理接点故障 为 UL 规格认定产品(94 V-1~94 V-0),用于阻燃性粘接、密封及处理接点故障
KE4898 KE4890 KE4866 KE4805	脱醇型	用于电气、电子部件,元件的粘接和密封 为 UL 规格认定产品(94 V-0),用于阻燃性粘接和密封 高强度型,用于高强度粘接和密封 用于塑料的粘接和密封,不用底漆即可达到良好的粘接
KE1803 KE1842	热硬化型	为灰白色,可短时间硬化(120°C , 1h),用于电气、电子元件的粘接、密封和包覆 为白色,可短时间硬化(120°C , 1h),用于电气、电子元件的粘接、密封和包覆

表 3-23 Sylun 双组分 RTV 硅橡胶的性能和用途

牌 号	硬化方式	特 点 及 用 途	
KE119	缩合型	低黏度,用于电气、电子元件的灌封、包覆及模塑	
KE1204(A/B)	附加型	属 UL 规格认定产品(94V),导热性好,用于电气、电子元件的灌封、被覆及模塑	
KE1206		低黏度,低硬度,低模量,用于电气、电子元件的灌封、被覆及模塑	
KE1223		导热性好[热导率为 $1.05\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$],用于电气、电子元件的灌封、被覆及模塑	
KE109(A/B)		自行粘接型(铝、玻璃、聚酯),用于电子机器灌密封胶状,室温硬化型。用于电子机器灌封	
KE1052(A/B)			
KE66	缩合型	低黏度,室温硬化型,用于自行粘接	
KE67		中黏度,室温硬化型,用于自行粘接	
KE1212(A/B/C)	附加型	低黏度,属 UL 规格认定产品(94V),用于自行粘接	
KE1800(A/B/C)		高黏度,高强度,属 UL 规格认定产品(74V),用于自行粘接	
KE521(A/B)		为阻燃、发泡体,用于填充和密封	
KE10	缩合型	中黏度,拉伸强度大,用于制作模型	
KE12		低黏度,对聚酯的耐久性好,用于制作模型	
KE17		低黏度,对聚酯、尿烷的耐久性好,用于制作模型	
KE20		属 KE10 的高黏度产品,用于制作模型	
KE30		油灰状,5~10min 则可脱模,用于制作模型	
KE112		高硬度,用于制作模型、环氧树脂铸型	
KE24			高硬度、耐热性好,用于焊接装置成型
KE113			
KE1400			
KE1402			
KE1300	附加型	高强度,低收缩率,适用于尺寸限制严格的复杂模具制作,真空铸塑模型试制	
KE1600		对油墨的疏墨少,改变硬化剂添加量则可调节硬度,	
KE1225		用于印刷	

表 3-24 Sylun 密封胶的性能和用途

分类	牌 号	硬化方式	特 点 及 用 途
单组分	Sealant-A KE420	脱乙酸型	高模量,粘接力大。一般用于玻璃周围、窗框周围、建筑物正面玻璃装饰、玻璃或塑料水槽 高模量,高透明度,粘接力大。用于玻璃周围、外观要求透明的部位
	Sealant-N	脱肟型	高模量,没有腐蚀性。一般用于玻璃周围、窗框周围、悬挂施工法、建筑物正面玻璃装饰、水泥砂浆、大理石等石料、装配式住房、无尘室、金属周围
	Sealant-4588		高模量,防霉型。用于厨房周围、浴室周围、盥洗室、冰箱、恒温恒湿室、无尘室等易发霉的地方
	Sealant-456		中等模量,延伸度好,粘接力大。用于玻璃周围、窗框周围、悬挂施工法、水泥砂浆周围、涂塑部位周围、装配式住房、铝制幕墙、接缝
Sealant-40		具阻燃性,高模量。用于防火区天花板	
双组分	Sealant-70	脱氨基羟基型	低模量。一般用于金属、压顶件、铝制幕墙、玻璃周围、窗框周围、机械设备、水槽等的宽接缝
	Sealant-701		低模量,硬化之前具有流动性。用于位移量大的水平缝、土木工程
三组分	Sealant-79	脱氨基羟基型	塑性密封材料(表面硬化,但内部仍为胶黏状态)。用于油性嵌缝剂的修补,低强度被黏体、难于粘接的被黏体等

表 3-25 Sylun 硅橡胶混合物的性能和用途

牌 号	特 点	用 途
KE931-U KE941-U KE951-U KE961-U KE971-U KE981-U	具有良好的加工性能,可以在广泛的领域应用	一般模塑品用。用于食品包装、工业用包装、隔膜等
KE742-U KE752-U KE762-U KE772-U KE782-U	不需二次硫化处理,尤其是挤压残余变形好	一般性厚料模塑品用。用于油封、隔振橡胶、O形密封圈、橡胶调整料等

续表

牌 号	特 点	用 途
KE555-U KE575-U	具有良好的拉伸强度,适用于需承受强大力量的模塑品	高强度模塑品用。用于密封垫圈、传动皮带、密封件、O形密封圈、隔膜等
KE552-U KE582-U	特别适用于要求具备耐热性的模塑品	超耐热模塑品用。用于微波炉门用密封垫圈、加热炉或蒸气熨斗的密封件等
KE5606-U KE5612G-U KE5620-U KE5607-U	具有良好的阻燃性,均为 UL 规格认定产品(94V)。所有颜色的 KE5620-U,均为 UL 规格认定产品(94V)	阻燃模塑品用。用于彩电的阳极罩等
KE1261-U KE550-U KE552B-U KE555K-U KE565K-U KE5609-U KE5615-U	具有良好的挤压加工性能 具有良好的密封耐燃性能 高强度型。适合于电工护套用 具有良好的阻燃性和挤压加工性能。特别适用于电线或软管	用于电线或绝缘橡胶软管等

表 3-26 Sylun SEP 硅橡胶的特点及用途

牌 号	特 点 及 用 途
SEP1411-U SEP1711-U SEP1421-U SEP1721-U	一般模塑品用,可以用硫磺硫化。用于散热器软管、加热器软管、点火高压线、电线、电线火花塞罩、层压用辊等

表 3-27 Sylun 氟硅橡胶的特点和用途

牌 号	特 点	用 途
FE241-U FE251-U FE261-U FE271-U FE273-U FE281-U	底料用化合物 一般型,压缩残余变形特性好 压缩残余变形特性和硫化特性好 一般型,压缩残余变形特性好	一般模塑品用。用于隔膜、止回阀、O形密封圈、连接器等

表 3-28 信越硅酮橡胶的特点和用途

牌 号	特 点 及 用 途
信越硅酮 M coat 56	水性型。可以用水简单地稀释,且没有安全或卫生上的任何制约。用于外墙、屋面的涂膜防水工程,墙壁、围墙的防水贴纸用涂层,混凝土等的防盐害涂层
信越硅酮 S coat 57	溶液型。涂膜的橡胶薄膜强度要比“信越硅酮 Mcoat 56”大。用于金属屋面的防锈、防蚀涂层、水槽表面的防锈、防蚀涂层,水槽内面或各种设备、机械的填缝,金属、混凝土等的防盐害涂层
信越硅酮 S coat 58	溶液型。用作高透明性和光泽的面料,各种涂料和涂膜剂的面料,瓷砖、金属等的抛光料

表 3-29 Sylun 液态注模成型硅酮橡胶 (LIMS) 的特点和用途

牌 号	特 点 及 用 途
KE1950(A/B) KE1990(A/B) KE2000(A/B)	透明、高强度。符合《食品卫生法》日本厚生省告示 85 规定的产品 最适合用于键盘用橡胶接点 高透明、高强度。适用于无毛边或无横浇口的成型,可以实现短期的连续自动成型。符合《食品卫生法》日本厚生省告示 85 号规定的产品
KE1995(A/B)	阻燃用,已取得 UL94 V—0
KE1988(A/B)	特点适用于潜水用面具等要求特高透明度的用途
KE1995(A/B)	耐油,适用于符合 JIS B2401 的 4 种 C(O 形密封圈规格)的产品

表 3-30 Sylun 散热硅橡胶的性能和用途

牌 号	热导率 /(W/m·K)	特 点	用 途
TC-A 型(30A)	1.1	具有较高热导率和良好的橡胶弹性	半导体元件,特别是电视机、立体声音响机、无线电收发机、电脑、复印机、传真机等功率晶体管散热隔板。各种电热器、温度熔断器
TC-CG 型(30CG)	1.9	使用玻璃纤维布,具有良好的拉伸强度。属 A 型与 BG 型的中间等级	
TC-BG 型(30BG)	5.0	由于使用氮化硼,热阻极小,可得到相当大的散热效果	

(5) 日本东芝有机硅公司 (Toshiba Silicones Co. Ltd.) 热硫化型硅橡胶 (表 3-31)。

表 3-31 热硫化型硅橡胶的性能和用途

牌 号	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	外 观	特 点 及 用 途
TSE221-3U	1.08	乳白色半透明	一般成型品用,可用于 O 形圈、衬垫、胶板、膜片、护罩
TSE221-4U	1.13	乳白色半透明	
TSE221-5U	1.15	乳白色半透明	
TSE221-6U	1.25	灰白色	
TSE221-7U	1.30	灰白色	
TSE221-8U	1.42	灰白色	
TSE2122-4U	1.13	乳白色半透明	可用于 O 形圈、衬垫、胶板、膜片、护罩
TSE2122-5U	1.19	灰白色	
TSE2122-6U	1.25	灰白色	
TSE2122-7U	1.32	灰白色	
TSE2122-8U	1.40	灰白色	
TSE270-4U	1.08	白色	O 形圈、胶辊、各种厚制品
TSE270-5U	1.17	白色	
TSE270-6U	1.29	白色	
TSE270-7U	1.34	白色	
TSE270-8U	1.43	白色	
TSE260-3U	1.09	半透明	较高抗撕裂性,用于高中强度制品、膜片、护套、衬垫、奶嘴、O 形圈 抗撕裂性中等,用于高强度制品、膜片、护套、衬垫、奶嘴、O 形圈
TSE260-5U	1.13	乳白色半透明	
TSE260-7U	1.18	乳白色半透明	
TSE261-4U	1.12	乳白色半透明	
TSE261-5U	1.14	乳白色半透明	
TSE261-6U	1.15	淡黄色半透明	
TSE261-7U	1.24	灰白色	
TSE2322-5U	1.14	淡黄褐色	耐热性好,用于高温制品、衬垫、护罩、加热器线
TSE2322-6U	1.17	淡黄褐色	
TSE2322-7U	1.20	淡黄褐色	
TSE217U	1.36	红褐色	阻燃性好,用于阻燃性电气制品、高压帽、套管、交叉管
TSE218U	1.38	灰色	
TSE283U	1.45	灰黑色	
TSE284U	1.44	灰黑色	
TSE2501U	1.25	灰色	阻燃线、胶管
TSE2502U	1.28	白色	
TSE2425U	1.15	乳白色半透明	电线、胶管
TSE2427U	1.18	灰白色	
TSE2461U	1.46	灰白色	

续表

牌 号	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	外 观	特 点 及 用 途
TSE2571-5U	1.15	半透明	食品用胶管、透明胶管
TSE2571-7U	1.21	半透明	
TSE2575U	1.16	乳白色半透明	
TSE2577U	1.21	乳白色半透明	
YE3465U	1.14	乳白色半透明	
THE740-6U	1.17	半透明	医用胶管
THE740-7U	1.20	半透明	
THE740-8U	1.22	半透明	
TCM5406U	1.17	黑色	导电制品、橡胶接点、电磁屏蔽用衬里
TCM5407U	1.24	黑色	
TCM5408U	1.20	黑色	
YE3452UB	1.17	黑色	导电性、耐油性好,用于各种生热件和油封
YE3120U	1.39	红褐色	
YE5248U	1.28	灰白色	
YE5158U	1.34	灰白色	
FQE2015U	1.44	淡黄色	膜片、O形圈、单向阀
FQE2016U	1.45	淡黄色	
FQE2017U	1.54	淡黄色	
TSE2911U	1.09	乳白色	低模量,用于衬垫、密封件、塞子
TSE2913U	1.08	白色半透明	
TSE2961U	1.50	灰白色	导热性好,用于散热片、散热管
TSE2963U	2.00	灰白色	
TSE2971U	2.00	灰黑色	
TSE283U	1.12	红褐色	自熔融性好,用于电气绝缘橡胶套

(6) 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 商品名称为 JSR 的硅橡胶 (表 3-32)。

表 3-32 JSR 硅橡胶的特点和用途

牌 号	特 点	用 途
EH5230U EH5240U EH5250U EH5260U EH5270U EH5280U	加工性能优异,适于 UL94HB	用于一般成型品,O形圈、隔膜、胶板、胶靴、垫片

续表

牌 号	特 点	用 途
EH6130U EH6160U EH6170U	中度抗撕裂成型品用	用于一般成型品, O形圈、隔膜、胶靴、垫片
EH6230U EH6250U EH6270U	高强度抗撕裂成型品用	O形圈、隔膜、胶靴、垫片、奶嘴
EH4150U EH4160U EH4170U	耐热成型品用	高温部件、垫片、加热线、胶靴
EH5340U EH5350U EH5360U EH5370U EH5380U	不需二次硫化, 压缩永久变形性能优异, 适于厚质成型品	胶辊、垫片、O形圈、密封圈
EH9561U EH9660U EH9671U	导电性好弹性、导电性及挤出成型性好	导电部件、橡胶接点、EMI屏蔽板、垫片、各种生热件 导电部件、橡胶接点、电磁屏蔽板、垫片、各种生热件
EH9170U EH9180U EH9181U	耐机油性能好	油封
EH8460U EU8461U	阻燃性好, 相当于 UL62、VW-1	耐燃电线、耐燃管
EH2150U EH2160U EH2161U EH2170U	透明性好, 挤出加工性能优异	食品管、透明管
FEH914U FEH916U	耐油性好	隔膜、O形圈、逆止阀
EH5450U EH5451U EH5452U EH5460U	阻燃性好	电气部件、高压帽、阳极罩
EH8160U EH8161U EH8162U EH8163U	电气绝缘及挤出加工性能优异	电线、电子管
EH2260U EH2270U EH2280U		医用管

(7) 日本道康宁东丽硅橡胶公司 (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.) 硅橡胶 (表 3-33)。

表 3-33 东丽硅橡胶公司硅橡胶的性能和用途

牌 号	密度 /g · cm ⁻³	硬 度	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	特 点 及 用 途
SH745U	1.33	50	6.5	300	一般厚制品成型用,不需二段硫化型。可用于胶辊、O形圈、衬垫、胶带、油封、胶板、电气制品
SH746U	1.41	60	7.5	220	
SH747U	1.44	70	8.5	170	
SH748UN	1.45	80	8.5	150	
SH35U	1.11	30	9.0	1000	要求高强度的制品、膜片、胶管、电线、飞机用制品
SH55UA	1.16	50	10.5	750	
SH75UN	1.20	70	10.0	450	
SH52U	1.17	50	9.5	500	衬垫、O形圈、高温制品、电线
SH82UD	1.24	80	7.5	200	
SH5027UA,D	1.37	53	6.5	500	电气制品、高压帽等要求阻燃性的制品
SH144UA	1.46	70	6.5	310	
SE1120U	1.10	33	8.5	800	奶嘴、瓶塞、胶管、胶板、衬垫
SE1136U	1.11	36	9.5	700	
SE1125U	1.15	50	8.0	850	
SE1602U	1.21	62	9.0	360	通用
SE1603U	1.24	70	10.5	450	电线用
SE1630U	1.19	60	9.5	350	耐密封老化
SE1607U	1.23	60	11.0	500	阻燃高强度
SRX530U	1.24	70	11.0	380	阻燃 UL 用
SRX505U	1.19	55	9.5	600	高强度用途
SE1184U	1.16	40	10.0	650	胶管用透明成型品
SE1185U	1.16	50	10.5	500	
SE1186U	1.19	60	10.0	500	
SE1187U	1.20	70	9.0	340	
E1188U	1.23	80	8.0	270	
SRX39U	1.08	20	6.0	850	低硬度制品
SE4704	1.11	40	10.0	720	耐疲劳,用于键钮等受往复变形的橡胶制品
SE4705	1.11	50	9.0	500	
SE4706	1.12	60	9.0	300	

续表

牌号	密度 /g·cm ⁻³	硬度	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	特点及用途
SE6744A/B	1.12	40	6.5	270	各种汽车用制品、各种机器用衬垫、环形衬垫、复印机胶辊、高压帽、按钮、电线用无溶剂漆
SE6745A/B	1.15	50	8.0	270	
SE6746A/B	1.17	60	8.0	200	
SE6724A/B	1.14	40	8.0	750	
SE6725A/B	1.15	50	9.5	600	
SE6726A/B	1.14	60	8.0	400	
DY35-446A/B	1.02	42	5.5	420	
SE6715A/B	1.26	50	9.0	400	
DY35-118A/B	1.05	50	4.5	260	

(8) 德国 Wacker 化学公司 (Wacker-Chemie GmbH) 商品名称分别为 Elastosil 和 Powersil 的硅橡胶 (表 3-34)。

表 3-34 德国 Wacker 化学公司硅橡胶的性能

品种牌号	化学组成	密度/g·cm ⁻³
LR3001/55	VMQ, 硅	1.37
LR3003 系列	VMQ, 硅	1.08~1.18
LR3013 系列	VMQ, 硅	1.29~1.32
LR3043/40	VMQ, 硅	1.14
LR3088 系列	VMQ, 硅, PMQ	1.10~1.13
LR3089 系列	VMQ, 硅, PMQ	1.11~1.17
LR3162	VMQ, 硅, 炭黑	1.12
R20	MQ, VMQ, 硅	1.13
R100 系列	VMQ, 硅	1.08~1.12
R101 系列	VMQ, 硅	1.08~1.09
R200/80	VMQ, 硅	1.37
R263 系列	VMQ, 硅	1.12~1.30
R267 系列	VMQ, 硅	1.13~1.19
R300 系列	VMQ, 硅	1.12~1.31
R310 系列	VMQ, 硅	1.13~1.24
R351 系列	VMQ, 硅	1.20~1.25
R361 系列	VMQ, 硅	1.20~1.25
R533/60	VMQ, 硅	1.16
R540/60	VMQ, 硅	1.12
R561/80	VMQ, 硅, 炭黑	1.23
R562/80	VMQ, 硅	1.20
R570 系列	VMQ, 硅, 炭黑	1.10~1.19

续表

品种牌号	化学组成	密度/g·cm ⁻³
R573 系列	VMQ, 硅, 炭黑	1.13~1.17
R578 系列	VMQ, 硅, 炭黑	1.17~1.19
R580/70	VMQ, 硅	1.20
R701 系列	VMQ, 硅	1.10~1.39
R710/50	VMQ, 硅	1.18
R712/60	VMQ, 硅	1.17
R720/55	VMQ, 硅	1.15
R745/60	VMQ, 硅	1.25
R747	MQ, VMQ, 硅	1.13
R750 系列	VMQ, 硅	1.13~1.18
R752/50	VMQ, 硅	1.18
R755 系列	VMQ, 硅	1.11~1.15
R385/20	VMQ, 硅	1.08
R401 系列	VMQ, 硅	1.12~1.22
R402 系列	VMQ, 硅	1.13~1.19
R405 系列	VMQ, 硅	1.13~1.17
R409/60	VMQ, 硅	1.17
R411 系列	VMQ, 硅	1.13~1.17
R415 系列	VMQ, 硅	1.13
R420 系列	VMQ, 硅	1.09~1.19
R425 系列	VMQ, 硅	1.16~1.20
R440 系列	VMQ, 硅	1.29~1.36
R470 系列	VMQ, 硅	1.12~1.14
R490/55	VMQ, 硅	1.15
R500/70	VMQ, 硅	1.22
R501 系列	VMQ, 硅	1.19~1.24
R502 系列	VMQ, 硅	1.19~1.21
R509/65	VMQ, 硅	1.32
R510/70	VMQ, 硅	1.28
R760/70	VMQ, 硅	1.20
R780 系列	VMQ, 硅, QUARTZ	1.38~1.74
R800 系列	VMQ, 硅	1.05~1.38
R805/75	VMQ, 硅	1.37
R806/75	VMQ, 硅	1.42
R830 系列	VMQ, 硅	1.14~1.38
R855 系列	VMQ, 硅	1.13~1.28
R860/55	VMQ, 硅	1.12
R861 系列	VMQ, 硅	1.15~1.20
R900 系列	FVMQ, 硅	1.37~1.46
R4000 系列	VMQ, 硅	1.11~1.16
R4105 系列	VMQ, 硅	1.12~1.18

续表

品种牌号	化学组成	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
310	VMQ, 硅	1.48
350	VMQ, 硅	1.10
351	VMQ, 硅	1.11
370	VMQ, 硅	1.16
440	VMQ, 硅	1.10

(9) 德国 GE 拜耳硅橡胶公司 (GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG) 硅橡胶 (表 3-35)。

表 3-35 拜耳硅橡胶公司硅橡胶的性能

品种牌号	化学组成	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
HV1 系列	VMQ, 硅	1.11~1.39
HV2 系列	VMQ, 硅	1.19~1.40
HV3 系列	VMQ, 硅	1.07~1.25
HV4 系列	VMQ, 硅	1.12~1.24
HV5 系列	VMQ, 硅	1.12
HV6 系列	VMQ, 硅	1.11
HV7 系列	VMQ, 硅	1.16~1.22
HV8 系列	FVMQ, 硅	1.39
HV9 系列	VMQ, 硅	1.10~1.20
LSR 系列	VMQ, 硅	1.03~1.33
LIM 系列	VMQ, 硅	1.03~1.33
RTZ	VMQ, MQ, PVMQ	0.97~2.70

(10) 俄罗斯 Kazan NPO “Zavod SK” 公司商品名称为 Thiokols 的硅橡胶 (表 3-36)。

表 3-36 Thiokols 硅橡胶的性能

品种牌号	化学组成	品种牌号	化学组成
SKT	MQ	IRP	VMQ, 硅
SKTN	MQ	K-8(69, 673)	VMQ, 硅
SKTV	VMQ, 液体橡胶		

注: VMQ=甲基乙烯基硅橡胶, Q 表示聚硅氧烷橡胶, V、M 分别代表乙烯基和甲基; PVMQ=甲基苯基乙烯基硅橡胶, Q 表示聚硅氧烷橡胶, P、V、M 分别代表苯基、乙烯基和甲基;

FMVQ=氟硅橡胶, Q 表示聚硅氧烷橡胶, F、V、M 分别代表氟烷基、乙烯基和甲基;

MQ=甲基硅橡胶。

3.1.4 硅橡胶应用

硅橡胶制品广泛应用于航空、汽车、仪表、电气工业各部门以及医疗卫生、日常生活等多方面。

硅橡胶可以制造很多模型制品，如各种 O 形圈、垫片、皮碗、油封、活门、减震器及膜片等。用作航空、仪表及电器的密封、减震和绝缘材料，如电位器的密封圈和绝缘套（代替云母树脂）、一些可控硅管的外壳、密封电插头、电机定子线圈的绝缘、制冷系统密封圈、接触燃气的密封圈、供氧系统的密封圈、隔膜、活门等。

硅橡胶的工业应用例及牌号适应性列于表 3-37。

表 3-37 硅橡胶的工业应用例及牌号适应性

应用领域	应用例	性能要求	典型牌号
家电	阳极帽、楔子胶 冰箱、冷柜化霜器 热空气刷 微波炉前门密封 条、转盘皮带	电绝缘、耐热、阻燃 耐热、耐寒、耐绝缘 耐热、耐候、色调 耐热、低压压缩永 久变形	KE5606U、KE5612GU、SEP362U KE552BU、KE136YU、KE582U KE941U、KE951U KE552U、KE7621U、KE861BU、 KE7723U
电线	马达或电器设备的 导线、热罐的加热 导线、冰箱化霜器导 线、点火线等	电绝缘、耐热、耐 寒、导热、阻燃、可挤 出性、耐高压	KE650U、KE552BU、KE4603U、 KE5620WU、KE565KU、KE1260U、 KE550U
办公机械	笔记本式计算机 和键盘的橡胶接点 电磁屏蔽用密封圈 PPC 复印机胶辊、 电传机压辊、印刷机 胶辊等	导电性(一部分)、 电绝缘、耐弯曲疲劳 导电、导热、阻燃 耐热、脱模性、低 压缩永久变形	KE951U、KE9511U、KE611U、 KE3711U、KE1511U KE3801U、KE6801U、KE3711U KE660U、KE870U、KE841U、 KE971U、KE7008U
机械	低频治疗机 精密铸造成型 太阳能软管(暴晒 软管) 热印模胶辊 防振橡胶	导电性 耐热、加工性、脱 模性 抗含氯水、耐候性 耐热、低压缩永久 变形 低回弹性	KE3701SU、KE941U、KE7005U、 KE7008U KE661U KE655U、KE675U、SEP1711U、 SEPX612NU KE765U、KE785U KE5501BU、KE5560U

续表

应用领域	应用例	性能要求	典型牌号
汽车	隔膜	耐油、耐热、耐寒、耐弯曲疲劳	FE241U、FE261U、FE271U
	火花塞保护罩 防水连接管 散热器软管	耐油、耐热 耐热、耐油 耐寒、耐热、低压 永久变形	KE650U、KE655U KE505U、KE503U SEP1711U
	汽轮增压器软管、 中间冷却器软管	耐热水性、耐不冻液 耐热、耐油、耐弯曲疲劳	KE675U、KE552BU、KE655U
医疗	各种导管、渗析器中的O形圈等	透明、生理惰性、抗菌性	KE1551U、KE1541U
食品	高压锅密封圈、热水瓶衬垫	耐水蒸气、卫生安全性、抗含氯水、低压永久变形	KE971U、KE7611U、KE7511U、KE961U
	电子控气罐的密封材料 挤奶器	透明、卫生安全、高强度	KE153U、KE164U
	奶嘴 午餐盒垫圈	透明、卫生安全 卫生安全、低压缩永久变形	KE520U、KE530BU KE903FU、KE951U、KE971U
娱乐	护目镜、潜水通气管、接口管	透明、高强度、高级感、舒适的皮肤触觉	KE153U、KE167U、KE954U
	游泳帽	憎水性、抗含盐水、舒适的皮肤触觉、高伸长率	KE125U

由于硅橡胶具有生理惰性、无毒，与其他材料无粘接能力，并能经受多次蒸煮消毒的特点，故广泛应用于医疗卫生和食品工业方面，如人造心脏瓣膜、人造喉、人造血管、输血管、导尿管、奶嘴、药瓶塞等；食品工业用的运输带、软管等。

硅橡胶的压出制品，用于电气方面的有电线、电缆、自粘带和绝缘套管；用于飞机、车辆、轮船和特种建筑的门窗密封及输送高温流体的胶管等。

由于硅橡胶具有良好的耐热性和对蒸汽的稳定性，可用作烘箱垫板的密封和锅炉的密封。由于它的耐辐射性，能用于制造核反应

堆和核动力用的密封材料和电线、电缆等。

硅橡胶还可用作各种调节器中敏感元件的膜片、仪器用加热片、耐高温胶带、密封腻子、高温用胶辊、胶绳、绝缘及特殊用的胶布和胶布制品等。

此外，硅橡胶还可用于耐水、耐极性介质和弱酸、碱（如氟氯油、醇、硫化氢水溶液、醋酸水溶液等）等的制品。氟硅橡胶则用于耐燃料油、液压油、润滑油等的制品。

室温硫化型硅橡胶适于用作浇注制品和浸胶涂层材料。作为各种电子管或电气元件的涂层、密封，具有防潮、避尘、防震以及改进电性能的效果。由于它具有耐热性、收缩小的特点，可用作某些低熔点金属或环氧树脂、聚酯树脂等的模具。也可用作牙科用的印模材料。

由于硅橡胶具有良好的耐寒和憎水性，适于制作在北极地区条件下工作的汽车轮胎，也有用硅橡胶试制耐高温轮胎的。

3.2 氟橡胶

3.2.1 概述

氟橡胶是指主链或侧链的碳原子上含有氟原子的一种合成高分子弹性体。这种橡胶具有耐高温、耐油及耐多种化学药品浸蚀的特点。因此，使它成为现代航空、导弹、火箭、宇宙航行等尖端科学技术及其他工业方面不可缺少的材料。

氟橡胶的特殊性能，是由于其分子中含有氟的结构特点所决定的。

首先，氟是周期表中负电性最强的元素，具有极大的吸电子效应。当它与碳原子结合时，便生成键能很高的碳氟（C—F）共价键，而且这种键能还随碳原子氟化程度的提高而提高；同时，分子中氟原子的存在，既增加着碳碳键（C—C）的能量，也使氟化碳原子与别的元素结合的键能提高。这就使得氟橡胶具有很高的耐热、耐氧和耐化学药品性。

其次，氟原子的半径接近碳碳键（C—C）长的一半，能够紧

密排列在碳原子周围，形成全氟烃；同时碳氟键（C—F）的键长较大，这就使它对碳碳键（C—C）产生了很好的屏蔽作用，从而保证碳碳键（C—C）具有很高的热稳定性和化学惰性。

当然，氟原子也给氟橡胶带来了不利影响，如弹性低、耐寒性差等。

氟橡胶于 20 世纪 40 年代问世，由于其优良的特性和实用性受到各国广泛重视，因而发展很快，品种繁多。其分类方法也不尽相同，按其化学组成可分为含氟二烯类橡胶；含氟聚丙烯酸酯氟橡胶；含氟聚酯类橡胶；含氟烯烃共聚物；氟硅橡胶；亚硝基类氟橡胶；和其他氟橡胶。

尽管氟橡胶产量和用量很大，然而目前生产的主要有两种类型：即 23 型和 26 型氟橡胶。

26 型氟橡胶 是目前最通用的氟橡胶品种，其耗量约占整个氟橡胶耗量的 90% 以上。为适应各种用途，其生产牌号繁多，但就其基础品种来说，主要有下列两种。

① 氟橡胶-26 系偏氟乙烯与六氟丙烯的乳液共聚物。共聚时，偏氟乙烯与六氟丙烯的物质的量比分别为 4 : 1（如氟橡胶-26-41），7 : 3（如 Viton A、Fluorel）和 3 : 1（如 CKφ-26）。

② 氟橡胶-246 系偏氟乙烯、六氟丙烯与四氟乙烯的三元共聚物。三种单体所占的比例（物质的量）为：偏氟乙烯 65~70，四氟乙烯 14~20，六氟丙烯 15~16。商品牌号主要有 Viton B（美）、Diael（日）等。

其他品种大都由上述两种演变而来，有的改进了工艺性能，有的提高了耐热性能，有的降低了压缩变形等。

23 型氟橡胶 是由偏氟乙烯与三氟氯乙烯在常温及 3.3MPa 左右的压力下，用悬浮法制得的一种橡胶状共聚物。它是最早开始工业规模生产的氟橡胶品种，但由于其加工困难，致使发展受到了限制，目前除在耐强酸的场合（特别是发烟硝酸）有所应用外，其他多为 26 型氟橡胶所取代。

23 型氟橡胶中三氟氯乙烯的含量对其性能影响很大。试验证明，当共聚物中三氟氯乙烯的含量小于 20% 物质的量时，对油类、

燃料和化学药品的抗耐性较差；当大于 69% 物质的量时，则共聚体变硬，屈挠性能和弹性较差。为此，共聚时需要严格控制单体的配比。当前通常采用的单体配比（物质的量）为偏氟乙烯：三氟氯乙烯=1：1 和 2：1（或 7：3）两种。采用前一种配比生产的牌号有氟橡胶-23-11、Kel F-5500（美）、Vultalef5500（法）、CKφ-32-11 等；采取后一种配比生产的牌号有氟橡胶-23-21、Kel F-3700（美）、Vultalef3700（法）、CKφ-32-12 等。

3.2.2 氟橡胶的性能特点

(1) 氟橡胶的性能特点

① 一般物理力学性能 氟橡胶一般具有较高的拉伸强度和硬度（见表 3-38），但弹性较差。

表 3-38 氟橡胶一般物理力学性能

橡胶品种	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度(邵尔 A)	撕裂强度/N·m ⁻¹
26 型氟橡胶	10~16	150~300	70~85	250~400
23 型氟橡胶	13~25	200~600	—	200~700

26 型氟橡胶的摩擦系数（0.80）较丁腈橡胶（0.90~1.05）小，一般说耐磨性较好，但在光滑金属表面上的耐磨性较差。这是因为此时有较大的运动速度，较高的摩擦生热，从而导致橡胶的机械强度降低的结果。

② 耐热和耐温性能 在耐热老化方面，氟橡胶可以和硅橡胶媲美，而优于其他橡胶（见表 3-39、表 3-40）。26 型氟橡胶可在 250℃ 下长期工作，在 300℃ 下短期工作；23 型氟橡胶经 200℃ × 1000h 老化后，仍有较高的强力，也能经受 250℃ 短期高温的作用。

表 3-39 各种橡胶的耐热老化性

胶种	具有工作能力的 极限温度 ^① /℃	胶种	具有工作能力的 极限温度 ^① /℃
26 型氟橡胶(Viton 型)	320	丁腈橡胶	130
硅橡胶	320	天然橡胶	130
23 型氟橡胶(Kel F 型)	250		

① 橡胶在该温度下经 24~36h 老化后，拉伸强度≥7.0MPa，伸长率≥100%，称为具有工作能力。

表 3-40 氟橡胶在各种温度下的使用寿命

温度/°C	使用寿命/h	温度/°C	使用寿命/h
200	很长	290	140
230	>2500	320	36
260	500		

注：氟橡胶为 Viton A-HV。

应当指出，氟橡胶抗不同温度下的性能变化还不如强度较低的硅橡胶和普通丁基橡胶（表 3-41），其强伸性能和硬度均随温度的升高而明显降低，其中拉伸强度的变化特点是：在 150°C 以下，随温度的升高而迅速降低；在 150~260°C 之间，则随温度的升高而下降较慢（表 3-42）。

表 3-41 几种橡胶的耐热性比较

橡胶品种	温度/°C	拉伸强度/MPa	伸长率/%
硅橡胶	23	10.0	550
	205	3.9	260
氟橡胶(Viton 型)	23	15.4	290
	205	2.3	100
丁基橡胶	23	14.4	570
	205	5.0	300

表 3-42 氟橡胶在不同温度下的性能变化

性能	温度/°C		
	24	150	260
拉伸强度/MPa	17.2	3.5	2.1
伸长率/%	330	120	80
硬度(邵尔 A)	75	65	63

注 1. 配方：Viton B 100，氧化镁 15，MT 炭黑 20，3# 硫化剂 3。

2. 硫化条件：平板硫化 149°C×30min，烘箱硫化 204°C×24h。

③ 耐腐蚀性能 氟橡胶的特点之一是高度耐腐蚀。一般说来，它对有机液体（各种油类、燃料、溶剂、液压液体等），浓酸（硝酸、硫酸、盐酸），高浓度过氧化氢和其他强氧化剂作用的稳定性方面，优于其他各种橡胶（表 3-43）。

表 3-43 几种橡胶的耐腐蚀性比较

项 目	胶 种				
	氟橡胶 (Kelf5500)	丁腈 橡胶	氯丁 橡胶	氯磺化 聚乙烯	丁基 橡胶
拉伸强度保持率(在发烟硝酸中,室温浸泡2h)/%	100	裂开 (30')	裂开 (60')	裂开 (20')	裂开 (30')
体积膨胀率(在二异辛烷与甲苯 70:30 混合液中,室温浸泡 24h)/%	4	20	60	60	200
体积膨胀率(在发烟硝酸中,室温浸泡24h)/%	0.5	碳化	碳化	碳化	—

26 型氟橡胶对各种介质的稳定性见表 3-44。23 型氟橡胶耐强氧化性酸(发烟硝酸和硫酸等)的能力比 26 型氟橡胶好(表 3-45),但耐芳香族溶剂、含氯有机溶剂、燃料油、液压油以及润滑油(特别是二酯类润滑油)和沸水性能等方面,则较 26 型氟橡胶差。

表 3-44 26 型氟橡胶对各种介质的稳定性

介 质	浸 泡 条 件		浸 泡 后 性 能	
	时间/天	温度/°C	拉伸强度保 持率/%	体积膨胀率 /%
苯胺	7	24	100	3.0
戊醇	21	24	—	0.8
丙烯腈	7	50	100	3.0
醋酸戊酯	3	24	—	230
乙酰胺	3	99	89	6.2
丙酮	7	150	—	9.2
苯	4	121	—	6.6
丁二烯	7	24	73	20
丁二烯	28	70	51	30
汽油	7	24	9.6	1.3
己烷	21	24	—	13
甘油	5	121	—	1.4
二氯苯	28	150	83	25
二氯乙烷	7	24	—	16
异丁醇	21	24	—	18
异辛烷与甲苯(7:3)混合液	7	24	93	2.5

续表

介 质	浸 泡 条 件		浸 泡 后 性 能	
	时间/天	温度/°C	拉伸强度保 持率/%	体积膨胀率 /%
重煤油	7	24	—	4
重煤油	28	70	94	7.4
煤油	28	50	56	20
丙烯酸甲酯	7	24	—	210
异戊酮(2)	7	24	—	290
丁酮	7	24	—	458
矿物油 ASTM-3	7	150	95	2.5
甲醇	21	24	—	18
硝基苯	10	24	—	15
橄榄油	7	24	—	4
吡啶	3	24	—	120
丙醇	21	24	—	2.0
磷酸三甲酚酯	7	150	93	24
三氯乙烷	21	24	—	2.7
三氯乙烷	21	100	31	46
三氯乙烯	21	24	—	10
三氯乙烯	28	70	61	15
涡轮油 15(二醚)	7	205	60	19.6
醋酸	7	24	—	62
氟里昂 11	28	24	61	34
氟里昂 12	88	24	46	21
氟里昂 12	7	150	36	20
氟里昂 14	7	24	95	0.6
氯苯	4	24	—	10
环己烷	7	24	—	4
四氯化碳	7	21	85	1.3
醋酸乙酯	1	24	—	280
丙烯酸乙酯	7	24	—	230
乙醚	7	24	97	1.7
水	180	70	74	9.8
水	365	70	67	16
水	3	100	100	2.1
水	7	100	97	2.7
水	21	100	—	7.1
苛性钠溶液(46.5%)	7	24	75	2.1

续表

介 质	浸 泡 条 件		浸 泡 后 性 能	
	时间/天	温度/°C	拉伸强度保持率/%	体积膨胀率/%
苛性钠溶液(30.0%)	7	24	—	0.2
苛性钾溶液(46.5%)	7	24	75	2.1
次氯酸钾溶液(20%)	28	70	89	24
氢氟酸(48%)	7	24	98	1.5
氢氟酸(75%)	5	5	81	—
氢氟酸(75%)	5	70	60	—
硝酸(60%)	7	24	—	4.4
发烟硝酸	7	24	—	28
硫酸(60%)	28	70	60	0.5
硫酸(60%)	28	121	90	10
硫酸(95%)	28	70	88	4.8
最浓的盐酸	7	24	58	2.0
盐酸(37%)	7	24	—	1.5
盐酸(37%)	365	43	75	7.2
盐酸(37%)	7	70	86	3.2
磷酸(60%)	28	100	89	4.2

注：1. 配方：生胶（Viton A）100，氧化镁 15，炭黑 20，3# 硫化剂 3。

2. 硫化条件：平板硫化 150°C×60min；烘箱硫化 204°C×24h。

表 3-45 氟橡胶耐酸性比较

介质名称	23 型氟橡胶 ^①		26 型氟橡胶 ^②		
	浸泡条件	体积增加/% Kel F	浸泡条件	体积增加/%	
				Viton A	Viton B
发烟硝酸	室温×27d	24	室温×7d	31	24
发烟硫酸	室温×27d	1	室温×7d	3.1	4.2

① 配方：生胶（Kel F 型）100，ZnO/PbHPO₃ 10/10，白炭黑 20，BP3。

② 配方：Viton A（或 B）100，PbO 15，MT 炭黑 20，3# 硫化剂 2（或 3）。

④ 耐过热水与蒸汽的性能 橡胶对热水作用的稳定性，不仅决定于生胶的性质，而且还决定于胶料的配方。23 型氟橡胶对过热水或蒸汽作用的稳定性比 26 型氟橡胶差得多，因而实际上使用 26 型氟橡胶才较有价值。氟橡胶不是耐蒸汽（或过热水）性能最好的胶种，它较一般合成橡胶如乙丙橡胶、丁基橡胶略逊，与丁腈

橡胶相当（表 3-46）。

表 3-46 几种橡胶的耐蒸汽性能（热蒸汽 150℃×144h）

胶 种	拉伸强度/MPa		伸长率/%		硬度(邵尔 A)		体积 膨胀 率/%	质量 增加 /%
	浸渍前	浸渍后	浸渍前	浸渍后	浸渍前	浸渍后		
丙烯酸酯橡胶	14.9	龟裂发脆	283	龟裂发脆	70	—	—	—
氟橡胶 26-41	24.5	12.8	245	122	74	80	15.7	9.3
氯丁橡胶	17.4	10.6	520	—	58	41	—	143
丁腈橡胶	13.4	15.0	485	546	57	60	12.4	10.8
乙丙橡胶	16.8	15.5	135	133	78	76	7.8	7.8

⑤ 抗压缩永久变形性能 是作圈、垫类制品必须控制的一个重要特性。26 型氟橡胶抗压缩永久变形性能较其他氟橡胶都好，这是它获得广泛应用的原因之一。在 150℃ 以下，和普通橡胶（如丁腈胶、氯丁胶等）相比，其压缩永久变形也是较小的，而在 200~300℃ 的范围内，其压缩永久变形则显得很大（表 3-47）。

表 3-47 氟橡胶在空气中的高温压缩永久变形

试验条件/℃×h	胶 种		
	氟橡胶-246	VitonA	VitonA-HV
150×24	38	49	—
200×24	48	50	45
200×200	72	84	—
230×24	65	75	—
250×24	77	90.5	78
300×24	100	>100	>100

注：胶料采用 3# 硫化剂，二段硫化条件 250℃×12h，试验时压缩率 20%。

应当指出，氟橡胶在高温下的变形情况，随受力状态的不同而不同。例如 26 型氟橡胶（Viton）的硫化胶在 200℃ 下，当处于压缩状态时，7 天后完全变形；当处在扭转状态时，30h 后强力即下降至起始值的一半；而当在自由状态时，贮存 18 个月后，仍保持可使用的性能。

氟橡胶在高温下压缩永久变形值的增大，是由于受高温和力联合作用的结果。一般说来，压缩永久变形与生胶分子量、硫化剂和吸酸剂的种类及二段硫化条件有关。因此要制得低压缩永久变形的制品，必须注意选定配方和工艺条件。

⑥ 耐寒性能 氟橡胶的耐寒性能较差，它能保持橡胶弹性的极限温度为 $-15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。温度降低会使它收缩加剧，变形增大，所以当用作液体密封件时，往往会出现低温渗漏问题。但是氟橡胶的拉伸强度却随温度的降低而增大，即它在低温下是强韧的，因此其脆性温度随试样厚度而变化。例如 Viton A 的硫化胶，在厚度为 1.87mm 时，脆性温度是 -45°C ，厚 0.63mm 时是 -53°C ，厚 0.25mm 时是 -69°C 。标准试样氟橡胶 26-41 的脆性温度为 $-20\sim -30^{\circ}\text{C}$ ；氟橡胶-246 的脆性温度为 $-30\sim -50^{\circ}\text{C}$ ；23 型氟橡胶的脆性温度为 $-45\sim -65^{\circ}\text{C}$ 。

总的说来，对于低温弹性要求高的制品，不宜选用氟橡胶；而对于一般会遇到 $-40\sim -50^{\circ}\text{C}$ 的制品，根据具体情况有时也可选用氟橡胶。

⑦ 透气性能 氟橡胶的透气性是橡胶中较低的，与丁腈橡胶、丁基橡胶相近（见表 3-48）。填料的加入能使硫化胶的透气性变小，其中硫酸钡的效果较中粒子热裂法炭黑（MT）显著。

表 3-48 氟橡胶与其他橡胶透气性比较（温度 30°C ）

性 能	气体	天然 橡胶	氯丁 橡胶	丁腈 橡胶	丁基 橡胶	Viton A	
						30°C	60°C
透气性/ $[\times 10^8 \text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm})]$	N_2	8.7	1.0	0.3	0.4	0.33	2.60
	O_2	23	8	1	1.3	1.09	6.60
	CO_2	123	25	8	5.2	5.87	29.8
	He	28	—	6	8	16	—
扩散常数/ $[\times 10^6 (\text{cm}^2/\text{s})]$	N_2	1.6	—	—	0.063	0.039	0.33
	O_2	2.2	—	—	0.11	0.082	0.66
	CO_2	1.4	—	—	0.081	0.033	0.25
溶解度/ $[\times 10^2 \text{cm}^3/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})]$	N_2	5.7	—	—	5.6	8.4	8.0
	O_2	10.3	—	—	11.8	13.3	10.1
	CO_2	90	—	—	65	117	177

注： $1\text{atm}=0.1\text{MPa}$ 。

由表 3-48 可见，氟橡胶的透气性随温度升高而增大，气体在氟橡胶中的溶解度较大，但扩散速度则很小，这有利于真空应用，但也给加工带来了容易“卷气”的麻烦。

⑧ 耐气候、耐臭氧性能 氟橡胶对日光、臭氧和气候的作用十分稳定。例如其硫化胶经十年自然老化后，还能保持较好的性能；变形 25% 的 Viton 型橡胶试样，在含 0.01% 臭氧的空气中，经受 45d 作用后，未产生任何明显的龟裂，在日光中暴晒两年后，也未发现龟裂。氟橡胶对微生物的作用也是很稳定的。

⑨ 耐辐射性能 氟橡胶是属于耐中等剂量辐射的材料。高能射线的辐射作用能引起氟橡胶发生裂解和结构化。有人认为，高能射线对 26 型氟橡胶的主要作用是发生结构化，表现为硬度增加，伸长率下降；对 23 型氟橡胶则以裂解为主，表现为硬度，强力和伸长率均下降。

试验表明，改变配方对改进耐辐射性能作用不大。26 型氟橡胶的允许辐射剂量为 $5\sim 10\times 10^6$ 伦琴，23 型氟橡胶为 $10^6\sim 10^7$ 特斯拉。

应当指出， γ 射线与 β 射线当剂量相当（如 γ 射线 10^8 特斯拉相当于 β 射线 1.1×10^8 伦琴）时，对氟橡胶的作用也是相近的。但在辐照过程中， β 射线能引起试样温度迅速上升（如辐照 100s 温度即升至 $82\sim 99^\circ\text{C}$ ），而 γ 射线则无此效应（如辐照 32h 以上，温度几乎没有变化）。有关氟橡胶的抗辐射性能数据列于表 3-49。

⑩ 耐燃性能 橡胶的耐燃性取决于分子结构中卤素的存在，卤素含量愈多耐燃性能愈好。氟橡胶与火焰接触能够燃烧，但离开火焰后就自动熄灭，所以氟橡胶是属于自熄型的橡胶。

⑪ 电性能 26 型氟橡胶的电绝缘性能不是太好的，只适于低频、低电压场合应用。温度对其电性能影响很大，如温度由 24°C 升到 184°C 时，其绝缘电阻下降约 35000 倍。因此，氟橡胶不能作为高温下使用的绝缘材料。填料种类和用量对电性能影响较大，沉淀法碳酸钙能赋予硫化胶较高的电性能，其他填料则稍差；填料的用量增加，电性能随之下降。

23 型氟橡胶由于吸水较低，其电性能较 26 型氟橡胶好（见表 3-50）。

表 3-49 氟橡胶的抗辐射性能

胶 号		A ^①		B ^②	
辐射前性能	硬度(邵尔 A)	68		76	
	拉伸强度/MPa	15.5		14.2	
	伸长率/%	320		233	
	压缩(20%)永久变形 (200℃×24h)/%	—		58	
γ 射线辐照后的性能变化	剂量(A 特斯拉;B 伦琴)	1×10 ⁵	1×10 ⁸	5×10 ⁶	5×10 ⁷
	硬度变化	+11	+26	+2	+11
	拉伸强度保持率/%	83	96	83	72
	伸长率保持率/%	67	12	95	23
	压缩永久变形/%	—	—	62	88
β 射线辐照后的性能变化	剂量/伦琴	1.1×10 ⁷	5.5×10 ⁷	1.1×10 ⁸	
	硬度变化	+6	+14	+22	
	拉伸强度保持率/%	84	50	49	
	伸长率保持率/%	57	20	10	

① A 为维通(Viton) A 100, 氧化镁 15, MT 炭黑 20, 1# 硫化剂 1。

② B 为氟胶—246 100, 氧化铅 20, FT 炭黑 20, 3# 硫化剂 3。

表 3-50 氟橡胶的电性能

项 目	生 胶 牌 号				
	KelF	氟胶-23	氟胶 26-41	VitonA	VitonB
击穿电压/kV·mm ⁻¹	20.8	≥21	≥15	16.4	—
体积电阻率/Ω·cm	1.13×10 ¹⁴	≥1.1×10 ¹⁴	≥1×10 ¹²	2.5×10 ¹²	2.9×10 ¹³
介电常数(10 ³ Hz)	5.90	≤6.0	≤13	12	10.41
介质损耗角正切值(10 ³ Hz)	—	≤0.1	≤0.05	—	—

⑫ 耐高真空性能 氟橡胶具有极好的耐真空性能(见表 3-51)。

表 3-51 各种橡胶在真空中的失重情况

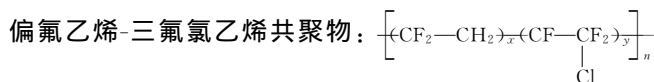
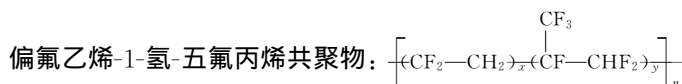
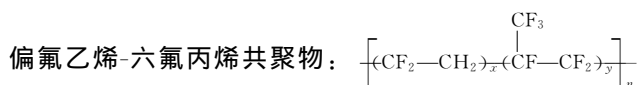
胶 种	真空度/Pa	温 度	停放时间/d	失重率/%
聚氨酯橡胶	1.77×10 ⁻²	室温	5	12.0
丁基橡胶	1.77×10 ⁻²	室温	5	2.0
丁基橡胶	3.56×10 ⁻³	室温	5	31.0
丁基橡胶	7.11×10 ⁻³	71.1℃	1	39.0
氯丁橡胶(WRT)	6.93×10 ⁻⁴	室温	5	6.0
丁腈橡胶	5.33×10 ⁻⁴	室温	5	5.0
氟橡胶(Viton A)	3.20×10 ⁻⁵	室温	5	2.1
氟橡胶(Viton A)	3.60×10 ⁻⁴	71.1℃	1	3.0
氟橡胶(Viton B)	3.56×10 ⁻⁵	室温	1	2.3

这是由于其在高温、高真空条件下具有较小的放气率（决定气体在橡胶中的扩散和渗透速率）和极小的气体挥发量所决定的。26 型氟橡胶能够应用于 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa 的超高真空的场合，是宇宙飞行器中的重要橡胶材料。

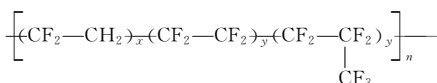
⑬ 与其他橡胶的并用性能 氟橡胶可和丙烯酸酯橡胶并用，以提高后者的耐热油性；两者 50 : 50 并用后，可耐 175 ~ 200℃ 的热油。

(2) 各类氟橡胶的特性

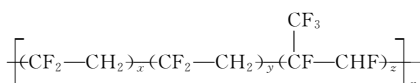
① 含偏氟乙烯类氟橡胶 这类氟橡胶的分子结构为：



偏氟乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物：



偏氟乙烯-四氟乙烯-1-氢-五氟丙烯三元共聚物：



基本特性为：耐热性极优，即使在 200℃ 高温下，几乎不变坏；耐候性、耐臭氧性极好；耐油、耐药品性非常好；耐腐蚀性极优越；气透性较低，气体溶解度较大，但扩散速度很小；耐燃性随含氟量提高而提高，属自熄型橡胶；缺乏耐寒性。

性能参数见表 3-52 和表 3-53。

表 3-52 原料橡胶的性能

门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	55~130
相对密度	1.8~1.90

表 3-53 配合橡胶的性能

相对密度	1.74~1.90	伸长率变化率/%	1000h
脆性温度(JIS K6301)/°C	-7~-25	耐臭氧性(5×10^{-8} , 40°C, 20% 伸长)	发生龟裂
比热容/[J/(g·°C)]	1.80	介电常数60Hz	15.0
线膨胀系数(T_g 以上)/($\times 10^{-4} \text{°C}^{-1}$)	1.2	10 ⁵ Hz	12.2
300%定伸应力/MPa	1.7~7.3	介电电损耗角正切值60Hz	1.5×10^{-2}
拉伸强度/MPa	15.9~21.3	10 ⁵ Hz	1.22×10^{-2}
扯断伸长率/%	180~460	介电强度(JISC2317)/(kV/mm)	9.3
撕裂强度/kN·m ⁻¹	18.6~24.5	体积电阻率(ASTMD257)	1×10^{13}
硬度(JIS K6301)	70~82	/Ω·cm	
压缩永久变形(200°C×24h)/%	10~12		
回弹性/%	12~42		

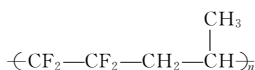
用于现代航空、导弹、火箭、宇宙航行、舰艇、原子能尖端技术及汽车、造船、化工、石油、电讯、仪表机械等工业部门。制品包括密封圈、密封垫、薄膜、防护衣等，以及胶管电线电缆等密封剂、涂料、衬里、密封件等。

② 四丙氟橡胶 四丙氟橡胶系四氟乙烯与丙烯的共聚物，是日本旭硝子公司于1960年开始研制，70年代后期投产的一种含氟高聚物，商品名为Aflas。其分解温度达400°C以上。与乙丙橡胶相比，因乙烯单元中四个氢原子为氟原子取代，使它具有氟橡胶的优良性能，还具有比其他氟橡胶好的加工性能，可在200°C下长期使用，230°C下可间歇使用。缺点是耐低温性能差。由于丙烯价廉，且该橡胶相对密度比其他氟橡胶小，有望取代偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物氟橡胶。美国3M公司也有生产。

中国1974年开始研制开发，1980年投产鉴定，品种牌号为FPM 4000。

近年日本旭硝子公司又研制开发出四氟乙烯-丙烯与偏氟乙烯三元共聚物弹性体，其耐油和低温性能较好。

四丙氟橡胶的分子结构为：



基本特性为：耐热性、耐候性、耐化学药品性等同其他氟橡胶一样优良，热分解温度为430°C；耐化学药品性特别好，高温高浓

度的酸、碱、氧化剂等不侵蚀；对极性溶剂和润滑油溶胀小，对燃料油溶胀大；耐热水性、耐高压水蒸气和电绝缘性优良；无毒、无味、无黏性，食品卫生性好。

性能参数见表 3-54 和表 3-55。

表 3-54 原料橡胶的性能

平均分子量	$(8\sim 10)\times 10^4$	相对密度	1.55
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	60~130		

表 3-55 配合橡胶的性能

门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	60~150	耐磨耗性/g	0.14
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.70	伸长率变化率/%	-50
100%定伸应力/MPa	3.0~4.9	耐臭氧性(40℃)	30d 龟裂
拉伸强度/MPa	16.1~19.8	介电常数	6
扯断伸长率/%	220~290	介电损耗角正切值	0.05
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	29.4~30.4	介电强度/ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	760
硬度(邵尔 A)	70~74	体积电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	3×10^{16}
压缩永久变形(200℃×22h)/g	19~41		

可用于制作板材、垫圈、胶管、辊筒、O形圈、隔膜、阀片、瓶塞等制品。广泛用于汽车、纺织、化工以及食品等工业部门和涂料工业中等。

③ 氟醚橡胶 氟醚橡胶为全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯弹性体。1968 年为美国 DuPont 公司研制开发，是四氟乙烯与全氟甲基乙烯醚的共聚物，有很好的耐热性，但无硫化交联处，因而引入有可硫化处的第三单体，于 1971 年研制成功。商品名为“Kalrez”，是一种完全不含 C—H 键的全氟醚橡胶，含氟量高达 70%（质量），因而耐热稳定性和耐化学药品性与聚四氟乙烯一样优异。但由于侧链有—OCH₃ 结构，而破坏了聚四氟乙烯的结晶性，几乎可承受各种化学试剂的侵蚀，并可在 288℃ 温度下长期使用，短期使用温度高达 315℃。日本大金工业公司后又开发了一种高性能氟橡胶，商品名为“Daiel perfluor”，是四氟乙烯和全氟乙烯基醚的共聚物。

基本特性为：耐热性极好，300℃ 下仍稳定；耐化学药品性，耐溶剂性是橡胶中最好的；缺乏耐寒性，加工困难；电性能也好；

与普通氟橡胶比较价格更昂贵。

性能参数见表 3-56 和表 3-57。

表 3-56 原料橡胶的性能

脆性温度/°C	-47	介质损耗角正切值	1.07
100%定伸应力/MPa	16.6	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	7.82×10^{15}
介电常数	2.38		

表 3-57 配合橡胶的性能

玻璃化温度/°C	-12	扯断伸长率/%	60~170
脆性温度/°C	-41~-55	硬度(Durometer A)	70~90
拉伸强度/MPa	14.4~19.1	压缩永久变形(100°C×70h)/%	35~50

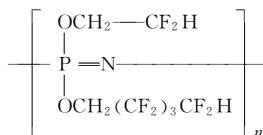
应用于航空、航天、化工、石油、原子能等领域。大多为密封零件，用于耐高温、抗强腐蚀介质的密封件和橡胶制品，如隔膜、密封圈、O形圈、固体球、垫圈和管子等。可耐火箭发动机的燃料、氧化剂四氧化二氮等。

④ 氟化磷腈橡胶 氟化磷腈橡胶即氟化烷氧基磷腈弹性体，是一种新型的以磷和氮原子为主链的半无机弹性体。首先由美国 Horizons 公司研制成功，1972 年由 Firestone 轮胎和橡胶公司中试生产，以 PNF 为商品名称。1983 年又将产品交由 Ethyl 公司销售。Ethyl 公司也建新厂生产。

我国于 1975 年、1978 年先后合成了二元和三元的氟化磷腈橡胶。三元氟化磷腈橡胶于 1980 年通过技术鉴定，代号为 PFN-381，现牌号为 PNM3700。

该胶具有优良的耐油性、耐低温性和电性能，良好的耐高温性、耐候性、耐臭氧性、耐霉性，以及物理力学性能和贮存稳定性，难燃。使用温度范围在 $-65 \sim 176^\circ\text{C}$ 。

氟化磷腈橡胶的分子结构为：



基本特性为：耐寒性、耐溶剂性极优、耐燃性也好、耐低温性

突出，在 -74°C 下仍不变脆；耐热性优，比其他氟橡胶稍差；耐油性极好，耐水性良好；耐臭氧性、耐氧性和耐候性优越；比其他氟橡胶价高。

性能参数见表 3-58 和表 3-59。

表 3-58 原料橡胶的性能

门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	15	玻璃化转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	-68
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.75		

表 3-59 配合橡胶的性能

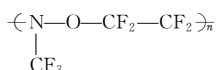
50%定伸应力/MPa	2.4	伸长率变化率/%	-3~+12
拉伸强度/MPa	8.7	Gehman 耐寒性试验 $T_{10}/^{\circ}\text{C}$	-50~-49
扯断伸长率/%	105~120	$T_{100}/^{\circ}\text{C}$	-59
硬度(邵尔 A)	34~35	耐油性	
耐热老化性($149^{\circ}\text{C}\times 70\text{h}$)		燃料油 A(体积变化)/%	6~13
拉伸强度变化率/%	-19~-14	燃料油 C(体积变化)/%	15~25

主要用于制作耐燃油、液压油、润滑油系统的密封件和其他配件，尤适于在航空、航天、舰艇、汽车等军工部门应用。

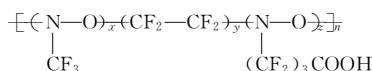
⑤ 亚硝基类氟橡胶 亚硝基类氟橡胶是指主链上含有亚硝基(N—O)结构的一类氟橡胶。20世纪50年代中期出现，是二元亚硝基氟橡胶，为四氟乙烯与三氟亚硝基甲烷共聚弹性体。后 Thiokol 公司开发成功三元共聚物，引进第三单体亚硝基全氟丁酸，称羧基亚硝基氟橡胶(Carboxy nitrosofluoro elastomer)，商品名 CNR，全称为四氟乙烯-三氟亚硝基甲烷-4-亚硝基全氟丁酸弹性体。该胶具有突出的耐四氧化二氮介质和在纯氧中甚至在加压下也不燃烧的性能，可在 170°C 温度下长期使用。此外还有液体羧基亚硝基氟橡胶供浇注使用。

我国也已研究试制成功，品种牌号为 AFMU 4360。

亚硝基氟橡胶的分子结构如下：



羧基亚硝基氟橡胶：



基本特性为：耐寒性能好，耐热性比多数通用橡胶好，在 170℃ 下能长期使用，电性能优越；耐燃性优异，是现有橡胶中不燃烧的橡胶；耐氧化性优异，其耐四氧化二氮和硝酸性能尤为突出；能耐除氨、强碱及胍外的各种化学药品；加工不易，且价格高昂。

性能参数见表 3-60。

表 3-60 原料橡胶的性能

项 目	二元亚硝基氟橡胶	羧基亚硝基氟橡胶
颜色	无色透明	无色(或琥珀色)透明
结晶形态	无定形	无定形
分子量 $\bar{M}_w / \times 10^4$	130	约 30
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.93	1.9
门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	—	10~25(决定于分子量和酸含量)
玻璃化转变温度 $T_g / ^\circ\text{C}$	-51	-51
分解温度 / $^\circ\text{C}$	270	270
折射率 n_D^{25}	1.3170	—
介电常数 (60Hz)	2.41	72

主要用于宇宙飞船、火箭、导弹等尖端产品的耐介质橡胶密封件、贮囊、胶黏剂及涂料等。

⑥ 液体氟橡胶 液体氟橡胶的分子结构为：



基本特性为：具有氟橡胶的耐药品性、耐候性、耐热性等特性；液体橡胶具有好的加工性；价格高。

性能参数见表 3-61。

表 3-61 原料橡胶的性能

分子量 \bar{M}_n	约 3000	介电常数 10^2 Hz	11.4
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.75~1.77	10^5 Hz	10.5
折射率	1.37	介电损耗角正切值 10^2 Hz	2.6×10^{-3}
比热容 (80°C) / $[\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})]$	1.51	10^5 Hz	8.0×10^{-2}
黏度 (60°C) / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	50	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	1.8×10^{12}
挥发分 ($200^\circ\text{C} \times 2\text{h}$) / %	约 2		

主要用作氟橡胶的加工改进剂等。

⑦ 四丙氟橡胶 四丙氟橡胶是四氟乙烯与丙烯在水介质中乳液共聚制得的共聚物，其分解温度达 400℃ 以上，具有比其他氟橡胶更好的加工性能，具有优异的耐热性、耐药品性、耐蒸汽性、耐油性，绝缘性好，无味、无臭，密度低，可在 200~230℃ 下长期使用。主要用于汽车、食品、医疗、石油、海洋开发、化工、电子及机械等工业领域，可用于制造密封填料、O 形圈、垫片、轴封、隔膜、胶辊、胶带、胶管等。

3.2.3 氟橡胶的品种与性能

3.2.3.1 国内氟橡胶的品种与性能

(1) 上海三爱富新材料股份有限公司 3F 牌氟橡胶 (表 3-62~表 3-65)。

表 3-62 3F 牌氟橡胶的性能和用途

牌 号	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	门尼黏度 (ML 1+10, 121℃)	拉伸 强度 /MPa	扯断 伸长 率/%	耐油 性 ^① /%	特 点 及 用 途
FE2462 ^② FE2463 ^②	1.86±0.02 1.84±0.02	85±15 65±16	≥9.8	≥250	≤7	偏氟乙烯、四氟乙烯及六氟丙烯三元共聚物，产品外观呈白色片状。氟含量高于 67%。可用于模压或挤出制造各种 O 形圈、密封件、隔膜、垫圈、胶片、阀片、软管、胶辊等
FE2707 ^③	1.50~1.60	90±20	≥11.8	≥160		四氟乙烯与丙烯共聚物。耐热、耐化学介质，加工性能优良。主要用于耐热、耐介质密封件、阀门隔膜和运输软管等
FE2601 FE2602-1 FE2602-2 FE2602-3 FE2603 FE2605	1.82±0.02 1.82±0.02 1.82±0.02 1.82±0.02 1.82±0.02 1.82±0.02	45±15 110~130 131~160 161~190 55±15 55±15	≥7.8 ≥7.8 ≥7.8	≥160 ≥160 ≥160	≤6 ≤6 ≤6	偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物，产品外观呈片状，氟含量高于 65%。耐油、耐高温。可用于膜压或挤出制造各种 O 形圈、密封件、隔膜、垫圈、胶片、阀片、软管、胶辊等

① 200℃×24h 增重。

② 门尼黏度 (ML5+4, 100℃)。

③ 门尼黏度 (ML 1+10, 100℃)。

表 3-63 3F 牌预混氟橡胶的性能和用途

牌 号	氟含量/%	密度 /g · cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+10, 121℃)	特点及用途
FKM FE2617	≥60	1.83±5	50±5	含有双酚类硫化体系的二元预混胶。对粘接密封件具有较高的撕裂强度,优异的硫化性和较低的压缩变形。主要用于模压产品、金属粘接复杂构件等
FKM FE2614	≥60	1.83±0.03	45±5	含有双酚类硫化体系的二元预混胶。具有较好的流动性,优异的硫化性和较低的压缩变形,脱模性好。主要用于 O 形圈、垫圈和普通密封件

表 3-64 3F 牌氟硅弹性体的性能和用途

牌 号	外观	分子量 /×10 ⁴	乙烯基含量 /%	挥发分 /%	特点及用途
FE2801 FE2802 FE2803	无色或微黄色半透明胶状体,无机械杂质	40~60 61~90 91~130	0.30~0.80 0.30~0.80 0.30~0.80	5.0 5.0 5.0	以甲基-3,3',3''-三氟丙基硅氧烷为基本结构单元的含氟聚合物,综合了氟橡胶耐油、耐化学腐蚀和硅橡胶的低温柔软、高温拉伸保持率高等优良性能,广泛应用于宇航、交通运输、石油化工、医疗卫生等工业部门

表 3-65 3F 四丙氟橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g · cm ⁻³
FE4701	90	1.50~1.60

(2) 四川晨光化工研究院偏氟乙烯类氟橡胶 (表 3-66)。

表 3-66 四川晨光化工研究院偏氟乙烯类氟橡胶的性能

牌 号	组 成	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g · cm ⁻³
FPM2601	VDF/HFP	20~60	1.78~1.82
FPM2602-1	VDF/HFP	60~100	1.80~1.84
FPM2602-2	VDF/HFP	60~100	1.80~1.84
FPM2603	VDF/HFP	100~140	1.80~1.84
FPM2604	VDF/HFP	140~190	1.80~1.84

(3) 北京航空材料研究院的高性能氟橡胶。

① 低压缩永久变形 FX-2、FX-4、FX-5 和 FX-6 氟橡胶的性能
(表 3-67)

表 3-67 低压缩永久变形氟橡胶的物理力学性能

性 能	FX-2	FX-4	FX-5	FX-6
拉伸强度/MPa	16.5~20.0	15.0~18.6	17.0~21.2	18.0~22.2
扯断伸长率/%	140~180	170~240	145~190	93~143
硬度(邵尔 A)型	68~73	66~68	70~76	82~87
脆性温度/°C	-41~-34	-36	-30	-13
250°C×24h 空气老化后				
拉伸强度变化率/%	+3	-3	+2	34
扯断伸长率变化率/%	-10	-3	-9	-4
恒定压缩永久变形(压缩率 20%)/%	34	30	33	39
300°C×24h 空气老化后				
拉伸强度变化率/%	-38	-5	-14	-11
扯断伸长率变化率/%	-4	+19	+6	+15
RP-1 油 150°C×24h 浸泡后				
体积变化率/%	+6.5	+7.1	+7.1	+5.5
质量变化率/%	+2.7	+3.7	+3.0	+2.7
恒定压缩永久变形(压缩率 20%)/%	10	3	11	11
YH-12 液压油 150°C×24h 浸泡后				
体积变化率/%	+2.4	+3.9	+4.5	+2.8
质量变化率/%	+1.2	+2.2	+1.8	+1.4
恒定压缩永久变形(压缩率 20%)/%	11	8	14	15
HP-8 润滑油 150°C×24h 浸泡后				
体积变化率/%	+1.6	+1.4	+2.4	+2.0
质量变化率/%	+0.8	+1.1	+1.1	+1.1
恒定压缩永久变形(压缩率 20%)/%	10	9	14	16
4109 合成润滑油 180°C×24h 浸泡后				
体积变化率/%	+8.7	+10.8	+10.0	+11.0
质量变化率/%	+4.1	+5.6	+4.1	+5.4
恒定压缩永久变形(压缩率 20%)/%	13	11	17	15

注：材料配方为氟橡胶 100，酸受体 5~10，硫化剂 2~3，炭黑 5~40。FX-2 硫化条件为 (175±3)°C/10MPa×15min；FX-4，FX-5 和 FX-6 硫化条件为 (175±3)°C/10MPa×20min。

② 改善低温性能的氟橡胶 (FX-13) (表 3-68)

表 3-68 氟橡胶 FX-13 物理性能

项 目	结 果
硬度(邵尔 A)型	73~78
拉伸强度/MPa	16~19
扯断伸长率/%	140~160
扯断伸长率变化率(最大)/%	-20
恒定压缩永久变形(压缩 20%)/%	38~42
脆性温度/°C	-45(通过)
250°C×24h 空气老化后拉伸强度变化率(最大)/%	-20
YH-10 油 150°C×24h 浸泡后体积变化率/%	≤6.0

注：材料配方为氟橡胶 100，酸受体 5~7，硫化剂 2~2.8，炭黑 20~25；氟醚橡胶 100，酸受体 3~7，有机过氧化物 3~5，助硫化剂 4~6，炭黑 20~25。两种混炼胶并用比为 5：2。硫化条件为 (175±3)°C/10MPa×20min。

③ 低摩擦系数的氟橡胶 (FX-10) (表 3-69)

表 3-69 低摩擦系数氟橡胶 FX-10 的物理性能

项 目	结 果
硬度(邵尔 A)型	74~77
拉伸强度/MPa	18~19
扯断伸长率/%	168~180
扯断伸长率变化率/%	-2
恒定压缩永久变形[压缩率 20%，空气(200°C×24h)]/%	48
脆性温度/°C	-25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29~32
摩擦系数	0.2~0.3
25°C×24h 空气老化后	
拉伸强度变化率/%	-6
RP-2 油(150°C×24h)	26~28
4109 油(175°C×24h)	30~31
浸油体积变化率/%	
RP-2 油(150°C×24h)	+7.5
4109 油(175°C×24h)	+11.0

注：材料配方为氟橡胶 100，酸受体 3~8，硫化剂 1~1.5，炭黑 10~14，二硫化钼 4~8，其他 3~6。硫化条件同表 3-68。

④ 改善工艺性能的氟橡胶 (FX-70H) (表 3-70)

表 3-70 改善工艺性能的氟橡胶 FX-70H 的物理性能

项 目	FX-16H	FX-70H
硬度(邵尔 A)型	69~72	69~72
拉伸强度/MPa	12~15	12~15
扯断伸长率/%	230~270	230~270
25℃×24h 空气老化后		
拉伸强度变化率(最大)/%	-20	-10
扯断伸长率变化率(最大)/%	-20	-20
恒定压缩永久变形(压缩率 20%)/%		
250℃×24h 空气老化后	50	—
150℃×70h 空气老化后	—	25~30
1# 标准油 150℃×70h 浸泡后		
硬度(邵尔 A)型变化	—	-5~+10
拉伸强度变化率(最大)/%	—	-20
扯断伸长率变化率(最大)/%	—	-30
体积变化率/%	—	-3~+5
燃烧性能	—	明火不燃

注：材料配方为氟橡胶 100，酸受体 6~7，硫化剂 2~3，内脱模剂 1，着色剂 3~4，白色填料 23。FX-16H 硫化条件为 (175±3)℃/10MPa×15min，FX-70H 硫化条件为 (160±3)℃/10MPa×8min。FX-16H 为低摩擦系数氟橡胶。

3.2.3.2 国外氟橡胶品种与性能

(1) 美国 Dyneon LLC 公司商品名称为 Fluorel 的偏氟乙烯类氟橡胶 (表 3-71)。

表 3-71 Fluorel 偏氟乙烯类氟橡胶的性能

牌 号	门尼黏度		牌 号	门尼黏度	
	(ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³		(ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³
FC2120	23	1.8	FC2177	33	1.8
FC2121	23	1.8	FC2178	100	1.8
FC2122	25	1.8	FC2179	80	1.8
FC2123	25	1.8	FC2180	40	1.8
FC2144	41	1.8	FC2181	44	1.8
FC2145	28	1.8	FC2182	30	1.8
FC2152	51	1.8	FC2211	14	1.8
FC2174	40	1.8	FC2230	38	1.8
FC2176	30	1.8	FC2260	60	1.8

续表

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	密 度 /g · cm ⁻³	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	密 度 /g · cm ⁻³
FC2261Q	63	1.8	FE5622Q	22	1.8
FLS2640Q	48	1.86	FE5623Q	23	1.8
FLS2650	50	1.89	FE5640Q	40	1.8
FT2320	23	1.86	FE5641Q	40	1.8
FT2350	56	1.86	FE5642Q	42	1.8
FT2430	30	1.86	FE5643Q	40	1.8
FT2481	75	1.86	FE5660Q	60	1.8
FX11818	258	1.86	FE5730Q	32	1.86
FLS2530	38	1.85	FE5830Q	33	1.9
FE5610Q	17	1.8	FE5840Q	37	1.86
FE5620Q	23	1.8	FG5630Q	30	1.8
FE5621Q	23	1.8	FG5690Q	90	1.8

(2) 美国杜邦陶氏弹性体公司 (DuPont Dow Elastomers L. L. C.) 商品名称为 Viton 和 Kalrez 的氟橡胶 (表 3-72 和表 3-73)。

(3) 美国 Dyneon LLC 公司生产的四丙氟橡胶商品名称为 Aflas (表 3-74)。

表 3-72 Viton 偏氟乙烯类氟橡胶的性能

品种牌号	门尼黏度 (ML 1+10, 121°C)	密 度 /g · cm ⁻³	品种牌号	门尼黏度 (ML 1+10, 121°C)	密 度 /g · cm ⁻³
A100	12	1.82	A-HV	100	1.82
A200	22	1.82	AL-300	30	1.77
A201C	20	1.82	AL-600	60	1.77
A202	20	1.84	B-202	20	1.84
A275C	20	1.82	B-135C	10	1.85
A331C	30	1.82	B-435C	40	1.85
A361C	31	1.82	B-600	65	1.85
A401C	42	1.82	B-601C	60	1.84
A601C	60	1.82	B-651C	60	1.84
A500	50	1.82	EPT-500	50	1.82
A700	70	1.77	EPT-900	90	1.82
A	65	1.82	F605C	60	1.90
A35	36	1.82			

表 3-73 Kalrez 全氟醚橡胶的性能

牌 号	硬度 (邵尔 A)	100%定伸应力 (500mm/min) /MPa	拉伸 强度 /MPa	伸长率 /%	压缩永久 变形(70h, 240℃)/%	特 点
6375	75	7.2	15.1	160	30	
4079	75	7.2	16.9	150	25	填充炭黑
3018	91	16.9	21.7	125	35	填充炭黑
2037	79	6.2	16.9	200	27	填充炭黑
1050LF	82	12.4	18.6	125	35	—
1058	65	4.7	9.0	180	40	—
Spectrum 7075	75	7.6	17.9	160	—	最高使用温度 327℃,最低使用温 度-20℃
Sahara 8575	74	2.5	12.0	230	—	最高使用温度 300℃

表 3-74 Aflas TFE 四丙氟橡胶的性能

品种牌号	门尼黏度 (ML 1+4,100℃)	密度/g·cm ⁻³	备 注
FA 100H	110	1.55	最高分子量级,物理机械强度和抗压 缩变形性好
FA 100S	160	1.55	最高分子量级,最好的抗压缩变形 性,物理机械强度和加工性能好
FA 150E	60	1.55	低黏度级
FA 150L	35	1.55	最低黏度级
FA 150P	95	1.55	中低黏度级,强度高,中等抗压缩变 形性

(4) 美国杜邦公司 Viton A-401C 氟橡胶。

Viton A-401C 是预加硫化剂的二元氟弹性体,外观为乳白色片状,主要用于生产氟弹性体模压油封。除了具有氟弹性体特有的耐热和耐化学药品性以外,Viton A-401C 的加工性能和物理性能有很大提高,主要具有模内流动性好、模内结垢少、模压成型性好、易启模、硫化速率快等特点。Viton A-401C 可以与其他氟橡胶共混,从而使胶料性能多样化,以满足不同制品的实际需要。

Viton A-401C 与 FE2602 未硫化胶性能如表 3-75 所示。

表 3-75 Viton A-401C 与 FE2602 未硫化胶性能

项 目	配 方 编 号			
	1#	2#	3#	4#
门尼黏度(ML 1+10, 121℃)	75	165	158	112
硫化仪数据(170℃)				
$M_L/(N \cdot m)$	1.04	2.08	2.05	1.43
$M_H/(N \cdot m)$	3.98	6.80	6.94	4.71
t_{s_2}/min	1.43	6.06	2.28	2.14
t_{90}/min	2.47	11.21	4.46	3.12

从表 3-75 可以看出, 1# 和 4# 配方胶料的门尼黏度较低, M_L 和 M_H 较小, 硫化速度较快; 3# 配方胶料由于采用双酚 AF 硫化, 硫化速率也较快。

Viton A-401C 与 FE2602 硫化胶性能如表 3-76 所示。从表 3-76 可以看出, 1# 配方胶料的拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率最大, 100%定伸应力最小; Viton A-401C 与 FE2602 并用的 4# 配方胶料的物理性能也较好; 综合来看, 各配方胶料的耐老化性能和耐油性能相差不大。由于 Viton A-401C 的价格远高于 FE2602, 因此采用两胶并用的 4# 配方可兼顾性能与成本。

表 3-76 Vito A-401C 与 FE2602 硫化胶性能

项 目	配 方 编 号			
	1#	2#	3#	4#
密度/ $g \cdot \text{cm}^{-3}$	1.93	1.90	1.93	1.91
硬度(邵尔 A)型	80	80	79	80
100%定伸应力/MPa	5.9	7.3	7.5	6.8
拉伸强度/MPa	16.2	12.4	12.4	14.3
扯断伸长率/%	280	160	190	220
扯断永久变形/%	5	5	5	5
撕裂强度/ $\text{kV} \cdot \text{m}^{-1}$	30	26	27	26
200℃×70h 热空气老化后				
硬度(邵尔 A)变化	0	0	+2	+1
100%定伸应力变化率/%	+6	+7	-4	+6
拉伸强度变化率/%	-11	+6	-6	+3
扯断伸长率变化率/%	-11	0	-14	-4
压缩永久变形 ^① /%	34	33	30	33

续表

项 目	配 方 编 号			
	1#	2#	3#	4#
250℃×70h 热空气老化后				
硬度(邵尔 A)变化	+3	+2	+2	+2
100%定伸应力变化率/%	-6	-12	-8	-6
拉伸强度变化率/%	-6	+1	+3	-4
扯断伸长率变化率/%	+7	+13	+8	+6
压缩永久变形 ^② /%	60	67	62	64
1# 标准油浸泡后 ^③				
硬度(邵尔 A)变化	-1	-2	+2	+1
100%定伸应力变化率/%	0	+15	+18	+12
拉伸强度变化率/%	+5	+23	+16	+8
扯断伸长率变化率/%	-14	0	-7	-7
体积变化率/%	+0.1	+0.2	+0.4	+0.2
质量变化率/%	-0.10	-0.10	-0.10	-0.04
3# 标准油浸泡后 ^③				
硬度(邵尔 A)变化	-1	0	+1	+1
100%定伸应力变化率/%	+12	+15	+27	+10
拉伸强度变化率/%	+4	+14	+16	+6
扯断伸长率变化率/%	-11	-6	-7	0
体积变化率/%	+2	+2	+2	+2
质量变化率/%	+1	+1	+1	+2

①200℃×70h, 压缩率 20%; ②250℃×70h, 压缩率 20%; ③172℃×70h。

Viton A-401C 胶料混炼过程中出现粘辊现象, 硫化时胶片轻微黏附模具, 使用分散剂 WS280 后, 粘辊现象和黏附模具现象消失。与 FE2602 相比, 混炼过程中, Viton A-401C 吃粉速度快, 生热低, 这主要与其门尼黏度低有关, Viton A-401C 生胶的门尼黏度 (ML 1+10, 121℃) 为 42, 而 FE2602 为 140 左右。

一般来说, 氟橡胶的流动性较差, 这也是氟橡胶模压制品存在流痕和抽边现象的重要原因之一。为了考察 Viton A-401C 的模压流动性能, 采用螺旋模具进行流动试验, 模具由水压式活塞板、转移釜和螺旋形模腔三部分组成, 试验条件为 160℃/4MPa×1.5min。1#、2#、3# 和 4# 配方胶料的流动长度比为 8:2:3.5:5.5。试验

结果表明, 在相同条件下, Viton A-401C 胶料的流动性最好, Viton A-401C 与 FE2602 并用胶的流动性也较好。

(5) 意大利 Montefluos S. P. A. 公司商品名称为 Technoflon 的偏氟乙烯类氟橡胶 (表 3-77)。

表 3-77 Technoflon 偏氟乙烯类氟橡胶

牌 号	组 成	特 点
SL	VDF/PFP	低黏度
SH	VDF/PFP	高黏度
T	VDF/TFE/PFP	与 VITON B 相似
NH	VDF/HFP	高黏度
NM	VDF/HFP	中等黏度
NL	VDF/HFP	低黏度
TN	VDF/TFE/HFP	热稳定性高, 耐流体性好
TH	VDF/TFE/HFP	高含氟量, 耐流体性好
For70	VDF/HFP	耐压缩变形, 注压成型性好
For45	VDF/HFP	模压注压成型好
For70B	VDF/HFP	流变性改善
For45B	VDF/HFP	流变性改善
TF	VDF/TFE/HFP	混炼胶类似 TN
THF	VDF/TFE/HFP	混炼胶类似 TH
LHF	VDF/TFE/HFP	低硬度, 易加工
TN50A	VDF/TFE/HFP	含氟量约 67%
TN505	VDF/TFE/HFP	含氟量约 68%, 粘接性好
TNS	VDF/TFE/HFP	含氟量约 68%, 耐酸性介质

(6) 日本大金公司 (Daikin Kogyo Co., Ltd.) 商品名称为 Daiel 的氟橡胶 (表 3-78)。

表 3-78 Daiel 偏氟乙烯类氟橡胶的性能

牌 号	组 成	特 点
G501	VDF/TFE/HFP	力学性能良好
G502	VDF/TFE/HFP	低黏度
G701	VDF/HFP	混炼胶, 压缩变形好
G751	VDF/HFP	混炼胶, 粘接性、加工性好
G702	VDF/HFP	拉伸强度、撕裂强度高

续表

牌 号	组 成	特 点
G704	VDF/HFP	低黏度
G601	VDF/TFE/HFP	热稳定性高,耐流体性好
G602	VDF/TFE/HFP	热稳定性高,耐流体性好
G555	VDF/TFE/HFP	含氟量约 68%
G801	VDF/HFP/CSM	屈挠性好,耐水蒸气
G901	VDF/TFE/HFP/CSM	耐水蒸气,耐极性溶剂性好
G902	VDF/TFE/HFP/CSM	耐水蒸气,耐极性溶剂性好
G1001	VDF/TFE/HFP/CSM	含氟量约 68%,耐药品、耐油性优异

注: VDF—偏氟乙烯; TFE—聚四氟乙烯; HFP—六氟丙烯。

(7) 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 商品名称为 JSR 的四丙氟橡胶 (表 3-79)。

表 3-79 JSR 四丙氟橡胶的性能和用途

牌 号	门尼黏度(ML 1+4,100℃)	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	用 途
100H	110	1.55	耐高温密封材料
100S	160	1.55	挤压成型填料
150P	95	1.55	挤压成型填料
150E	60	1.55	挤压成型胶管、电线
150L	35	1.55	加工助剂、胶黏剂

(8) 日本信越化学工业公司 (Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.) 商品名称为 Sifel 的浇注型液体氟橡胶和 AMS 级氟橡胶 (表 3-80 和表 3-81)。

表 3-80 Sifel 浇注型液体氟橡胶的性能

牌 号	黏度 / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	密度(23℃) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	硬度 (邵尔 A)	拉伸 强度 / MPa	伸长 率/%	撕裂强度 / $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	压缩永久变形 (200℃,70h)/%
3155	40	1.87	55	7.8	250	98	—
3170BK	500	1.94	70	6.9	210	137	—
3400A/B	90	1.86	40	8.5	320	108	30
3511A/B	400	1.85	50	12	320	137	25
3702A/B	1000	1.83	70	9.0	200	108	26

表 3-81 Sifel AMS 级氟橡胶的性能

牌 号	黏度 /Pa·s	密度(23℃) /g·cm ⁻³	硬度 (邵尔 A)	拉伸强 度/MPa	伸长率 /%	压缩永久变形 (200℃, 70h)/%
4750A	3000	2.04	72	6.9	120	18
4755A	2400	1.89	78	8.8	120	14

(9) 日本旭硝子公司的 FLUON AFLAS 氟橡胶。

氟橡胶 (FLUON AFLAS) 是以四氟乙烯与丙烯交替结构的共聚体为主链, 几乎所有的丙烯链段都位于相邻的四氟乙烯链段之间, 于是它便成为在耐热、耐化学品方面十分稳定的聚合物。该聚合物具有下列优点: 可连续使用的温度为 230℃; 对于高温下的强酸、强碱也几乎不产生老化现象, 耐化学品性优异; 具有高的电绝缘性, 体积电阻率为 $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

氟橡胶 (FLUON AFLAS) 对于酸、碱、胺等活性高的化学品具有优异的耐久性。这是偏氟乙烯类氟橡胶所缺乏的优点 (表 3-82~表 3-85)。

表 3-82 FLUON AFLAS 氟橡胶的商品品级

聚合物结构	四氟乙烯/丙烯							四氟乙烯/丙烯/偏氟乙烯		
	150L	150E	150P	100S	100H	150CS	150C	SP	SZ301	MZ201
品级	150L	150E	150P	100S	100H	150CS	150C	SP	SZ301	MZ201
密度/g·cm ⁻³	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.51	1.51	1.60
含氟量/%	57	57	57	57	57	57	57	55	55	60
门尼黏度(ML 1+ 10, 100℃)	35	60	95	160 ^①	110 ^①	130	100 ^①	75	67	50
玻璃化温度/℃	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-13
外观	褐色					白		黄色		
硫化体系	过氧化物					电子束		过氧化物	多元醇	
用途与特点	衬里, 挤出		通用	高强度		挤出		通用		

① 由转子滑移产生的模拟门尼黏度。

表 3-83 FLUON AFLAS 氟橡胶的电性能

橡 胶 ^①	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	介电常数 (1kHz)	介电损耗 角正切值	击穿电压 /(kV/mm)
FLUON AFLAS 氟橡胶	2×10^{16}	3	0.05	25
偏氟乙烯类氟橡胶	2×10^{13}	17	0.03	20
三元乙丙橡胶 (EPDM)	5×10^{16}	2	0.0015	40
硅橡胶	5×10^{15}	3~4	0.007	25
丁基橡胶	1×10^{15}	3	0.005	30
丁苯橡胶 (SBR)	1×10^{15}	2~3	0.006	25
氯丁橡胶	2×10^{13}	7	0.04	15

① 绝缘胶胶料。

表 3-84 电子辐射交联橡胶的基本性能^①

品 种	100S	150E	150C	150CS
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.55	1.55	1.55	1.55
硬度 (邵尔 A)	50	39	52	51
100%定伸应力/MPa	1.5	1.1	1.5	1.4
拉伸强度/MPa	18	9	19	17
伸长率/%	330	460	400	360
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{16}$
介电常数/kHz	2.8	2.8	2.8	2.8
击穿电压/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	25	23	24	23

① 电子束辐射 100kGy, 未加入填充剂, 硫化剂。

表 3-85 标准配方与硫化胶性能

品 级	150P	100S	SP ^③	SZ301 ^③	MZ201 ^③
配方					
聚合物	100	100	100	100	100
MT 炭黑	30	30	30	30	30
Ca(OH) ₂	—	—	6	6	3
MgO 150#	—	—	3	3	3
TAIC ^①	5	5	3	—	—
过氧化物 ^②	1	1	1	—	—
硬脂酸钠	1	1	—	—	—
硫化条件					
平板硫化	170°C × 20min				
二段硫化(°C/h)	200/4	200/4	200/4	230/24	230/24
硫化胶性能					
硬度 (邵尔 A)	70	72	76	74	74
100%定伸应力/MPa	6.2	7.2	7.9	7.4	6.1
拉伸强度/MPa	20.9	23.7	18.2	19.6	13.7
伸长率/%	260	240	220	240	210

① 三烯丙基异氰酸酯; ② 1,3-双(叔丁基过氧)二异丙苯; ③ 添加了硫化促进剂。

(10) 俄罗斯 Chimkobinat Kirovochepec 公司氟橡胶 (表 3-86)

表 3-86 氟橡胶的性能

牌 号	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
SKF-26 ^①	50~60	1.85
SKF-32 ^②	50~60	1.85

①偏氟乙烯-四氟丙烯共聚物；②三氟氯乙烯-四氟丙烯共聚物。

3.2.4 氟橡胶的应用

氟橡胶具有优异的综合性能，它不仅有良好的力学性能，而且有很高的耐热性，耐介质性能特别突出。所以它的应用范围广泛，现就氟橡胶的应用作一简要的叙述。

(1) 高温密封 深井温度计是油田接触高温超高压状态的测试手段，它要求满足在 200℃、50MPa 的条件下工作。经过对氟橡胶硫化体系的筛选，找出了高温保持硬度稳定性的配方，以保证超高密封所需硬度的合理匹配。经使用单位在 200℃ 和 50MPa 的室内模拟试验，达到对方的密封要求。后来，石油部的有关工厂又研制了 180℃、140MPa 和 250℃、100MPa 的密封圈。

东风 4 内燃机车汽缸套使用的氟橡胶 O 形圈，其工作温度在 180~240℃ 之间（每台机车汽缸套 O 形圈共 32 件），经过 10000h 的长期考核之后，仍保持良好的密封状态。拆检后，其 O 形圈的压缩变形很小，用户比较满意。

耐高硬度氟橡胶圈是一种高温高压阀门密封圈。按照美国 ACF 公司的 W-K-M 阀门技术要求，其氟橡胶的硬度要求为 94 ± 3 。采用国产橡胶和相应的加工助剂，解决了高硬度的配合技术。

高温低压阀门的密封：它是压力在 1.6MPa 以下的大口径（名义尺寸 $\phi 1000\text{mm} \sim \phi 3000\text{mm}$ ）铸铁阀门的密封，其应用温度大部分在 200~250℃ 下工作，主要用于航空、冶金、电力、石油、化工及大型工矿企业，已得到各方面的认可。

(2) 真空仪器、设备的应用 氟橡胶具有较低的透气性。加入补强填充剂之后，填补了高分子的一部分空隙，氟橡胶的间隙变

小，透气性随之减小。氟橡胶的真空出气率和真空失重是最小的，所以，氟橡胶是真空密封的好材料。

① 在超高真空和高温烘烤下的密封，采用氟橡胶 26 低压缩变形的胶料，试制不同规格的 O 形圈，分别在中科院和机电工业部等有关单位装配于电子能谱仪、超高真空电子束区熔炉、超高真空机电机组和涡轮分子泵等真空仪器设备上，经过调试和长时间的应用考核，在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的烘烤温度下，无论是固定密封，还是动密封处的零件，均达到 10^{-7} Pa 超高真空的密封要求。

② 在北京正负电子对撞机同步辐射实验区的 EXAFS 光速线双平晶单色仪法兰密封采用 $\phi(608\times 8)$ 的氟橡胶 O 形圈，真空室的真空度达到 10^{-5} Pa ，满足了工程的设计要求。

③ 北京有色金属研究总院研制的太阳能电池非晶硅沉积装置采用的氟橡胶圈，在 10^{-5} Pa 的真空度下，运行一年多，密封情况良好。

④ 三型分子束外延设备 (MBE) 是中科院沈阳科仪研制中心承接的国家“七五”攻关项目，是我国表面科学研究的重要手段。该设备分子泵插板阀 $\phi 200$ 氟胶圈经运行一年，保持 10^{-8} Pa 的真空度，达到了设计要求。

(3) 低温密封的应用 通常氟橡胶在 -20°C 左右就失去橡胶的高弹性，它在动态下的使用温度极限为 -29°C ，在 -34°C 就变硬发脆。所以，氟橡胶的低温性能不理想。但是，由于氟橡胶的韧性 (低温下)，在低温下还可以发挥作用的。

① 低温氟橡胶的开发研究 为了解决氟橡胶在低温下的应用问题，美国从 1957 年由杜邦公司开发氟橡胶以来，美国空军致力于寻找 $-54\sim 204^{\circ}\text{C}$ 工作的氟橡胶密封材料，以求解决高寒地区施工机械 (美国阿拉斯加油田的开发和前苏联第二西伯利亚铁路的施工，要求 $-58\sim -48^{\circ}\text{C}$ 下长期工作) 的密封问题。另外，航空、航天技术装备也需要耐寒性好的橡胶。基于以上情况，美国杜邦公司和 3M 公司进行了大量工作，到 1978 年所投产的 VitonGLT，其动态使用最低温度为 -46°C ；而 VitonECD-487，则满足航空密封

剂 -54°C 的使用要求。

② KH-1 热释电仪的低温密封 中科院化学研究所使用的 KH-1 热释电仪，要求在 $-150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的低真空下对高分子化合物进行检测。采用国产氟橡胶 O 形圈和控制其压缩率，解决了该仪器的高低温密封要求，经反复使用，性能可靠。

③ 大型粒子加速器真空室的密封，采用氟橡胶作为密封材料，其真空度达到 10^{-5}Pa ，并成功地用于 -253°C 、7MPa 的氦容器的密封。

④ 在静态无冲击条件下的密封，利用氟橡胶在低温下的韧性，氟橡胶 O 形圈可以在 -240°C 下使用。

3.3 聚硫橡胶

3.3.1 概述

聚硫橡胶是一种特种合成橡胶。这类橡胶分子键是饱和的，且在主链上含有硫原子（构成 $-\text{S}-\text{C}-$ 或 $-\text{S}-\text{S}-$ 键），致使这类橡胶制品具有良好的耐油、耐溶剂、耐老化性，低的透气性，良好的低温屈挠性和对其他材料的粘接性。聚硫橡胶的分子结构因所用有机二氯单体不同而不同。

聚硫橡胶 Thiokol ST 的分子结构为：



聚硫橡胶 Thiokol FA 的分子结构为：



聚硫橡胶有固态胶、液态胶、水分散体（胶乳）三类，每类各有数种品种和牌号。三类中以液态胶产量最大，约占总产量的 80% 以上。

近年来此类聚合物在品种方面也有所发展，不仅发展了若干弹性体，而且已经发展成耐高温塑料和具有特殊性能的纤维和其他材料。然而，虽然已经发现了这些新品种的良好特性，但有许多品种目前都因单体工业化尚未完全成熟，因而未进行很大规模的生产。

3.3.2 聚硫橡胶的性能特点

3.3.2.1 固态聚硫橡胶的性能特点

(1) 物理力学性能 固态聚硫橡胶基本配合的物理力学性能如表 3-87 所示, 一般而言, 此类橡胶抗压缩变形性较差, G-6, G-7、ST、PR-1 型胶在缩聚时加入了一定量化学交联剂, 改善了抗压缩变形性能。

表 3-87 几种固态聚硫橡胶的物理力学性能

项 目	G-4 (Дa)	G-6	G-7	A (1620AH)	FA (3000FA)	ST (3000ST)	PR-1 (3000PR-1)
生胶	100	100	100	100	100	100	100
丁腈橡胶			20				
硬脂酸	1		1	0.5	0.5	3	3
氧化锌	10			10	10	0.5	0.5
二氧化锰		5 ^①	2				
对苯醌二肟						1.5	1.5
二硫代苯并噻唑				0.5			
二苯胍		0.5	0.4	0.5	0.3		
半补强炭黑		30		30			
喷雾炭黑	30						
瓦斯炭黑	30	20	60				
硫化条件	温度/°C	143	143	143	143	143	143
	时间/min	80	60	30	40	30	30
拉伸强度/MPa	4.82	8.77	17.2	7.55	8.47	8.75	9.65
伸长率/%	294	544	445	190	380	310	310
硬度(邵尔 A)	67	65	83	78	70	70	73
抗压缩变形/%				100	100	37	37
使用温度范围/°C		-60~	-60~	-18~			
		130	130	60			

① 为 9# 硫化膏: 由二氧化锰 100, 邻苯二甲酸二丁酯 76, 硬脂酸 0.48 组成的膏状物。

(2) 耐溶剂性 良好的耐溶剂性是聚硫橡胶的特性之一, 见表 3-88。有时也把它和其他橡胶并用来改善其他橡胶的耐溶剂性。含硫量较高、化学交联剂用量较多的聚硫橡胶品种耐溶剂性就较好。

表 3-88 四种聚硫橡胶的耐溶剂性能

溶 剂	A(1620AH)	FA(3000FA)	ST(3000ST)	PR-1(3000PR-1)
苯	30	96	114	68
甲苯	24	55	79	45
二甲苯	17	31	39	26
四氯化碳	20	36	48	29
SR-6 ^①	6	10	10	10
异丁烯(SR-10)	-2	1	1	1
冰醋酸	10	21	18	15
甲酚	27	83	123	35
邻苯二甲酸二丁酯	6	7	8	5
亚麻油	0	0	0	0
乙醇	0	2	5	1
乙二醇	0	1	3	1
甘油	0	2	1	1
甲乙酮	34	28	49	23
甲基异丁基酮	24	13	25	13
醋酸丁酯	17	17	35	13

试验条件:在 27℃下浸泡一个月体积膨胀百分数

① SR-6 的组成: 异丁烯 60%, 二甲苯 15%, 苯 5%。

(3) 耐大气、氧、臭氧老化性, 透气性, 电性能 聚硫橡胶主链是饱和的, 并且又含有相当量的硫原子, 致使这种橡胶具有良好的耐大气、氧、臭氧老化性。其制品的一般使用寿命在 10 年以上。近来还发现这种橡胶对紫外线及高能辐射也有一定的抵御能力, 如在通常的老化条件下 (70℃×144h), G-6 胶的拉伸强度老化系数为 0.91, 伸长率的老化系数为 1.10。它们的老化性能也与配方有很大关系, 用二氧化锰、二氧化铅硫化剂的制品耐老化性就比用对苯醌二肟的好。

耐氧、臭氧老化性和透气性与这种橡胶生胶的含硫量也有一定关系, 较高的含硫量对耐氧、臭氧老化性和透气性都有一定好处。

其制品的电性能与填料的关系比较大, 如采用电性能较好的碳酸钙, 其制品的体积电阻率为 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 表面电阻 $10^{12} \sim 10^{13} \Omega$, 介电常数 3~7。

3.3.2.2 液态聚硫橡胶的性能特点

(1) 耐热性 液态聚硫橡胶制品的耐热性与聚硫胶的结构、硫化剂、补强填充剂、其他配合剂以及所处的介质环境都有关系。如

Y-11(LP-2) 液态胶在每分钟升高 1℃ 的等速升温条件下, 到 210~230℃ 时就迅速分解; 在 165℃ 下连续加热几十小时后也会发生同样的分解现象。这是因为主链结构中的缩甲醛键在加热和微量酸性介质中首先受到破坏。所以在配方中凡是在升高温度下能产生酸性的物质, 就会促进甲醛键的断裂, 从而表现出较低的耐热性。例如各种有机过氧化物固化剂在固化反应时转为叔醇状态, 在升高温度时产生微酸性, 这就会引起键断裂。如加入氧化钙、氧化锌等碱性物质则有所抑制。用对苯醌二肟硫化剂时, 副产物苯二胺在升高温度下也会使聚合物裂解。采用二氧化锰、二氧化碲硫化剂的硫化胶具有较好的耐热性, 在 130℃ 以下可在长时间内连续使用, 在 150℃ 间断使用, 亦可在燃料油介质中 (130~135℃) 长期使用。

主链结构的改变对于改进制品耐热性是卓有成效的。例如用二氯丁基醚为单体的聚合物, 在 180℃ 几十小时连续加热也未发现有显著分解现象。12 亚甲基二硫聚合物的分解温度在 250℃ 以上, 两个硫原子之间间隔三个以上碳原子, 而且直接与硫原子相连接的碳原子上不带支链, 这种结构是对提高耐热性很有利的。含磷、硅、苯环以及其他环的结构也能提高耐热性。液态聚硫橡胶的耐热老化性能见表 3-89。

表 3-89 液态聚硫橡胶的耐热老化性能

名 称	1	2	3	4	5
Y-11(LP-2)	100		100		
Y-15(LP-12)					100
Y-16(LP-32)				100	
Y-41		100			
半补强炭黑	30	30	30		30
软质喷雾炭黑				10.4	
9# 固化膏	7.8		7.8		
9-1# 固化膏		7.8			7.8
10# 固化膏				7.8	
601 环氧树脂			6.5		
644 环氧树脂		5.2		2	5.2
超细二氧化硅				10.4	
二苯胍	0.4	0.3	0.4		0.3
K-18 酚醛树脂				2	

续表

名 称	1	2	3	4	5
固化条件	100℃×8h 或 25℃×8d				
老化前硫化胶的物理力学性能					
拉伸强度/MPa	4.29	4.20	3.64	5.89	5.65
伸长率/%	340	800	304	754	679.7
永久变形/%	0	6	0.7	10	8
硬度(邵尔 A)		47	56		58
130℃×100h 热老化后的物理力学性能					
拉伸强度/MPa	5.48	2.65	2.86		3.40
伸长率/%	384	184	266		306
永久变形/%	4	4	2		0
硬度(邵尔 A)		64	60		56
150℃×50h 热老化后的物理力学性能					
拉伸强度/MPa				2.74	
伸长率/%				280	
永久变形/%				2	

注：配方中 9[#]、9-1[#]、10[#] 固化膏都是二氧化锰固化剂加上适量增塑剂等组成。

(2) 低温性能 液态聚硫橡胶的硫化胶具有良好的低温性能，它能在-60℃以下使用。某些品种可在更低温度下使用。其低温性能主要取决于聚合物的主链结构。多硫链之间的碳链增长，聚合物的玻璃化温度低，相应的制品低温性能也可能较好。然而碳链增长也增加了链的规整性，从而在较低的温度下聚合物就可能有结晶现象出现。例如二丁基醚二硫聚合物的玻璃化温度为-76℃；但它在室温下存放就会出现结晶现象，使聚合物变成蜡状物。在主链中引入氧原子的聚合物有利于克服结晶趋向。Y-11 等胶就没有发现结晶现象。有时也用共聚的方法来降低链段的规整性，以克服结晶现象。Y-31 型胶就是用 30% 二氯乙基缩甲醛和 70% 二氯丁基缩甲醛单体进行共聚来克服二氯丁基缩甲醛均聚物的结晶现象。12 亚甲基二硫聚合物用 1,2-丁二烯和 1,3-丁二烯的混合体为原料，利用结构上的异构体来达到防止结晶现象出现的目的，其效果也是很好的。

(3) 耐溶剂性及化学稳定性 液态胶具有良好的耐溶剂性和化学稳定性。耐溶剂性除了与配方有关外, 主要还是和主链中硫含量有关。制品对碱、稀酸、某些盐、海水等具有较好的抗腐蚀作用。以耐碱性为例, 胶片在 $320\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $450\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $720\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢氧化钠溶液中浸泡几个月至十几个月后, 除伸长率有某些下降外, 强度并没有多大变化, 且仍有良好的弹性。

Y-30M, YT-31 的液态胶制品的耐溶剂性和化学稳定性见表 3-90 和表 3-91。

表 3-90 Y-30M 和 YT-31 聚硫密封胶在 $20^\circ\text{C} \times 25\text{h}$ 的耐溶剂性

介 质	体积溶胀/%		介 质	体积溶胀/%	
	Y-30M	YT-31		Y-30M	YT-31
芳烃和烷烃			甲醇	-0.57	-10.41
汽油	-0.95	-0.26	环己醇	7.22	7.86
苯	85.68	95.75	乙二醇	-0.20	0.42
70%汽油+30%苯	8.75	6.91	乙醇	-0.76	-0.32
TC-1 煤油	3.39	3.7	酯类及醚类		
二甲苯	24.5	21.11	乙醚	3.67	3.40
松节油	11.85	6.42	醋酸戊酯	13.40	11.14
苯乙烯	103.78	98.50	邻苯二甲酸二丁酯	17.09	16.04
甲苯	47.22	47.03	磷酸三甲苯酚酯	34.79	26.84
车用机油 18#	-0.16	-0.33	芳香族胺类		
机油	-2.74	-2.30	苯胺	263.03	305.92
变压器油	-2.60	-1.78	喹啉	243.96	245.17
50%汽油+50%苯	17.72	15.49	硝基化合物		
卤代烃			硝基苯	228.69	231.05
氯化苯	147.69	167.49	硝基甲烷	31.60	24.99
四氯化碳	66.79	54.80	醛类		
醇类			糠醛	143.83	109.87
丁二醇-1,2	-0.28	-0.24	酮类		
丁醇	10	-0.32	丙酮	18.23	17.00
丙二醇	-0.78	-0.80	甲乙酮	28.78	29.07
亚麻油	-0.17	-2.68			

注: Y-30M 配方见表 3-113。

表 3-91 Y-30M 和 YT-31 聚硫密封材料化学稳定性

介 质	浓度(质量)/%	温度/℃	稳 定 性	
			Y-30M	YT-31
酸类				
硝酸	10	20	—	—
硼酸	2	60	—	+
甲酸	10	20	—	—
硫酸	10	20	+	—
硫酸	20	20	±	—
硫酸	50	20	—	—
盐酸	10	20	±	—
盐酸	10	60	—	—
盐酸	30	20	—	—
醋酸	10	20	—	±
醋酸	10	60	—	±
醋酸	50	20	—	—
磷酸	20	20	+	—
磷酸	20	60	+	—
铬酸	10	20	—	—
碱、盐类				
氨水	25	20	±	—
硫酸铝	30	20	+	±
硫酸铅	30	60	+	—
重铬酸钾	10	60	+	+
硫酸氢钾	10	20	+	+
硫酸氢钾	10	60	+	—
过二硫酸钾	5	20	+	+
过二硫酸钾	10	20	+	±
过二硫酸钾	10	60	+	—
氯化钾	40	60	+	+
硫酸铜	10	20	+	+
硫酸铜	10	60	+	—
氢氧化钠	10	20	+	—
氢氧化钠	20	20	+	—
氢氧化钠	50	20	+	—
氯化锌	10	20	+	+
氯化锌	10	60	+	—
中性介质		20	+	+
自来水		60	+	±
自来水		120	+	+
蒸馏水		60	+	—
蒸馏水		120	—	—
海水		20	+	—
40% 甲醛液	40	20	+	±

注：“+”表示稳定，“±”相对稳定，“—”不稳定。

(4) 粘接性 液态聚硫橡胶的主要用途是用作胶黏剂和密封材料。用基本配方固化的胶片对金属和非金属材料的粘接力较差。为了提高粘接力通常采用两种方法,一种是加入增黏树脂,另一种是在要粘接的面上涂底漆。

① 加入增黏树脂 在液态聚硫橡胶配方中加入3%~15%的环氧树脂或酚醛树脂,使它对金属和非金属材料的粘接力有很大的提高,以Y-16(LP-32)胶对铝合金的粘接力为例见表3-92和表3-93。然而加入这些树脂后,将使硫化胶物理力学性能、化学稳定性和低温性能都有些下降,因而选择合适的树脂用量是很重要的。除环氧树脂、酚醛树脂以外,近年来还用甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、醋酸乙烯酯,有机锡化合物聚酯和氰基羧酸酯等作增黏树脂都获得了良好的效果,有些甚至获得比环氧树脂和酚醛树脂更好的结果。

表 3-92 环氧树脂的加入对 Y-16 (LP-32) 性能的影响

Y-16(LP-32)	100	100	100	100	100	100
半补强炭黑	30	30	30	30	30	30
6101 环氧树脂	—	2.0	3.0	4.0	5.2	12.0
9# 固化膏	8	8	8	8	8	8
二苯胍	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8
固化条件:100℃×8h						
拉伸强度/MPa	7.1	5.6	5.8	4.7	5.1	2.7
伸长率/%	863	863	909.7	913	863	904
永久变形/%	12.7	12.7	14.7	14.0	8	13.3
硬度(邵尔 A)	54	46	53	50	55	44
对铝合金的粘接力(抗剥离)/N·cm ⁻¹	61	75	127	107	118	72

表 3-93 酚醛树脂的加入对 Y-16(LP-32) 性能的影响

Y-16(LP-32)	100	100	100	100	100
软质喷雾炭黑(半补强)	30	30	30	30	30
K-18 酚醛树脂	—	2.0	3.0	4.0	5.0
9# 固化膏	8	8	8	8	8
二苯胍	0.4	0.6	0.8	1.0	1.4
固化条件:100℃×8h					
拉伸强度/MPa	7.18	6.1	5.7	5.6	5.9
伸长率/%	863	630	613	650	626
永久变形/%	12.7	8	6.4	8	7.6
硬度(邵尔 A)	54	64	58	62	64
对铝合金的粘接力(抗剥离)/N·cm ⁻¹	61	95	150	101	155

② 涂底漆 常用的底漆有 K-50 (由 50% 环氧树脂与 50% 液态聚硫橡胶组成)、氯丁底漆、88-H 胶液 (氯丁胶与丁基苯酚甲醛树脂组成)。采用底漆后不仅对钢、不锈钢、铝、铜等金属材料有良好的粘接性,而且对玻璃、陶器、混凝土、水泥、玻璃纤维、有机玻璃、酚醛塑料等材料,塑料层压制品,合成橡胶制品都有良好的粘接性。近年来使用一种含硅烷的底漆使粘接性更为提高,特别是对粘接玻璃、钢铁等材料更有效。

(5) 其他性能 固化后的液态聚硫橡胶制品具有良好的耐氧、臭氧老化性能,在臭氧浓度 4.7×10^{-4} 时,2~5h 才有龟裂现象。其电性能与填料有很大关系,一般制品表面电阻 $10^{11} \sim 10^{13} \Omega$, 体积电阻率 $10^9 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 击穿电压为 13.7~16.2kV/mm。

基本配方固化胶片在 20℃ 下,24h 对海水的吸水性为 0.25%~1.1%, 磨耗性 $1500 \sim 2100 \text{cm}^3 / \text{kW} \cdot \text{h}$, 透气性 (膜厚 1mm, 湿度 100%) 20℃×24h 为 0.00009~0.0026g/cm²。

3.3.3 聚硫橡胶的品种与性能

3.3.3.1 国内品种与性能

锦西化工研究院生产的聚硫橡胶 (表 3-94 和表 3-95)。

3.3.3.2 国外品种与性能

(1) 美国 Morton International 公司商品名称为 Thiokol 的聚硫橡胶 (表 3-96)。

表 3-94 液态聚硫橡胶的性能

牌 号	外 观	平均 分子量	水分 /%	pH 值	杂质含量 /%	游离硫含 量/%	黏度 /Pa·s	硫含量 /%
JLY-121	棕褐色黏稠液体	1000±200	≤0.1	5~8	≤0.5			
JLY-124	棕褐色黏稠液体	4000±200	≤0.1	6~8	≤0.25	≤0.1	55~100	37~40
JLY-155	棕褐色黏稠液体	4000~6000	≤0.1	6~8	≤0.3	≤0.1	70~150	36~39
JLY-215	棕褐色黏稠液体	4500~5700	≤0.1	6~8	≤0.3	≤0.1	80~200	36~39
JLY-115	棕褐色黏稠液体	5000±500	≤0.1	6~8	≤0.3	≤0.1		

表 3-95 固态聚硫橡胶的性能

牌 号		JLN-100 ^①	JLG-200
外观		棕褐色可塑性固体	棕褐色可塑性固体
水分/%	≤	1.0	1.0
灰分/%	≤		2.0
耐寒性/℃		-35	-40
柔软度(20℃±1℃)/s		20~40	10~50
流散性(60℃,2h)/%	≤	5	
在汽油-苯混合液中的膨胀率(20℃±2℃, 2h)/%	≤	3	5
在润滑油中的膨胀率(20℃±2℃,24h)/%	≤	2	
在水中的膨胀率(20℃±2℃,24h)/%	≤	2	
剪切强度/MPa	≥	0.06	

① 为不干性腻子，生胶不做检验，配成腻子后检验腻子质量。

表 3-96 Thiokol 聚硫橡胶的性能和用途

牌号	硫含量 /%	溶胀度/%			用 途
		苯	甲基 乙基酮	四氯 化碳	
A	85	18	12	7	用于耐油制品材料,如大型汽油罐的衬里、耐油胶管,也可作硫黄水泥和耐酸砖的增韧剂以及道路标漆等
FA	47	100	33	40	用于配制不干性腻子和各种耐油胶管、印刷胶辊以及其他耐油制品
ST	40	127	49	48	用作飞机油箱衬里、铆钉、螺钉、连接处的密封,各种耐油密封圈及其他模压制品

(2) 俄罗斯 Kazan NPO “Zavod SK” 公司商品名称为 Thiokol 的聚硫橡胶 (表 3-97)。

表 3-97 Thiokol 聚硫橡胶的性能

牌 号	平均黏度(25℃)/Pa·s	牌 号	平均黏度(25℃)/Pa·s
NVB-2	0.75~11	M-2	3.0~50
M-1	1.5~30		

3.3.4 聚硫橡胶的应用

(1) 固态聚硫橡胶的应用

① 不干性密封腻子 固态聚硫橡胶加入填料和其他配合剂后，可以制成不干性密封腻子。这种腻子具有良好的塑性、优良的耐水性、耐油性、密封性，并对金属和非金属有一定的粘接力。

② 其他用途

a. 用作硫黄水泥材料的增韧剂 这种硫黄水泥具有耐酸、绝缘、快硬、高强度、防水抗渗透、不经保养即可使用等优点。在常温下，它能耐任何浓度的硫酸、盐酸、磷酸、40%以下的硝酸、25%以下的铬酸，对一些有机溶剂、盐类及碱也有一定的耐腐蚀能力。它比用聚氯乙烯增韧剂效果较好。已用于化工企业中作为耐酸介质防腐材料。

b. 主要用来制造需要高耐油性的制品 如石油工业用大型汽油槽的衬里材料、耐油胶管及制品；又因其有低的水渗透率，也用作地下和下水电缆的包覆层；也可用作硫黄水泥和耐酸砖的增韧剂和作道路路标漆等。

c. 除了用来制不干性密封腻子外，还常常和丁腈胶并用（用量约为丁腈胶的15%~40%），可改善丁腈胶制品的耐油性和低温屈挠性，是制作耐油胶管和油刹车胎的材料。近来有用这种胶作为不饱和橡胶的硫化剂，可提高制品的耐老化性。这种型号的胶在轮胎工业方面的新应用，具有一定的技术经济价值。

d. 用来制作不干性密封腻子、印刷油墨的胶辊，或与磺酸型阳离子交换树脂并用作成渗透性良好的多孔性耐碱电解液离析器膜片。

e. 作飞机整体油箱的内衬、铆钉、螺钉连接的密封材料、各种耐油密封圈、模压制品、薄膜制品和热喷漆输送导管的内衬里。在聚氯乙烯中加入2%~7%的这种胶，再加一定量硬脂酸锌和增塑剂，可制成耐冲击性的透明材料；与氯乙醇胶并用制得了耐油性很好的石油工业汽化器膜。

(2) 液态聚硫橡胶的应用

① 固体燃料火箭推进剂胶黏剂 约在1950年开始就有用液态聚硫橡胶作为固体燃料火箭推进剂弹性体燃料胶黏剂。这种胶黏剂可以容纳高含量的无机氧化剂，所制成的推进剂发动机点火安全，

在 $-45\sim 65^{\circ}\text{C}$ 较广的温度范围内有屈挠性，并有较好的物理力学性能，能抵御空气中氧、臭氧、湿气、高低温变化所产生的影响。在加工工艺上比较简单、安全，固化时收缩小，也具有一定的燃烧速度和推力，因而使用较广泛。近几年来虽然飞速发展的其他烃类弹性体胶黏剂在比冲方面已经超过这种聚合物，但仍因它有其他一些优点，因而在实用中仍很广泛，特别是用作大型多级火箭发动机中第一级火箭的燃料胶黏剂。

用作推进剂胶黏剂的新品种液态多硫聚合物仍在发展，主链含硅的新品种不仅低温屈挠性好，而且可使燃速增加50%以上，与聚氨酯与聚硫所制成的预聚体兼有两种胶黏剂的优点。硼烷等高能添加剂亦可使比冲有较大幅度的提高。

② 密封材料 以液态聚硫橡胶为基础的密封材料品种牌号很多，这类材料有良好的耐油性、低温屈挠性、黏合性、耐大气老化性以及有一定的耐热性，在航空工业上大量用作机翼整体油箱的内衬和密封剂座舱、空气导管、电气及仪表件机身的密封；在造船工业上，用作甲板照明装置的密封；在建筑工业中，特别是在近代高大楼房挡墙结构中作活动和不活动连接密封和大型板框结构建筑物外部的密封。在建筑工业中常用带色的密封材料，它们不但起密封作用，而且也不损害建筑物的外观，这在使用中已经得到了良好效果，使用期限为20年以上。

在汽车工业中，利用其快速固化和耐大气老化的特点，可代替橡胶垫圈用来密封汽车风挡。

在无线电工业、电子工业、仪器仪表工业，常用浸渍、浇注、喷涂的方法，在各种不同外形和尺寸的零件上形成一层密封涂层，这种涂层对铜、银等有色金属没有腐蚀性，这也是电子工业很感兴趣的。

在机械制造工业中，可用作某些蒸汽涡轮机的真空冷凝器的密封。

在石油工业中也用作大中小容器、槽罐等的衬里和密封。

现生产的聚硫密封材料通常是三组元、二组元分装出售的，在使用前加以混合，但也有一罐装的一组元材料在使用前密封保存，

使用时打开在工件表面施工，利用空气中的湿气或氧气的作用来促进固化。一组元材料在使用方面是方便的，但在密封材料加工时要求较高，施工后固化速度比较慢，这些方面都有待进一步改进。

③ 防腐蚀材料和涂层 用液态聚硫橡胶硫化胶作防腐蚀涂层不仅具有一般橡胶保护覆盖层所具有的高弹性、抵御剧烈温度波动及其他有害作用等优点，还具有对溶剂、化学药品、海水、燃料油的耐腐蚀的优点。在施工工艺上，因为它是流动态并能用溶剂稀释，从而可用于刮、涂、喷、刷、浇注、浸渍等方面，固化又可以在常温甚至零下温度进行，因而它在防腐、耐油材料和涂层方面得到日益广泛的使用。它是港口水利工程设备、水下设备和构件常用的防腐蚀涂层或填缝材料。一种环氧聚硫船壳漆是在 -40°C 条件下进行固化的，在海水中浸泡四年以上涂层良好；以聚硫橡胶为主要组成之一的船用防污漆（涂层），不仅保护了船只不受海水侵蚀，而且也防止了海生物附长在船壳上，在实用上取得了较好的效果。聚硫橡胶涂层已用于各种等级船艇的舵轴支架以及其他部件，以防止腐蚀、侵蚀和气蚀作用，效果良好，就是在速度非常高的艇上，这种涂层在很苛刻条件下使用18~20个月才有局部损坏，而且损坏部分很容易修补。一般涂层厚度0.15~0.6mm，强度4.5~6.0MPa，伸长率350%~500%，对钢的粘接力等于或大于聚合物分子相互结合力（约100~300N/cm），在海水中浸泡30昼夜膨胀值 $\leq 2\%$ 。在施工方面，除了上述方法外，近几年来有采用气焰喷涂法，不仅提高了施工效率，而且也便于在任何尺寸和形状复杂的构件上加工。

石油工业等采用涂层的也日渐发展，例如用作电镀槽的保护层，耐碱、耐水、耐硝酸铵等盐类腐蚀。

④ 用于树脂改性 多种树脂可以用液态聚硫橡胶作增韧剂或改性剂，从而改善树脂的低温屈挠性、抗冲击性和耐老化性等，其中改性环氧树脂用得最多、最广泛。它是基于环氧基团和硫醇端基反应来完成固化过程的。

固化剂是用有机胺类和有机酸或有机酸酐两类环氧固化剂。胺类化合物中常用二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、二甲氨基甲酚、

苯二甲胺等。有机酸酐中常用顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸酐、邻苯二甲酸酐等。所用的液态聚硫橡胶品种中，又以用低分子量品种较多，因为它们黏度低与液态环氧树脂容易混合，加入适当固化剂后固化速度快，聚硫橡胶和环氧树脂的比例可按使用要求在很大范围内变化，见表 3-98。

表 3-98 LP-3 聚硫橡胶的含量对 EPO_n 828
环氧树脂物理力学性能的影响

LP-3 用量/%	0	25	33	50	100	200
二亚乙基三胺	12	12	12	12	12	12
25℃下固化 7d 后物理力学性能						
拉伸强度/MPa	25.6	38.6	37.8	29.4	5.8	38.5
硬度(邵尔 A)	0	12	19	22	79	150
伸长率/%	80	75	65	60	35	8
线膨胀系数/(1/℃×10 ⁴)	1.17	1.38	1.50	1.87	3.38	3.80

这种用聚硫橡胶改性的环氧树脂可以用作浇注制品，这类制品有良好的电性能。这种材料对铅、钢、锌、木材、玻璃、陶瓷、塑料、皮革粘接性良好，是一种良好的胶黏剂。这种胶黏剂也可以用来把新混凝土黏附在老混凝土表面。聚硫环氧树脂还可以用作涂层材料和电缆密封涂层。

液态聚硫橡胶也可以用作苯乙烯透明制品的耐冲击添加剂和聚氯乙烯和聚乙烯共聚物的抗冲击改性剂。加有这种聚合物的氯磺化聚乙烯，在耐透气性方面有所提高。用聚硫橡胶改性的聚甲基丙烯酸甲酯可以用作涂层和印刷用胶辊。

⑤ 其他用途 液态聚硫橡胶浸渍的皮革、织物等多孔材料可以用作油封填缝材料、腻子带等。它还可以制成高级润滑剂、印刷胶辊材料；由于它在固化时收缩小，因而可用它制作高级精密模型和镶牙模型材料。

近几年来有加入 20%~60% 低价格的煤焦油，并已大量用于密封公路、飞机场跑道的混凝土连接；也用于密封长达几百公里以上的衬混凝土水管横向连接。把聚硫橡胶加到沥青中，并加入适当固化剂，就可以大大提高沥青的软化点，这对沥青公路路面很有实

用价值。此外它还用来作地下铁道的隔音、减震密封等材料。

3.4 丙烯酸酯橡胶

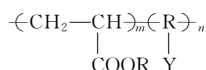
3.4.1 概述

丙烯酸酯橡胶是以丙烯酸烷基酯为主要成分的弹性共聚物，现有较多牌号、按其单体组成可分为：丙烯酸乙酯/氧乙基乙烯醚、丙烯酸乙酯/丙烯腈、丙烯酸丁酯/丙烯腈等三个主要品种。其中丙烯酸丁酯/丙烯腈橡胶应用性能好，用量大，其加工工艺较简便。是丙烯酸酯橡胶的代表，国内外生产的丙烯酸酯橡胶也是以此类橡胶为主。

近年来为了改进此类橡胶的性能又推出乙烯丙烯酸甲酯/丙烯腈橡胶和含氟丙烯酸酯橡胶等。

(1) 聚丙烯酸酯橡胶 聚丙烯酸酯橡胶也称丙烯酸类橡胶 (Acrylic rubber)，是指由丙烯酸烷基酯单体与少量具有交联活性基团单体的共聚物。聚合物主链是饱和型，且含有极性的酯基，从而赋予聚丙烯酸酯橡胶以抗氧化性和耐臭氧性，并具有突出的耐烃类油溶胀性。耐温性比丁腈橡胶高。

丙烯酸酯橡胶的分子结构为



R: 烷基，如 C_2H_5 ， C_4H_9 等

R', Y: 共聚单体组成，如 $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}}}{\text{CH}}$ ， $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{OOC} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}}}{\text{CH}}$ ， $\text{CH}_2 = \underset{\substack{| \\ \text{CN}}}{\text{CH}}$ 等

基本特性为：耐油性与中低结合丙烯腈含量的丁腈橡胶相当，但比高丙烯腈含量的差。耐热性和耐候性优于丁腈橡胶，使用温度达 $175 \sim 200^\circ\text{C}$ ；在高温下耐燃料油、耐润滑油性能极好；对多种气体具有耐透过性；耐水性、耐寒性差；加工性能不很好，不安全，硫化工艺有锈蚀模型的缺点，近来出现的硫黄硫化类，克服了这些缺点，且经济方便。

性能参数见表 3-99 和表 3-100。

表 3-99 原料橡胶性能

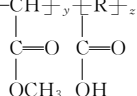
门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	28~65
密度 / g · cm ⁻³	1.07~1.13

表 3-100 配合橡胶性能

100%定伸应力/MPa	2.7~8.7	回弹性/%	12~17
拉伸强度/MPa	11.9~15.8	耐臭氧性	1000h
扯断伸长率/%	170~330	(100×10 ⁻⁸ /45℃)	发生龟裂
撕裂强度/kN · m ⁻¹	20.6~32	介电强度/kV · mm ⁻¹	1.6
硬度 (JISA)	62~71	(ASTM D149)	
压缩永久变形		体积电阻率	
(150℃×70h)/%	31~58	(ASTM D257)/Ω · cm	10 ¹⁰

主要用于汽车工业，制造各类密封配件。还用于海绵、耐油密封垫、隔膜、特种胶管和胶带，深井勘探用制品等。也用于胶黏剂以及高温条件下与油接触的电线电缆护套等。在航空、火箭、导弹等方面，用以制备固体燃料的胶黏剂等。

(2) 乙烯丙烯酸甲酯橡胶 乙烯丙烯酸甲酯橡胶是美国 Du Pont公司于 1974 年研制成功的。是乙烯、丙烯酸甲酯和少量不饱和有机羧酸为可交联单体的三元共聚物，简称 AEM。1975 年工业生产，商品名为 Vamac。是一种非结晶型无规共聚物，其分子结构为：



基本特性为：乙烯丙烯酸甲酯橡胶有母炼胶和纯胶两类，可以用伯胺类和过氧化物硫化；有良好的耐热性和耐油性的平衡；低温性能比丙烯酸酯橡胶优；耐臭氧性、耐候性好；价格高。

性能参数见表 3-101 和表 3-102。

表 3-101 原料橡胶性能

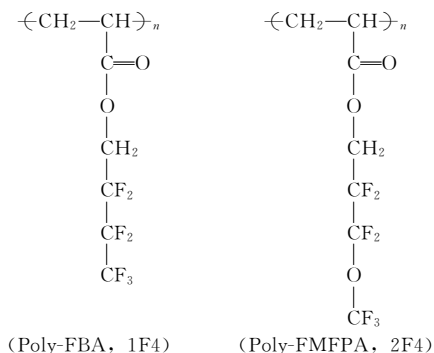
门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	16~53
密度 / g · cm ⁻³	1.03~1.12

表 3-102 配合橡胶性能

300%定伸应力/MPa	11.2~11.8	耐热老化(150℃×168h)	
拉伸强度/MPa	12.4~12.7	伸长率变化率/%	-57~-43
扯断伸长率/%	370	耐臭氧性	1000h
压缩永久变形 (150℃×70h)/%	15~17	(100×10 ⁻⁸ , 38℃)	发生龟裂
		介电强度/kV·mm ⁻¹	0.216

主要用于汽车部件和电线电缆，前者包括轴密封、冷却剂和动力操纵管，高温火花塞保护罩、自动波纹管的恒速连接器等，后者用以制作引火线护套、中电压电缆等。

(3) 含氟丙烯酸酯橡胶 含氟丙烯酸酯橡胶为美国 3M 公司新开发生产，有两个品种：聚(1,1-二氢含氟丁基丙烯酸酯)商品名为 Poly-FBA 或 1F4；聚(3-全氟甲氧基-1,1-二氢全氟丙基丙烯酸酯)商品名为 Poly-FM-FPA 或 2F4。两者的结构式分别为：



含氟丙烯酸酯橡胶均为高分子量聚合物，含氟量高于 50%，表 3-103 为含氟丙烯酸酯橡胶 (1F4) 的性能参数。该含氟丙烯酸酯橡胶的纯胶强度仅为 1.2MPa，填充 35 份高耐磨炉黑后可提高到 8.2MPa。使用胶/硫黄硫化体系，须经后硫化，后硫化条件为 149℃×24h。后硫化可有效地提高硫化胶的物理力学性能，例如使压缩变形从 53%降至 15%~20%。含氟丙烯酸酯橡胶 1F4 的耐烃类燃料油性能优于高丙烯腈含量的丁腈橡胶，而 2F4 在改进低温屈挠性方面又较 1F4 有某些优点。两胶与丁腈橡胶的性能比较见表 3-104。

这类含氟丙烯酸酯橡胶主要用于火箭、喷气飞机、导弹和核潜

艇以及民用交通运输等领域。

表 3-103 含氟丙烯酸酯橡胶 (1F4) 的性能

项 目	指 标	项 目	指 标
外观	白色橡胶状固体	体积膨胀系数/(1/°C)	9.42×10^{-4}
氟含量/%	52.3	玻璃化转变温度 T_g /°C	-30
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.54	分子量/ $\times 10^{-6}$	5~10
折光率	1.3670		

表 3-104 含氟丙烯酸酯橡胶^①与丁腈橡胶性能比较

项 目	1F4	2F4	丁腈橡胶
拉伸强度/MPa	8.2	6.9	27.6
扯断伸长率/%	360	400	470
格曼(Gehman)试验 T_{10} /°C	+12	-30	-13
体积增量(异辛烷 70/甲苯 30)/%	17	15	33
苯/%	26	19	160

① 配方: 含氟丙烯酸酯橡胶 100; 三亚乙基四胺 1.25; 硫黄 1; 高耐磨炉黑 35, 硫化: $154^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 。

3.4.2 丙烯酸酯橡胶的品种与性能

3.4.2.1 国内品种与性能

(1) 吉林市油脂化学工业公司有机化工厂商品名称为 Kaidi 的丙烯酸酯橡胶 (表 3-105)。

表 3-105 Kaidi 丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	耐寒级别(玻璃化温度)/°C	灰分/%	挥发分/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	外 观
AR-01, AR-01T	标准(-15)	<0.5	<1.0	40~50	白色或微黄色
AR-02	标准(-20)	<0.5	<1.0	40~45	白色或微黄色
AR-03, AR-03T	耐寒(-28)	<0.5	<1.0	35~40	白色或微黄色
AR-04, AR-04T	超耐寒(-40)	<0.5	<1.0	30~35	白色或微黄色

(2) 北京化工研究院丙烯酸酯橡胶 (表 3-106)。

表 3-106 北京化工研究院丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	类 型	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	水分/%	凝胶含量/%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
BJ111	耐热型	50	<1	<5	1.11
BJ121	耐热 I 型	40	<1	<5	1.11
BJ131	耐热 II 型	35	<1	<5	1.11

(3) 辽宁青龙丙烯酸酯橡胶厂青龙牌丙烯酸酯橡胶 (表 3-107)。

表 3-107 青龙牌丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	灰分 /%	挥发分 /%	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%
AR-100	30~50	≤0.8	≤0.8	50~95	8~15	150~500
AR-200	30~50	≤0.8	≤0.8	50~95	8~15	150~500
AR-300	30~50	≤0.8	≤0.8	50~90	8~15	150~500
AR-400	25~45	≤0.8	≤0.8	45~85	6~12	100~400

(4) 国产 AR-400 型超耐寒级丙烯酸酯橡胶 AR-400 型属活性氯型超耐寒等级产品。在共聚合中, 采用的是分子链低温下柔顺性很好的单体原料和耐油性能较好的单体原料, 兼顾了胶料的低温性能和耐油性能。

该产品与日本东亚油漆公司的 TOA Acron AR-860、瑞翁公司的 Nipol AR-74 等同类, 为一次硫化型产品, 可以取消二段硫化 (对压缩永久变形要求不高的场合下)。适用温度范围为 -40~170°C。

胶料的基本理化指标如下:

氯含量(以 Cl ⁻ 计)/%	0.2±0.05	门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	35±10
特性黏度/dL·g ⁻¹	3.5±0.5	撕裂强度/kN·m ⁻¹	20±5
挥发分/%	≤1.0	脆性温度/°C	约-40
灰分/%	≤0.8		

硫化体系的性能见表 3-108。

表 3-108 硫化体系的性能

硫化体系组成	钠皂 6 钾皂 0.6 硫黄 0.6	3# 硫化剂 3 硫黄 0.3	TCY 1.0 PZ 1.5 硫黄 0.3 Cu ₂ O 0.5
180°C×15min 一段硫化胶			
邵尔 A 型硬度	64	63	67
拉伸强度/MPa	7.7	7.4	8.2
扯断伸长率/%	320	360	260
180°C×15min, 150°C×16h 二段硫化胶			
邵尔 A 型硬度	68	71	70
拉伸强度/MPa	8.2	9.3	8.7
扯断伸长率/%	210	270	180
二段硫化胶 150°C×70h 热老化后			
硬度变化/度	+5	+4	+4
扯断强度变化率/%	-17.8	-19.2	-21.4
扯断伸长率变化率/%	11.6	1.8	17.3

加入防老剂后的性能见表 3-109。

表 3-109 加入防老剂后的橡胶性能

防老剂品种、用量	空白	TK100 5	防 D 2	防 BLE 2	防 RD 2
180℃×15min, 150℃×16h 二段硫化胶					
硬度(邵尔 A)	69	72	71	69	70
拉伸强度/MPa	8.9	9.2	9.7	9.1	8.6
扯断伸长率/%	235	220	215	250	230
150℃×70h 热老化后					
硬度(邵尔 A)变化	+5	+4	+5	+2	+5
拉伸强度变化率/%	-25.6	-19.7	-23.4	-20.9	-24.3
扯断伸长率变化率/%	18.3	11.4	9.3	6.0	15.2
20# 机械油 150℃×70h 老化后					
硬度(邵尔 A)变化	-15	-14	-13	-12	-17
拉伸强度变化率/%	-34.5	-21.4	-24.7	-30.6	-37.3
扯断伸长率变化率/%	38.3	25.0	30.2	30.0	30.4
体积变化率/%	10.7	9.8	10.4	9.3	10.1

补强后的性能见表 3-110。

表 3-110 补强后的橡胶性能

补强剂品种	HAF	FEF	SRF	喷雾炭黑	沉淀法白炭黑
180℃×15min, 150℃×16h 二段硫化胶					
硬度(邵尔 A)	75	76	67	63	71
拉伸强度/MPa	10.2	10.5	8.3	6.7	8.7
扯断伸长率/%	195	210	235	260	180
150℃×70h 热老化后					
硬度(邵尔 A)变化	3	2	5	3	5
拉伸强度变化率/%	-23.5	-27.3	-18.4	+2.7	-1.6
扯断伸长率变化率/%	20.5	11.9	14.9	7.7	22.2
压变(B法, 150℃×70h)/%	55.8	51.4	46.3	39.4	49.7

注：白炭黑中加硅烷偶联剂 2 份。

(5) 中国核工业建峰化工总厂丙烯酸酯橡胶 (表 3-111)。

表 3-111 中国核工业建峰化工总厂丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	灰分 /%	挥发分 /%	有机酸 含量/%	拉伸强 度/MPa	扯断伸 长率/%	压缩永 久变形 (150℃× 70h)/%	使用温 度/℃
JF-ACM-95	35~45	≤0.3	≤0.6	≤0.3	≥11	≥330	≤40	-25~180
JF-ACM-96	40~50	≤0.3	≤0.6	≤0.3	≥11	≥330	≤40	-20~180

(6) 成都科创精细化工有限公司双龙牌丙烯酸酯橡胶 (表 3-112)。

表 3-112 双龙牌丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	类 型	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	脆性温度/℃	密度/g·cm ⁻³
AR-100	耐热型	60~70	-15	1.08
AR-200	标准型	50~60	-20	1.10
AR-300	耐寒型	40~50	-30	1.13
AR-400	超耐寒型	30~40	-40	1.15

3.4.2.2 国外品种与性能

(1) 日本瑞翁公司 (Nippon Zeon co., Ltd.) 在日本和美国分别建有丙烯酸酯橡胶生产装置, 商品名称分别为 Nipol 和 Hytemp (表 3-113 和表 3-114)。

表 3-113 Nipol 丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	类 型	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³	特 点
AR31	标准型	40	1.1	耐热、耐寒性好
AR32	耐寒型	35	1.1	耐寒性好, 耐热-耐油平衡性好
AR42	耐寒型	35	1.1	AR32 改良型, 缩短二次硫化时间, 压缩变形好
AR42W	耐寒型	33	1.1	AR42 改良型, 缩短二次硫化时间
AR51	标准型	55	1.1	AR31 改良型, 缩短二次硫化时间
AR53L		33	1.1	
AR54	超耐寒型	29	1.1	超耐寒, 耐金属腐蚀性好, 挤出成型好
AR72	耐寒型	42	1.1	耐寒, 迅速硫化型
AR72HF		48	1.1	
AR72LS	耐寒型	33	1.1	迅速硫化型
AR74		33	1.1	
AR71		50	1.1	迅速硫化型
AR72LF		33	1.1	

表 3-114 Hytemp 丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	类 型	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	相对密度	特 点
4051	标准型	50	1.1	皂胺、皂/硫黄硫化, 耐油性优异 易加工
4051EP	标准型	40	1.1	
4051CG		30	1.1	
4451CG		30	1.1	
AR715		50	1.1	使用温度为-34~180℃ 易加工 易加工, 耐油-耐寒平衡性好
4052	耐寒型	40	1.1	
4052EP	耐寒型	30	1.1	
4053EP	超耐寒型	30	1.1	
4054	超耐寒型	30	1.1	

(2) 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 商品名称为 Arex 的丙烯酸酯橡胶 (表 3-115)。

表 3-115 Arex 丙烯酸酯橡胶的性能

牌 号	类 型	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	相对密度	玻璃化温度/℃
AR100	耐热型	51	1.11	-15.5
AR103	耐热型	55	1.13	-15.5
AR110	耐热型	51	1.10	-16.5
AR115	耐热型	53	1.11	-15.5
AR210	耐寒型	40	1.10	-34.0
AR211	耐寒型	30	1.11	-34.0
AR212	耐寒型	42	1.10	-34.0
AR213	耐寒型	32	1.10	-34.0
AR215	耐寒型	52	1.10	-34.0
AR217	耐寒型	35	1.10	-34.0
AR220	耐寒型	43	1.10	-33.5
AR310	耐寒型	32	1.11	46.0

(3) 日本油封公司 (Nippon Oil Seal Co., Ltd) 商品名称为 Noxtite 的丙烯酸酯橡胶 (表 3-116)。

表 3-116 Noxtite 丙烯酸酯橡胶

牌 号	类 型	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	牌 号	类 型	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)
A1095	标准型	54	PA-401	标准型	
PA-212	耐寒型	40	PA-402	耐寒型	
A-5098	标准型		PA-501	标准型	
PA-312	耐寒型	40	PA-502	耐寒型	
PA-301	标准型	45			

(4) 美国杜邦陶氏弹性体公司 (DuPont Dow Elastomers L. L. C.) 生产 7 个牌号的乙烯丙烯酸甲酯橡胶 商品名称为 Vamac (表 3-117)。乙烯丙烯酸甲酯橡胶是美国杜邦公司 1974 年研制成功的, 是乙烯、丙烯酸甲酯和少量不饱和有机羧酸为交联单体的三元共聚物, 简称 AEM。乙烯丙烯酸甲酯橡胶具有良好的耐热性和耐候性, 具有良好的耐热-耐油性的平衡。它主要用于汽车部件, 如轴密封、冷却剂和动力操作管、高温火花塞保护罩、自动波纹管恒速连接器等; 也可用于电线电缆, 如制作引火线护套等。

表 3-117 Vamac 乙烯丙烯酸甲酯橡胶的性能和用途

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	特点及用途
B-124	21	1.12	高温耐久性、耐臭氧和低温性能好, 可用于管、带、密封件等
G	16	1.03	用于管、带、密封件、电线电缆、塑料改性、胶黏剂等
GR	16	1.03	用于管、带、密封件、电线电缆、塑料改性、胶黏剂等
HG	27	1.05	适于抗凹塌、压出、模压制品等
HGH-124	29	1.12	高温耐久性、耐臭氧和低温性能好, 可用于管、带、密封件等
N-123	30	1.08	高温耐久性、耐臭氧和低温性能好, 可用于管、带、密封件等
VMR-5245	53	1.03	用于管、带、密封件、电线电缆、塑料改性、胶黏剂等

乙烯丙烯酸甲酯橡胶有母炼胶和纯胶两种, 可以用伯胺类交联剂和过氧化物硫化。

(5) 美国杜邦公司和日本瑞翁公司 Nlipon AR12 丙烯酸酯橡胶 (表 3-118 和表 3-119)。

表 3-118 Nipol AR12 性能

项 目	Nipol AR12	Nipol AR14	Nipol AR72LS	Nipol AR72HF	Nipol AR42W
未硫化胶性能					
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	62	64	52	56	51
门尼焦烧(125℃)					
t_5 /min	4.0	3.2	14.6	21.3	7.9
t_{35} /min	5.7	4.5	25.4	31.5	16.3
硫化仪数据(180℃)					
t_{10} /min	0.6	0.5	4.1	3.4	2.0
t_{90} /min	4.0	3.7	7.7	7.2	8.9
硫化胶性能					
脆性温度/℃	-23.4	-31.4	-22.6	-20.6	-19.0
硬度(邵尔 A)	68	68	70	68	74
100%定伸应力/MPa	6.6	6.7	6.1	6.6	6.9
拉伸强度/MPa	11.5	10.6	11.7	12.0	13.0
扯断伸长率/%	190	170	230	230	210
压缩永久变形(175℃, 压缩率 25%)/%					
70h	11.3	13.9	57.4	27.1	39.5
250h	20.3	26.1	75.4	67.8	60.7
500h	25.3	35.9	83.7	87.0	69.1
175℃×70h 热空气老化后					
硬度(邵尔 A)变化	+6	+5	+2	+7	+4
拉伸强度变化率/%	-12	-9	-16	-3	-4
扯断伸长率变化率/%	+11	+3	+2	-2	-12
175℃×250h 热空气老化后					
硬度(邵尔 A)变化	+8	+12	+9	+14	+13
拉伸强度变化率/%	-24	-16	-27	-16	-10
扯断伸长率变化率/%	+11	-18	-20	-20	-38
175℃×500h 热空气老化后					
硬度(邵尔 A)变化	+10	+19	+16	+21	+19
拉伸强度变化率/%	-36	-16	-11	-29	-5
扯断伸长率变化率/%	-5	-58	-57	-64	-74
1[#] 标准油浸泡后(150℃×70h)					
体积变化率/%	-1	-1	-1	-2	-2
硬度(邵尔 A)变化	+3	+1	+2	+3	+2
拉伸强度变化率/%	-2	+2	+3	-1	+5
扯断伸长率变化率/%	0	+3	0	+7	-14

续表

项 目	Nipol AR12	Nipol AR14	Nipol AR72LS	Nipol AR72HF	Nipol AR42W
IRM903 油浸泡后(150℃×70h)					
体积变化率/%	+30	+32	+17	+16	+13
硬度(邵尔 A)变化	-17	-21	-16	-14	-11
拉伸强度变化率/%	-18	-21	-9	-9	-12
扯断伸长率变化率/%	-16	-24	+7	+11	-17

注: Nipol AR12 配方为生胶 100, 炭黑 N660 40, 硬脂酸 2, 硫化剂 ZSHB 0.6, 促进剂 ZSHA 2, 防老剂 445 2, 脱模剂 G8205 1, Nipol AR14 配方为生胶 100, 炭黑 N660 65, 硬脂酸 2, 硫化剂 ZSHB 0.6, 促进剂 ZSHA 2, 防老剂 445 2, 脱模剂 G8205 1; Nipol AR72LS 配方为生胶 100, 炭黑 N660 60, 硬脂酸 2, 硬脂酸钠 3, 硬脂酸钾 0.5, 硫黄 0.3, 防老剂 445 2, 脱模剂 G8205 1, Nipol AR72HF 配方为生胶 100, 炭黑 N660 60, 硬脂酸 2, 硫化剂 ZISNT-F 0.5, 促进剂 BZ 1.5, 促进剂 EUR 0.3, 防焦剂 PVI 0.2, 防老剂 445 2, 脱模剂 G8205 1; Nipol AR42W 配方为生胶 100, 炭黑 N660 60, 硬脂酸 2, 硫化剂 VULNOC AB 1.5, 防老剂 445 2, 脱模剂 G8205 1。

表 3-119 Nipol AR12 的发动机密封制品胶料性能

项 目	O 形密封圈	黑色油封	浅色油封
硫化仪数据(180℃)			
t_{s1}/min	0.68	0.52	0.50
t_{s2}/min	0.87	0.65	0.63
t_{10}/min	0.68	0.57	0.50
t_{90}/min	4.65	5.28	6.05
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3.53	4.52	5.50
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	13.44	17.11	18.10
硬度(邵尔 A)	71	72	73
拉伸强度/MPa	9.2	9.0	8.6
扯断伸长率/%	244	242	248
175℃×70h 热空气老化后			
硬度(邵尔 A)变化	+7	+4	+1
拉伸强度变化率/%	+8	+13	+10
扯断伸长率/%	-20	-19	-16
1# 标准油浸泡后			
体积变化率/%	+1.0	+1.1	+0.5
硬度(邵尔 A)变化	0	-1	+2
拉伸强度变化率/%	+1	-1	+4
扯断伸长率/%	-10	-11	-12

续表

项 目	O形密封圈	黑色油封	浅色油封
3# 标准油浸泡后			
体积变化率/%	+30.7	+30.6	+29.5
硬度(邵尔 A)变化	-12	-14	-9
拉伸强度变化率/%	-20	-21	-16
扯断伸长率/%	-21	-26	-26
压缩永久变形(175℃×70h,压缩率 25%)/%	20.7	23.5	36.2

注：一段硫化（平板硫化机）条件为 180℃×8min，二段硫化（恒温箱）条件为 170℃×4h。1# 和 3# 标准油浸泡条件均为 150℃×70h。

3.4.3 丙烯酸酯橡胶的应用

丙烯酸酯橡胶最主要用于汽车工业上的活塞柱密封和汽车变速箱密封，也用于制造四转轴密封和火花塞护套。由于现代汽车液压传动系统小型化和内燃机向小型高速发展，因而来不及冷却，使润滑油温度高达 150℃ 以上。在这样条件下丁腈胶会很快硬化，不能胜任；使用硅、氟橡胶成本太高；选用丙烯酸酯橡胶是比较合适的。为防止润滑油高温分解，需要加入稳定剂，而丙烯酸酯橡胶对稳定剂也呈稳定状态。

丙烯酸酯橡胶还可用于耐热、耐高温的制品及石棉制品。由于它具有优良的抗臭氧、气密性、耐屈挠和耐日光老化等性能，因而在其他领域的应用是有很大大潜力的。但它的耐水、耐寒性能较差，使其应用也会受到一定限制。

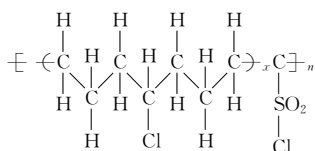
3.5 氯磺化聚乙烯橡胶

3.5.1 概述

氯磺化聚乙烯（国外商品名叫海帕隆）是聚乙烯的衍生物。聚乙烯经氯化和磺化处理，其结构的规整性被破坏，而变为在常温下柔软而有弹性的氯磺化聚乙烯橡胶。氯磺化聚乙烯是合成橡胶中比较新的一种橡胶，目前牌号较少。

氯磺化聚乙烯是将聚乙烯溶解在四氯化碳、四氯乙烯或六氯乙烷中，以偶氮二异丁腈为催化剂或紫外光照射下，通入氯和二氧化

硫的混合气或用亚磺酰氯 SO_2Cl 进行处理而得。一般化学结构式如下：



式中， x 值约为 12； n 值约为 17。

氯和亚磺酰氯基主要是加成到仲碳原子上，而且大多数相隔两个或两个以上的 $-\text{CH}_2-$ 基上，但也有其他类型的加成情况，如在相邻的碳原子上加成，隔一个碳原子加成以及加到伯碳原子或叔碳原子上去。

氯磺化聚乙烯橡胶的性能决定于原料聚乙烯的分子量、氯和硫的相对含量。其中聚乙烯分子量对氯磺化聚乙烯性能的影响较大：分子量过低则成品的黏性大，拉伸强度低；氯磺化聚乙烯橡胶的物理力学性能随着聚乙烯分子量的增加而提高，但分子量增加到一定程度后，对氯磺化聚乙烯的性能影响就不明显了。因此，一般采用的聚乙烯分子量在 2 万~10 万之间。其中氯磺化聚乙烯 20、30 采用分子量 2 万~4 万的高压聚乙烯；氯磺化聚乙烯 40 和 45 常用分子量 8 万~10 万的低压聚乙烯。聚乙烯分子中引入氯原子可以在保持聚乙烯优良性能的同时，消除分子的结晶性，得到的弹性体柔软而易于加工。含氯量在 25%~38% 之间的聚合物的硬度和强度最小，继续提高含氯量将使聚合物的硬度和强度升高。试验证明，最宜的氯含量约为 27%。氯含量较高时，所得聚合物的耐溶剂性、耐油性较好，在较高温度下的强度也比较大，但压缩永久变形及在低温下的脆性增大。当含氯量为 27%~30% 时，聚合物具有足够的可塑性，而且具有良好的加工性能。二氧化硫的作用是使它与氯结合，在氯磺化聚乙烯中形成亚磺酰氯基，以便借助于这个基团形成交联结合，因此，其含量对胶料的硫化性能有很大的影响。含量过高容易焦烧，若以该基团中的硫量计，一般以 1.5% 为宜。

氯磺化聚乙烯橡胶是一种强度低，有黏性的聚合物。密度约为

$1.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；易溶于芳香烃及氯代烃；在酮、酯、环醚中的溶解度较低；不溶于酸、脂肪烃、一元醇及二元醇。氯磺化聚乙烯橡胶虽然可以在潮湿的热空气中贮存半年左右，但在 121°C 或更高的温度下连续加热数小时，亚磺酰氯基即发生裂解，使聚合物及其溶解黏度增高，并使硫化胶的性能降低。因此，生胶最好贮存在干燥的环境中，否则，聚合物的水分增高，加工过程中易产生早期硫化现象。其基本特性为：耐臭氧、耐天候、耐化学药品性极优、耐不变色性好；耐热性好，连续使用温度 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 间断使用温度可达 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ ；因含较多的氯，具有耐燃性，燃烧十分缓慢，移开火焰即自行熄灭；耐油性和耐热油性好，与含丙烯腈 40 的丁腈橡胶相当，但不耐芳烃；硫化胶的介电性能优良；耐低温性差；氯磺化聚乙烯橡胶比天然橡胶、丁苯橡胶及其他橡胶有较大的热塑性，因此，可以用普通的橡胶设备进行加工，且不必进行塑炼；氯磺化聚乙烯的化学结构是完全饱和的，结构的饱和性使其有许多特性，由于分子中没有双键存在，硫化机理就与其他橡胶不同。

与不饱和橡胶相比，氯磺化聚乙烯硫化胶具有如下一系列优良性能：

① 抗臭氧性能优异 用其制得的制品不需要添加任何抗臭氧剂

② 耐热性能 氯磺化聚乙烯耐热温度可达 150°C ，但这时应配用适当的防老剂。对于在 120°C 以下使用的制品宜用防老剂 BA（丁醛苯胺缩合物）2 份；用于 120°C 以上的制品宜用 2 份防老剂 BA 与 1 份防老剂 NBC（二丁基二硫代氨基甲酸镍）并用。

③ 耐化学药品性能 氯磺化聚乙烯的耐化学药品性能良好。

④ 耐候性能 氯磺化聚乙烯的耐候性能十分优良，特别是在配用适当的紫外线遮蔽剂（如二氧化钛、炭黑等）的场合。各种氯磺化聚乙烯生胶的耐候性能优劣顺序如下：氯磺化聚乙烯 40 > 氯磺化聚乙烯 20 > 氯磺化聚乙烯 30。

⑤ 低温特性 氯磺化聚乙烯的耐低温性能良好，在 -40°C 下能保持一定的屈挠性能，在 -56°C 下发脆。

⑥ 物理力学性能 氯磺化聚乙烯不用炭黑补强即具有 20MPa

以上的强度，故能用以制备各种浅色制品。此外，它的耐磨性能也十分优良，可与低温丁苯橡胶相比拟。

⑦ 耐燃性能 由于氯磺化聚乙烯结构中含有氯原子，故不会延燃，是一种仅次于氯丁橡胶的耐燃橡胶。

另外，氯磺化聚乙烯还具有与各种橡胶并用，使后者的抗臭氧、耐候性显著提高的特点。

氯磺化聚乙烯虽具有很多宝贵性能，但也有不足之处，如压缩永久变形大，低温弹性差，耐油性还远不如丁腈橡胶，而成本也比最近出现的氯乙醇、氯化聚乙烯高。

性能参数见表 3-120~表 3-122。

表 3-120 原料橡胶的性能

门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	30~90
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.07~1.27

表 3-121 配合橡胶性能

拉伸强度/MPa	12.1~21.5	回弹性/%	65~73
扯断伸长率/%	180~220	耐损耗(NBS 损耗指数)	175~375
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	20.6~39.2	耐热老化(121℃×168h),	-28~-54
硬度(JISA)	67~83	伸长率变化率/%	
压缩永久变形(70℃×22h)/%	14~34	耐臭氧(100×10^{-8} , 1000h 发生龟裂 38℃)	

表 3-122 各种氯磺化聚乙烯橡胶的性能比较

性 质		聚 合 物 类 型			
		氯磺化聚 乙烯 20	氯磺化聚 乙烯 30	氯磺化聚 乙烯 40	氯磺化聚 乙烯 45
氯含量/%		29.0±2.0	33.0±1.5	34.2±2.0	26.0±1.5
硫含量/%		1.10±0.15	1.10±0.15	1.00±0.15	1.00±0.15
聚合物 性状	颜色、形状	白色,薄片	白色,薄片	白色,薄片	白色,薄片
	气味	无	无	无	无
	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.12±0.03	1.26±0.03	1.18±0.03	1.11±0.03
	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	30±6	31±7	60±6	37±6
	贮存稳定性	优	优	优	优

续表

性 质		聚 合 物 类 型				
		氯磺化聚 乙烯 20	氯磺化聚 乙烯 30	氯磺化聚 乙烯 40	氯磺化聚 乙烯 45	
加工 特性	压出 成型	可~良	可~良	优	优	
	压延	良	良	优	优	
		可~良	可~良	优	优	
溶液 特性	溶解度	溶于酮,芳香 族溶剂	易溶于酮,芳 香族溶剂	难溶	难溶	
	黏度	中	低	很高	—	
硫化胶 性能	硬度(邵尔 A)	50	60	50	55	
	室温下 拉伸强度/ MPa	炭黑胶料	>17.6	>21.1	>24.6	>21.0
		无机填料胶料	>17.6	>17.6	>21.0	>19.7
	伸长率/%		150~500	100~400	200~500	200~500
	压缩变形	70℃×2h (最小)/%	<25	<35	>20	>20
		弹回率 (最大)/%	>60	<50	>65	>65
	不透气性		非常好	极优	非常好	非常好
色稳定性		优	优	优	优	
低温特性		良	劣	良	良	
各种抗 耐性	抗撕裂性	良	好	优	好	
	耐磨耗性	优	优	优	优	
	抗屈挠性(切口生长)	好	良	好	优	
	耐热老化	非常好	良	非常好	非常好	
	耐燃性	好	优	好	好	
	耐臭氧性	优	优	优	优	
	耐候性	优	优	优	优	
	耐化学药品性	优	良	优	优	
	石油	可	优	良	可	
	芳香族溶剂	劣	劣	良	良	
醇	优	优	优	优		

3.5.2 氯磺化聚乙烯橡胶的品种与性能

3.5.2.1 国内品种与性能

国产氯磺化聚乙烯橡胶牌号以在 CSM 后面缀以 4 位数字来表

示, 前两位数字为聚合物含氯量百分数的低限值; 第 3 位数表示原料聚乙烯种类, 0 表示高密度聚乙烯, 1 表示低密度聚乙烯; 4 位数字表示门尼黏度, 0 表示门尼黏度不作特殊控制 (通常为 30~60), 其他数字则表示门尼黏度低限值的十位数字。如 CSM3305 即表示含氯量百分数的低限值为 33%, 高密度聚乙烯, 门尼黏度低限值为 50。目前我国氯磺化聚乙烯橡胶主要生产厂家为吉林化学工业股份有限公司电石厂 (表 3-123)。

表 3-123 吉林化学工业股份有限公司电石厂
氯磺化聚乙烯橡胶的性能和用途

牌 号	氯含量/%	硫含量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特 点 及 用 途
CSM2300	23~27	0.8~4.2	—	热塑性好, 加工性佳, 用于高硬度制品、水池和池塘衬里、橡胶地板
CSM2910	29~33	1.3~1.7	30~45	易溶于一般溶剂, 用于弹性基材及织物涂料、胶带、要求低温性能的产品
CSM3304	33~37	0.8~1.2	40~50	加工性好, 黏度低
CSM3305	33~37	0.8~1.2	50~60	加工性好, 力学性能佳, 用于一般挤出、模压和压延制品及电线电缆护套
CSM3308	33~37	0.8~1.2	80~90	加工性好, 力学性能优异
CSM4010	40~45	0.8~1.2	50~70	易溶于一般有机溶剂, 能形成酸膜, 用于硬质基材涂层、橡胶制品等
CSM4008	40~45	0.8~1.2	80~90	加工性好, 用于耐油、耐溶剂胶管、容器衬里、胶垫等

3.5.2.2 国外品种与性能

(1) 美国杜邦陶氏弹性体公司 [DuPont Dow Elastomers L. L. C. (DD)] 商品名称为 Hypalon 的氯磺化聚乙烯橡胶 (表 1-124)。

表 3-124 Hypalon 氯磺化聚乙烯橡胶的性能和用途

牌 号	氯含量 /%	硫含量 /%	密度 /g · cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特点及用途
20	29	1.4	1.14	28	易溶于一般有机溶剂,低温性能好,可用于涂料、胎面、胎侧、胶带等
30	43	1.1	1.27	30	易溶于一般有机溶剂,形成硬质膜、硬的硫化胶,可用作刚性基质涂料
40	35	1.0	1.19	56	耐臭氧、耐化学药品性好,可用于通用制品,一般挤出、模压和压延制品
45	24	1.0	1.08	37	硫化胶强度高,低温性能好,用于一般挤出、模压和压延制品和薄膜等
48	43	1.0	1.26	78	耐油、耐化学药品性好
623	24	1.0	1.08	21	优良的流动特性
4085E	35	1.0	1.17	90	生胶强度高
40S	35	1.0	1.17	46	加工性能好
LD99	35	1.0	1.17	30	加工性能好

(2) 日本东洋曹达工业公司 (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.) 商品名称为 Toso CSM 的氯磺化聚乙烯橡胶 (表 3-125)。

表 3-125 Toso CSM 氯磺化聚乙烯橡胶的性能和用途

牌 号	氯含量 /%	硫含量 /%	密度 /g · cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	特点及用途
TS-530	35	1.0	1.18	56	通用型,加工性能好,可用于一般橡胶制品及电线电缆、胶布、软管及胶辊等
TS-430	35	1.0	1.18	46	耐油、耐化学性佳,低温性能差,可用于液体输送用软管、设备衬里等
TS-930	36	1.0	1.18	97	
TS-740	43	1.0	1.28	78	
TS-320	25	1.0	1.07	37	热塑性好,硬度高,耐寒性好,可用于防水胶板、橡胶地板、磁性橡胶及高硬度制品
TS-230	29	1.4	1.07	28	溶解性能好,低温性好,可用于涂料及胶布制品等
TS-340	43	1.1	1.26	30	溶解度大,溶液黏度低,可用于硬质材料涂料及耐油制品等

(3) 日本电气化学工业公司 (Denki Kagaku Kogyo K. K.) 商品名称为 Denka CSM 的氯磺化聚乙烯橡胶 (表 3-126)。

表 3-126 Denka CSM 氯磺化聚乙烯橡胶的性能和用途

牌 号	氯含量	硫含量	门尼黏度	特点及用途
	/%	/%	(ML 1+4, 100℃)	
CSM340	35	1.1	45	电线电缆等一般制品
CSM350	55	1.1	55	
CSM390	36	1.1	95	
CSM220	29	1.4	30	涂料、胶黏剂及胶布屋顶防水材料 及高硬制品
CSM1230	25	1.0	38	

3.5.3 氯磺化聚乙烯橡胶的应用

主要用于工业制品、电线电缆的护套、软管、设备衬里、涂料、建筑用如防水涂层、橡胶地板、水池衬里等和汽车用零部件等。

3.6 氯化聚乙烯橡胶

3.6.1 概述

氯化聚乙烯 (CPE) 是聚乙烯与氯气通过取代反应制得的一种改性聚合物。根据氯化程度的不同其性质随之变化：氯含量低于 15% 是塑料；氯含量达 16%~24% 时是热塑性弹性体；氯含量在 25%~48% 之间为橡胶状弹性体；氯含量 49%~58% 为类似皮革状的半弹性硬聚合物；氯含量高至 73% 时则为脆性树脂。氯化聚乙烯橡胶是非结晶型饱和弹性体，代号为 CM，也有简称 CPE 的。

氯化聚乙烯的分子结构与原料聚乙烯有相同的主链结构，只是主链碳原子上的部分氢原子为氯原子取代，不存在不饱和键，但主链上也有 1,2-二氯乙烯存在，因而也可视为是乙烯、氯乙烯和 1,2-二氯乙烯的三元共聚物。

基本性能为：因系饱和的且含有氯原子的聚合物，因而有优良的耐热性、耐臭氧性和耐候性；与各种极性和非极性聚合物有良好

的相容性；因含有极性氯原子，使其有良好的耐油性、耐燃性和着色稳定性；保持了聚乙烯的化学稳定性和良好的电性能等；胶料的压出性能好；不能用硫黄硫化体系硫化交联，而采用硫脲、过氧化物等硫化体系。

性能参数见表 3-127。

表 3-127 原料橡胶的性能

门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	55~80	介电强度/kV·mm ⁻¹	26.2~29.3
密度/g·cm ⁻³	1.08~1.25	体积电阻率/Ω·cm	2.5×10 ¹⁴ ~2.0×10 ¹⁵

3.6.2 氯化聚乙烯橡胶的品种与性能

3.6.2.1 国内品种与性能

(1) 潍坊亚星化学股份有限公司商品名称为亚星牌的氯化聚乙烯橡胶(表 3-128)。

表 3-128 亚星牌氯化聚乙烯橡胶的性能和用途

牌号	氯含量 /%	熔融热 /J·g ⁻¹	挥发分 /%	硬度 (邵尔 A)	热稳定 时间 (165°C) /min	拉伸强 度/MPa	门尼黏度 (ML 1+4, 125°C)	特点 及用途
135A	35±1	≤2.0	≤0.3	≤60	≥8	≥6.0	95~110	门尼黏度高,用于电线电缆、特种合成橡胶
135B	35±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	70~85	门尼黏度适中,加工性能好,应用于电线电缆、胶管、胶带
140B	40±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	100~110	门尼黏度高,阻燃、耐油性好,用于阻燃电线电缆、阻燃运输带、胶管等
6035	35±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	65~80	门尼黏度高,主要用于电线电缆等

续表

牌号	氯含量 /%	熔融热 /J·g ⁻¹	挥发分 /%	硬度 (邵尔 A)	热稳定 时间 (165℃) /min	拉伸强 度/MPa	门尼黏度 (ML 1+4, 125℃)	特点 及用途
6135	35±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	65~75	门尼黏度适中,电性能好,可用于低压绝缘电缆护套等
6235	35±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	60~78	门尼黏度适中,可用于低压绝缘电缆护套等
6335	35±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	45~65	门尼黏度低,用于橡胶制品
6140	40±1	≤2.0	≤0.3	≤57	≥8	≥6.0	85~100	阻燃耐油性好,门尼黏度相对较低,用于阻燃橡胶制品
4135	35±1	≤2.0	≤0.3	≤60	≥8	≥6.0	84~96	力学性能好,适用于对力学性能要求高的橡胶制品及电缆
7130	30±1	≤2.0	≤0.3	≤70	≥8	≥8.0	45~65	用于磁性橡胶

(2) 杭州科利化工有限公司商品名称为众力牌的氯化聚乙烯橡胶(表 3-129)。

表 3-129 众力牌氯化聚乙烯橡胶的性能

牌 号	氯含量 /%	挥发分 /%	门尼黏度 (ML 1+4,121℃)	密度 /g·cm ⁻³	结晶度/%	备 注
CM352	35±1	≤0.5	65±5	1.15	≤2	通用级
CM352L	35±1	≤0.5	45±5	1.15	≤2	通用级
CM282	28±1	≤0.5	35±5	1.10	≤5	绝缘级
CM252	25±1	≤0.5	50±5	1.10	≤20	辐射级
CM422	42±1	≤0.5	65±5	1.20	≤2	阻燃级
CM301	30±1	≤0.5	65±5	1.12	≤2	高填充级
CM352H	35±1	≤0.5	85±5	1.15	≤2	通用级
CM352M	35±1	≤0.5	55±5	1.15	≤2	通用级

3.6.2.2 国外品种与性能

(1) 美国杜邦陶氏弹性体公司 (DuPont Dow Elastomers L. L. C.) 商品名称为 Tyrin 的氯化聚乙烯橡胶 (表 3-130)。

表 3-130 Tyrin 氯化聚乙烯橡胶的性能

牌 号	氯含量 /%	结晶类型	门尼黏度 (ML 1+4, 121°C)	挥发分/%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
CPE CM0836	36	非结晶	94	0.2	1.16
CPE CM2348P	36	非结晶	90	0.2	1.17
CPE 3615P	36	非结晶	85	0.2	1.15
CPE CM0136	36	非结晶	80	0.5	1.16
CPE CM566	36	非结晶	80	0.5	1.16
CPE CM674	25	高结晶	120	0.2	1.16
CPE CM2136P	36	非结晶	80	0.2	1.16
CPE CM0730	30	—	60	0.5	1.13
CPE 4211P	42	非结晶	42	0.2	1.22
CPE 3611P	36	非结晶	30	0.2	1.16

(2) 美国龙尼洛伊尔化学公司 (Uniroyal Chemical Co., Inc.) 商品名称为 Paraclor 的氯化聚乙烯橡胶 (表 1-131)。

表 3-131 Paraclor 氯化聚乙烯橡胶的性能

牌号	氯含量 质量/%	结晶度 质量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 140°C)	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	形 状	备 注
125	25	25		1.14	松散粉末	用在热塑性电线电缆胶料, 高未硫化胶强度
130	30	少或无	50	1.10	松散粉末	改进低温性能, 用于电线电缆
200	35	少或无	68	1.16	松散粉末	广泛用于电线电缆管、注压、胶片、海绵、耐热、耐油和耐化学及力学性能最佳平衡
203	38	10	37	1.18		用于电线电缆机械制品, 常与其他 CM 级掺混

续表

牌号	氯含量 质量/%	结晶度 质量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 140°C)	密度 /g·cm ⁻³	形 状	备 注
213	37	少或无	37	1.16	松散粉末	压出、模制和压延制品, 溶液涂料, 做可柔曲薄膜, 能与其他 CM 掺混
215	37		64	1.17		与 200 相似易流动, 常与其他 CM 掺混, 用于电线电缆、管、机械制品
441	40		64	1.20		最耐油和耐燃、能与 SBR、NBR、EPDM 并用, 改进耐油和耐燃性

(3) 美国 DSM 共聚物公司 (DSM Copolymer, Inc.) 商品名称为 Kalrinal 的氯化聚乙烯橡胶 (表 3-132)。

表 3-132 Kalrinal 氯化聚乙烯橡胶的性能

牌号	氯含量 质量/%	结晶度 质量/%	门尼黏度 (ML 1+4, 140°C)	表观密度 /g·L ⁻¹	形 状	备 注
2238	38	10	38	525	松散粉末	用于高硬度制品, 能与其他品级掺混, 从而降低黏度
3041	41	极低	56	610	松散粉末	电线电缆绝缘, 辐射胶管, 要求耐低油、燃料溶胀和延燃的型材
4037	37	极低	64	525	松散粉末	电线电缆绝缘, 辐射胶管, 液压管, 汽车应用的黑和浅色型材或玻璃窗和仪表盘的垫片
5035	35	极低	68	525	松散粉末	电线电缆绝缘, 型材, 辐射管, 液压管
5037	37	极低	76 ^①	525	松散粉末	与 4037 相仿, 仅黏度较高, 好的抗凹塌性

① 门尼黏度 (ML 1+4, 148°C)。

(4) 德国拜耳公司 (Bayer AG) 商品名称为 Bayer 的氯化聚乙烯橡胶 (表 3-133)。

表 3-133 Bayer 氯化聚乙烯橡胶的性能

牌 号	氯含量/%	结晶度/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
CM3610	36	微结晶	35	1.16
CM3630	36	微结晶	85	1.16
CM3632	36	微结晶	90	1.16
CM4230	42	微结晶	80	1.25
CM4231	42	高结晶	125	1.25
CM2552	25	中等结晶	140	1.10

(5) 日本昭和电工公司 (Showa Denko K. K.) 商品名称为 Elasen 的氯化聚乙烯橡胶 (表 3-134)。

表 3-134 Elasen 氯化聚乙烯橡胶的性能

牌 号	氯含量/%	结晶度/%	门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	密度/g·cm ⁻³
351A	35	非结晶	75	1.15
401A	40	非结晶	80	1.20
TR	28	非结晶	80	1.08
303B	30	10	—	1.13
303A	30	—	55	1.10
303C	30	>20	—	1.15
404B	40	—	54	1.23
403A	40	—	—	1.20

(6) 日本大阪曹达公司 (Osaka Soda Co., Ltd.) 商品名称为 Daisolac 的氯化聚乙烯橡胶 (表 3-135)。

表 3-135 Daisolac 氯化聚乙烯橡胶的性能

牌 号	氯含量/%	结晶度/%	密度/g·cm ⁻³
MR104	40	非结晶	1.22
P304	40	>10	1.14
U303	30	>10	1.13
G235	35	2~10	1.16
G245	45	—	1.28

3.6.3 氯化聚乙烯橡胶的应用

主要用于要求耐燃、耐候的电缆护套、耐化学药品的橡胶衬里、胶辊、输送带、胶管、屋顶防水卷材、橡胶砖、工业制品、磁性材料等。

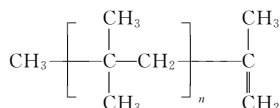
也用于塑料改性，以改进抗冲击性、阻燃性等，还可与其他橡胶并用改进耐候性、阻燃性等。

用作橡胶基体与不饱和单体接枝共聚。

3.7 其他特种合成橡胶

3.7.1 聚异丁烯橡胶

聚异丁烯是典型的饱和线型聚合物，其分子结构为：



聚异丁烯橡胶依据数均分子量的大小分为低分子量聚异丁烯橡胶和高分子量聚异丁烯橡胶。通常把数均分子量 $\bar{M}_n < 1000$ 的聚合物称低分子量聚异丁烯，把 $\bar{M}_n > 1000$ 的称中高分子量聚异丁烯。

聚异丁烯橡胶是一种异丁烯均聚物。聚异丁烯橡胶由于聚合物分子内无双键，为完全饱和橡胶，不能用通常的硫磺硫化，而需用特殊的过氧化物硫化交联。其具有很高的弹性，有极好的耐老化性和良好的气密性及电绝缘性；有很好的填充能力，可以混入大量填料，可以以任何比例与其他橡胶共混并用，以增加黏着性、柔性、耐老化性和电绝缘性。缺点是冷流现象严重。

基本特性为：聚合物分子内无双键，为完全饱和橡胶，不能用通常的硫磺硫化，而需用特殊的过氧化物硫化交联；弹性很高；有极好的耐老化性和良好的气密性、电绝缘性；冷流现象严重；有很好的填充能力，可以混入大量填料；可以任何比例与其他橡胶共混并用，以增加黏性、柔性、耐老化性和电绝缘性等。

性能参数见表 3-136 和表 3-137。

表 3-136 原料聚异丁烯性能

项 目	低分子量 聚异丁烯	高分子量 聚异丁烯
聚合形式	加成聚合	加成聚合
聚合方式	正离子	正离子
聚合体系	溶液、淤浆	溶液、淤浆
结构单元分子量	56.1	56.1
分子量(按 Standinger 法测定)	1000~25000	$7.5 \times 10^4 \sim 25 \times 10^4$
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.83~0.91	0.84~0.94
比热容/ $[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	1950	19480
玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$		-30~-75
折射率 n_D^{20}	1.5020~1.5060	1.5070~1.5080
介电常数(1kHz, 25 $^\circ\text{C}$)	2.2~2.25	2.3
介电强度(25 $^\circ\text{C}$)/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$	12~14	23
电阻率(20 $^\circ\text{C}$)/ $\Omega \cdot \text{cm}$		10^{15}

表 3-137 配合聚异丁烯性能

聚异丁烯	100	100	100
硫黄	—	5	5
二叔丁基过氧化物	—	—	5
炭黑	50	50	50
物理力学性能			
拉伸强度/ MPa	50	65.2	145.1
扯断伸长率/%	1350	1330	1130
500%定伸应力/ MPa	4.9	5.4	9.81
100%定伸应力/ MPa	12.7	15.7	59.8

聚异丁烯橡胶的品种与性能如下。

(1) 国内生产厂家及产品牌号 我国吉林化学工业股份有限公司研究院聚异丁烯橡胶性能指标如表 3-138。

表 3-138 吉林化学工业股份有限公司研究院聚异丁烯橡胶的性能

项 目	指 标	项 目	指 标
粘均分子量(M_v)	3000~20000	色相	<10
分子量分布(M_w/M_n)	3~4	挥发分/%	<2
密度(20 $^\circ\text{C}$)/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	898		

(2) 国外生产厂家及产品牌号

① 巴斯夫公司 (BASF AG), 商品名称为 Oppanol 的聚异丁烯橡胶 (表 3-139)。

表 3-139 Oppanol 聚异丁烯橡胶

牌 号	稳 定 剂	特性黏度/(dl/g)	牌 号	稳 定 剂	特性黏度/(dl/g)
B10	BHT	0.27~0.31	B150	BHT	4.16~4.79
B100	BHT	2.41~2.94	B200	BHT	5.51~6.61
B12	BHT	0.34~0.39	B246	BHT	>7.7
B12SF	NST	0.34~0.39	B30SF	NST	0.77~0.94
B120	BHT	2.95~3.61	B50	BHT	1.13~1.43
B15	BHT	0.46~0.52	B50SF	NST	1.13~1.43
B15SF	NST	0.46~0.52	B80	BHT	1.78~2.36

② 美国埃克森美孚化学公司 (Exxon Mobile Chemicals) 商品名称为 Vistanex LM 和 Vistanex MM 的聚异丁烯橡胶 (表 3-140 和表 141)。

表 3-140 Vistanex LM 聚异丁烯橡胶

牌 号	外 观	针入度(25℃)/mm	非挥发分/%
MS-LC	水白或淡黄色	19.9	97.0
MH-LC	水白或淡黄色	15.4	97.0
H-LC	水白或淡黄色	11.4	97.0
MS	水白或深琥珀色	19.9	97.0
MH	水白或深琥珀色	15.4	97.0

表 3-141 Vistanex MM 聚异丁烯橡胶

牌 号	粘均分子量 / $\times 10^8$	防老剂含量 (非污染)/%	灰分/%	挥发分/%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
L-80	0.90	0.05	0.3	0.3	0.92
L-100	1.25	0.05	0.3	0.3	0.92
L-120	1.66	0.05	0.3	0.3	0.92
L-140	2.11	0.05	0.3	0.3	0.92

低分子量聚异丁烯橡胶主要用于胶黏剂基料、增黏剂、表面保护层、填缝隙腻子、涂料、口香糖胶料、软化剂等；高分子量聚异丁烯橡胶主要用于橡胶制品、改性剂（与橡胶或树脂共混）、密封

材料、绝缘材料等。

3.7.2 聚醚橡胶

聚醚橡胶是由含环氧基的环醚化合物（环氧烷烃）经开环聚合而制得的烃聚醚弹性体。聚醚橡胶在结构上与二烯类或碳氢化合物系列聚合物不同，其主链呈醚型结构，无双键存在，它的侧链一般含有极性基团或不饱和键，或两者都有。

聚醚橡胶目前共有以下几种：氯醚橡胶，以 CO 表示；共聚氯醚橡胶，包括二元和三元共聚物，以 ECO 表示；不饱和型氯醚橡胶，共聚氯醚橡胶中含有不饱和键的，以 GCO 表示；环氧丙烷橡胶，以 PO 表示；不饱和型环氧丙烷橡胶，以 GPO 表示。

我国聚醚橡胶的品种牌号标志是在各橡胶的代号后缀以四位数字，以分别表示其主要特征。胶种代号前冠以 G 时，前两位数字表示该胶种含不饱和侧链单体的百分数（质量），无 G 时，则前两位数字表示含氯百分数（质量）；第三位数字表示聚合物化学组成中含有不同单体的数目；第四位数字为序号，用以表示同一胶种的差异，具体品种牌号标志含义见表 3-142。

表 3-142 聚醚橡胶品种牌号含义

聚醚橡胶牌号	橡胶牌号	数字含义		
		第 1,2 位	第 3 位	第 4 位
CO 3611	氯醚橡胶	含氯量 36%~38%	一种单体均聚	序号
ECO 2421	共聚氯醚橡胶	含氯量 24%~27%	两种单体共聚	序号
ECO 1131	三元共聚氯醚橡胶	含氯量 11%~15%	三种单体共聚	序号
GCO 0621	不饱和型氯醚橡胶	不饱和和链节含量 6%~10%	两种单体共聚	序号
GCO 0631	不饱和型氯醚橡胶	不饱和和链节含量 6%~10%	三种单体共聚	序号
PO	环氧丙烷橡胶		一种单体均聚	序号
GPO	不饱和型环氧丙烷橡胶	不饱和和链节含量 6%~10%	两种单体共聚	序号

3.7.2.1 氯醚橡胶

氯醚橡胶，代号为 CO。因主链不含双键，氯醚橡胶是一种饱

和脂肪族聚醚弹性体，具有饱和型橡胶的特点。而其侧基为强极性的氯甲基，含氯量约 38%，密度大，不易燃烧。因而具有耐油性、耐溶剂性、耐臭氧性、耐热性和耐气体透过性等，且有良好的黏合性。

氯醚橡胶为线形无定形高分子聚合物，其分子结构为：

$$\left(\overset{\textcircled{1}}{\text{CH}_2} - \overset{\textcircled{2}}{\text{CH}} - \text{O} - \right)_n$$

$$\quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad \textcircled{3}\text{CH}_2\text{Cl}\textcircled{4}$$

系饱和型的，主链上含氧形成醚型结构，侧基又含氯原子，因而具有多种特性。从结构上反映出以下特性：主链不含双键（饱和）—耐热性、耐老化性、耐臭氧性；主链含氧醚键—低温性、屈挠性、弹性、耐油性；侧链交联—耐老化稳定性；侧链含氯原子极性基—耐油性、耐燃性、耐气体透过性。

其基本性能为：耐油性、耐热性和耐臭氧性优异，是综合性能平衡较好的合成橡胶；气体透过性是橡胶中最低的；难燃性和黏着性好；不能用硫黄硫化，而用硫脲、胺类硫化体系交联；存在加工性和机械强度不好的问题。

性能参数见表 3-143 和表 3-144。

表 3-143 原料橡胶性能

门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	36~70	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-12
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.36~1.38		

表 3-144 配合橡胶性能

300%定伸应力/MPa	9.1~12.9	回弹性/%	15~17
拉伸强度/MPa	12.3~14.9	耐热老化(150°C×70h)	
扯断伸长率/%	400~620	伸长率变化率/%	-45~-53,
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	47~56.8	耐臭氧性	-14(二次硫化)
硬度(JIS A)	68~69	($100 \times 10^{-6}/40^\circ\text{C}$)	1000h 发生龟裂
压缩永久变形 (135°C×70h)/%	45~52, 22~25 (二次硫化胶)		

我国目前可生产 4 种牌号的氯醚橡胶，生产企业是武汉有机实业股份有限公司和河北沧州五金电镀厂，产品牌号及性能指标如表 3-145 所列。

表 3-145 氯醚橡胶产品牌号与性能

品种牌号	外观	灰分/%	水分/%	含氯量/%
P型氯醚一元橡胶	淡黄色或黄色弹性体	≤1.0	≤1.0	35~38
P型氯醚二元共聚橡胶	白色或淡黄色	≤2.0	≤1.0	22~28
P型氯醚三元共聚橡胶	淡黄色弹性体	≤2.0	≤1.0	14~18
H型氯醚二元共聚橡胶	淡黄色弹性体	≤6.0	≤1.0	22~28

日本瑞翁公司 (Nippon Zeon Co., Ltd) 商品名称为 Gechron 的氯醚橡胶 (表 3-146)。

表 3-146 Gechron 氯醚橡胶

牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³	牌 号	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	密度 /g·cm ⁻³
1000	70	1.36	T3100	70	1.30
3101	80	1.31	T3102	90	1.30
3103	85	1.29	T3105	75	1.28
3100	70	1.31	T3106	60	1.28
3105	75	1.29	H	40~80	1.36~1.40
3102	90	1.31	C	50~130	1.27~1.32
2000	96	1.27	C2000LL	55	1.28
1100	58	1.34	T	50~100	1.27~1.31
H1100	58	1.34	T3000	87	1.30
C2000	96	1.28	T3000L	72	1.30
C2000L	70	1.28	T3000LL	57	1.30

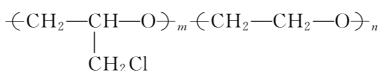
由于氯醚橡胶具有优异的耐油、耐溶剂、耐酸、耐碱、耐气候及耐臭氧性能,耐气体渗透性在所有胶种中最低,且减震性能和耐高温、低温性能突出,均聚胶可在 120℃ 下长期工作,耐低温性可达 -55℃。它还具有优良的黏合性和加工性能。因而氯醚橡胶主要用于制造氟里昂冷冻剂密封件、胶管;工程机械的各种油封件、变压器隔膜、消音减震材料、油罐衬里;油井采油设备密封件、油井高压活塞头零件、天然气高压阀门薄膜及气流计、燃油泵隔膜;汽车用密封件、胶管、软管、挡油罩、减震圈;化肥氢氮压缩机和铜液泵用密封件;各种电缆护套和高温电机引接线;均相离子交换电子仪表;航空耐油薄膜;纤维粘贴黏合剂及柔韧印刷电路板的柔韧性胶黏剂等。

3.7.2.2 共聚氯醚橡胶

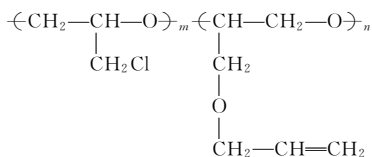
共聚氯醚橡胶是环氧氯丙烷与其他单体的共聚物。由于氯醚橡胶的低温性能和弹性不够好，胶料中使用增塑剂虽可改善其低温性能，但因其易于渗出而不能多量使用，通过与其他单体共聚，可以较好地改善性能不足。最早是与环氧丙烷等摩尔比的共聚物，其产品代号为 ECO，代表产品如 Hydrin 200 和 Herclor H。此为二元共聚物，与氯醚橡胶比较，具有许多优越的性能，突出的是它兼有耐油性和耐寒性。不饱和型氯醚橡胶，代号为 GCO，其代表商品如 Gechron 1100。这类共聚物不仅保持了原共聚氯醚橡胶的特点，又可用硫黄、过氧化物以及乙烯基硫脲等硫化剂进行硫化交联，且大大提高其硫化速度，一般可达 2~3 倍。硫化时不会沾污模具。同时还可与丁苯橡胶、丁腈橡胶等掺混并用。

不饱和型氯醚橡胶单用硫黄时，可明显降低胶料的耐热性能，若使用过氧化物硫化，可以改善氯醚橡胶对模具的锈蚀。而与环氧氯丙烷-环氧乙烷共聚的氯醚橡胶并用，可以改进热老化变软和在热油中老化变软的缺点。因而，又出现了环氧氯丙烷、烯丙基缩水甘油醚两共聚单体与环氧乙烷三元共聚的不饱和型氯醚橡胶，它除保持氯醚橡胶的耐油、耐老化、耐臭氧等性能外，还具有提高耐寒性、降低压缩变形、抑制老化变软的能力。其代表商品如 Hydrin 400。

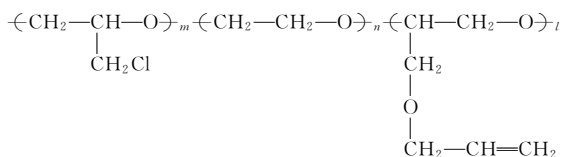
共聚氯醚橡胶的分子结构为：



不饱和型二元共聚物：



不饱和型三元共聚物：



基本特性为：二元共聚氯醚橡胶的耐热性、耐油性、耐候性等与氯醚橡胶同样好；大大改进了氯醚橡胶的低温性能和回弹性；共聚氯醚橡胶能在较宽的温度范围内保持胶料原有硬度，具有很好的减震性能，耐磨性也好，但其耐气体透过性和耐燃性变差；不饱和型氯醚橡胶能用硫黄硫化体系、过氧化物硫化。老化时胶料不变软，对模具污染腐蚀甚微，且可与二烯类橡胶并用互相改进性能，具有共硫化性；压缩变形低；加工性能和机械强度不好。

性能参数见表 3-147 和表 3-148。

表 3-147 原料橡胶（环氧氯丙烷与环氧乙烷共聚物）性能

门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	45~97	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	-42($m:n=3:7$) -33(1:1), -25(7:3) ^①
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.27~1.36		

① 括弧中 m, n 指共聚物中环氧氯丙烷和环氧乙烷的单元数比。

表 3-148 配合橡胶性能

300%定伸应力/MPa	62.7~80.3	回弹性/%	41~47
拉伸强度/MPa	116.4~144	耐热老化(150°C×72h)	-70~-71, -54
扯断伸长率/%	575~810	伸长率变化率/%	-63(二次硫化胶)
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	42.1~56.8	耐臭氧性 ($100 \times 10^{-8}/40^\circ\text{C}$)	1000h 发生龟裂
硬度(邵尔 A)	63~67		
压缩永久变形 (135°C×70h)/%	45~55, 22~25 (二次硫化胶)	体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	10^8

国内外共聚氯醚橡胶的主要品种与性能见表 3-149。

表 3-149 国内外生产共聚氯醚橡胶的主要品种与性能

商品牌号	含氯量 /%	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	生产厂家	备注
ECO 2421	24~27			武汉市有机化工厂	二元共聚物
1131	11~15			武汉市有机化工厂	三元共聚物
GCO 0621	6~10 ^①			武汉市有机化工厂	不饱和型二元共聚物
0631	6~10 ^①			武汉市有机化工厂	不饱和型三元共聚物
Hydrin 200		1.27	50~110	Goodrich Chemical Co.	不饱和型三元共聚物
400				Zeon Chemical	
Herclor C		1.27	55~130	Hercules Inc.	不饱和型二元共聚物
Gechron 1100		1.34	60	Zeon 株式会社	不饱和型二元共聚物
400		1.27	100	Zeon 株式会社	不饱和型二元共聚物
3100		1.31	75	Zeon 株式会社	不饱和型三元共聚物
エピクロマ-G		1.28	70	大阪曹达エピクロ ラバへ株式会社	二元共聚物
エピクロマ-G		1.35	50	大阪曹达エピクロ ラバへ株式会社	不饱和型二元共聚物

① 为不饱和链节含量。

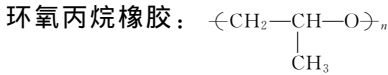
由于综合性能较好，用途较广。主要用于汽车、飞机各种机械的配件，如垫圈、密封圈、O形圈、隔膜等；也用于制造耐油胶管、燃料胶管、印刷胶辊、胶板、衬里以及充气制品等。

3.7.2.3 环氧丙烷橡胶

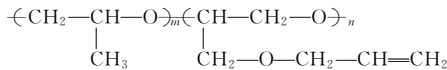
环氧丙烷橡胶系由环氧丙烷在络合引发剂作用下，经配位负离子聚合而得的高分子无定型弹性体，代号为 PO。首先由 Grüber 等人于 1963 年宣布。1964 年美国 General Tire & Rubber Co. 以商品名称 Dynagen XP-139 问世。为饱和型，需用有机过氧化物硫化。如与带有不饱和双键的单体共聚，即可得能以硫磺硫化的共聚物，通常用烯丙基缩水甘油醚，其使用比例为总单位的 10%，

这就是不饱和型环氧丙烷橡胶，代号为 GPO。美国 Hercules 公司的商品名称为 Parel（现为 Zeon Chemical 供应）。美国、日本两国都有生产。

环氧丙烷橡胶和不饱和型环氧丙烷橡胶的分子结构为



不饱和型环氧丙烷橡胶：



环氧丙烷橡胶是分子侧链为甲基的饱和脂肪烃聚醚，这种以醚链形成的主链，具有出色的低温屈挠性能，且不含双键，氧本身又具极性，因而弹性好，耐臭氧性、耐热性优异，耐油性优良。

不饱和型环氧丙烷橡胶仍保有环氧丙烷橡胶的特性，又因引入双键能以硫黄硫化。

基本特性为：有优良的回弹性，与天然橡胶相似；耐臭氧性能优异；耐寒性能优越，其脆性温度约为 -65°C ，在 $-65 \sim -100^{\circ}\text{C}$ 范围内呈现良好的动态性能；耐热性优良，可在 120°C 下经受较长时间而性能变化甚微；耐油性能接近丁腈橡胶，耐水、碱、稀酸，但不耐浓酸、四氯化碳，在非极性溶剂中溶胀，但干后不影响其强度；有高的撕裂强度，好的屈挠性能。

性能参数见表 3-150 和表 3-151。

表 3-150 原料橡胶性能

性 能	PO	GPO
门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	38~40	30~40
不饱和度/%	0	3

表 3-151 配合橡胶 (GPO) 性能

300%定伸应力/MPa	8.5	扯断伸长率/%	580
拉伸强度/MPa	18.4	硬度(邵尔 A)	62

注：配方为：GPO 100；硫黄 0.8；促进剂 TMTD 0.6；氧化锌 3；硬脂酸 1；防老化 NBC 1；中超耐磨炉黑 45。

目前国内外生产环氧丙烷橡胶的主要品种与性能见表 3-152。

表 3-152 国内外环氧丙烷橡胶主要品种与性能

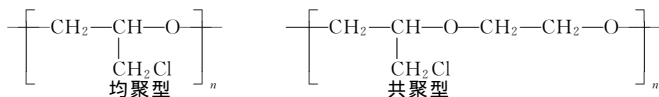
商品名称	门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	生产厂家	备注
Parel	50~70	美国 Zeon Chemical Hercules	可硫化的, 特别对要求高弹性、优异屈挠寿命、低温下可屈挠性的制品适用
PO	38~40	日本德山曹达公司	
GPO	30~40	日本德山曹达公司	
PO 0011	—	湖北武汉有机合成化工厂	
GPO 0621	—	湖北武汉有机合成化工厂	

由于环氧烷橡胶具有较好的缩合性能, 主要用于制造汽车、航空、机械、石油等工业中使用的动态配件, 如电动机坐垫减震器、隔震器、驱动耦合器等, 以及薄膜、海绵、冷却剂管子、燃油管等。尤其适于要求耐油和耐寒的制品。

3.7.3 氯醇橡胶

氯醇橡胶仅以环氧氯丙烷为单体开环聚合的称为均聚型弹性体, 常用 CHR 表示; 或以环氧氯丙烷和环氧乙烷(物质的量比为 1:1)共聚的称为共聚型弹性体, 常用 CHC 表示。这两种氯醇橡胶均属聚醚型橡胶。因其化学结构是以碳原子为主链并结合有乙醚基团, 因此它是一种饱和的强极性橡胶。氯醇橡胶除具有氯丁橡胶、丁腈橡胶、聚丙烯酸酯橡胶的特性外, 还具有良好的耐臭氧性、耐热性、耐寒性、耐油性、耐溶剂和气密性等。

国外均聚型氯醇橡胶的品种有: Hydrin 100、Gechron 1000 和 Ha-Kuro H; 共聚型的有 Hydrin 20、Geachron 2000 和 Ha-Kuro C。它们的化学结构式分别为:



均聚型和共聚型氯醇橡胶是带有氯甲基而没有双键的饱和聚醚型橡胶。因其含氯量较高, 在主链上又有氧原子, 所以密度比其他合成橡胶大, 并有良好的耐油性、耐热性、耐气候和臭氧老化性、不透气性。均聚型胶含氯量高达 38%, 因此耐燃性、粘接性和不

透气性比共聚型胶要好（均聚型胶为 3.9×10^{-9} ，共聚型胶为 2.1×10^{-9} ）；共聚型胶含氯量较少，故耐燃性较差，相对密度较小，分子量较大，二次转移点低，但低温性能（在 -45°C 仍可使用）和弹性则比均聚型胶好。均聚型和共聚型氯醇橡胶的一般性质见表 3-153。

表 3-153 氯醇橡胶的一般性质

项 目	均聚型	共聚型	项 目	均聚型	共聚型
氯醇质量/%	100	68	门尼黏度	50~70	80~120
氯含量/%	38	26	(ML 1+4, 100°C)		
氧含量/%	17	23	分子量	500000	2800000
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.36	1.25	硫酸盐灰分/%	0.2	0.02~0.04
颜色 ^①	琥珀色	白色	加工性	优	良
嗅味	愉快香味	愉快香味			

① 颜色受防老剂影响

国产氯醇橡胶的技术指标见表 3-154。

表 3-154 国产氯醇橡胶的技术指标

项 目	均聚型	共聚型	项 目	均聚型	共聚型
氯含量/%	37~38	24~27	加工性能	低温良好	良好
环氧氯丙烷含量/%	—	63~71	灰分/%	3.5	3.8
门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	60~70	85~125	水发/%	0.8	0.7
平均分子量/ 10^4	59.6	63~131	苯不溶物/%	10~20	—
外观	黄色	白色			

国产氯醇橡胶的物理力学性能见表 3-155。

表 3-155 国产氯醇橡胶物理力学性能

项 目	均聚型	共聚型	项 目	均聚型	共聚型
拉伸强度/MPa	16.3	15.0	硬度(邵尔 A)	82	84
伸长率/%	376	375	脆性温度/ $^{\circ}\text{C}$	-22	-38
永久变形/%	17.3	13			

注：鉴定配方（共聚型和均聚型通用）为氯醇橡胶 100，促进剂 NA-22 1.5，硬脂酸锌 1，防老剂 NBC 2，四氧化三铅 5，高耐磨炭黑 50。

硫化条件：共聚型 $151^{\circ}\text{C} \times 50\text{min}$ ；均聚型 $155^{\circ}\text{C} \times 45\text{min}$ 。

用氯醇橡胶制作的橡胶件可应用于汽车、飞机及仪器、仪表上，主要是代替丙烯酸酯橡胶使用。

(1) 均聚型氯醇橡胶的应用

① 特殊用途 均聚型氯醇橡胶的耐气透性、耐燃性、耐臭氧性均比共聚型的好，经常用于制造耐弗利昂冷冻剂的冷冻胶管、消音防震材料；也可用于制造使用温度不甚低的油压密封、水压密封；不宜使用丁基橡胶的制品也可用它代替，如气体流量计、燃料泵用的薄膜或隔膜以及罐衬里等；还可用于制造在高压气体中使用的活塞顶盖、垫圈衬垫。这些制品在使用中很少吸收气体，既不膨胀，也不变形。

② 粘接材料 均聚型氯醇橡胶具有自黏性和良好的溶解性、相容性，是一种很好的粘接材料。它不溶于一般溶剂，而溶于环己酮、吡啶、氯苯、硝基苯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺等。为了提高溶解效果、减小毒性、降低成本，可采取上述溶剂与一般溶剂并用，如二甲基甲酰胺与乙酸乙酯并用（1：1）；环己酮与丙酮并用（3：1）；环己酮与乙酸乙酯并用（3：1）等。常用的硫化体系以促进 NA-22 最好。这类橡胶还可用于热溶性的变性剂、橡胶与金属的粘接、黏性带、压敏胶黏剂、结构胶黏剂。

(2) 共聚型氯醇橡胶的应用

① 汽车零件 共聚型氯醇橡胶可用于轴密封。阀杆密封制品，制动器，散热器，动力导向齿轮等操作油系统用胶管，燃料配管，暖气管等。由于它具有低温柔软性，还可用于阀底座上的模片（对工作时所排出气体的脆化作用有抵抗力，甚至不加增塑剂也可在 $-40\sim 135^{\circ}\text{C}$ 范围内使用）、悬挂密封、球节密封。

② 工业制品 共聚型氯醇橡胶具有天然橡胶的高弹性，故可制作印刷胶辊、胶板等，耐油制品如变压器用的垫圈，耐燃制品如电缆夹套；还可用于制作农业机械防尘罩和密封及在寒冷地区使用的燃料油折叠油包。用共聚型氯醇橡胶制作的气体流量计膜片在 $-34.5\sim -65.5^{\circ}\text{C}$ 仍可保持柔软性。

3.7.4 乙烯-乙酸乙烯酯橡胶

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，亦称为乙烯-乙酸乙烯酯弹性体，系

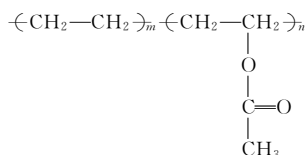
由乙烯和乙酸乙烯酯共聚而成，简称为 EVA 或 VAE，也有称 E/VA 或 EVA_c。因共聚物分子链中含有足够的起物理交联作用的聚乙烯结晶，而具有热塑性，有的学者将其归于热塑性弹性体一类中。也有学者将其作为乙烯为基础的共聚物，而与乙丙橡胶归为一类。

作为热塑性弹性体的乙烯-乙酸乙烯酯，简称 EVA；而作为橡胶型的乙烯-乙酸乙烯酯，简称 EVM；这是根据 ASTM、ISO 的规定，因为乙烯-乙酸乙烯酯橡胶的主链是亚甲基，故以 EVM 取代。两者结构参数的差别如表 3-156。

表 3-156 EVM 与 EVA 结构参数对比

参 数	中压溶液法(EVM)	高压本体法(EVA)	参 数	中压溶液法(EVM)	高压本体法(EVA)
可能的 VA 范围/%	30~100	0~45	门尼黏度	20~35	<10
代表的 VA 范围/%	40~80	5~30	(ML 1+4, 100℃)		
分子量	中~高	很低~中	支化	较高	低
			结晶度	低~无定形	中~高

乙烯-乙酸乙烯酯橡胶的分子的结构为：



其中， m 、 n 的数字随生产方法不同而各不相同。乙酸乙烯酯含量 50%~70%，对于结晶度、玻璃化温度 T_g 和耐油性是最佳的选择。

基本特性为：具有良好的柔软性、弹性、低温性能、耐屈挠性和抗冲击性等；耐热老化性优良，可在 170~180℃ 下连续使用；耐气候性、耐臭氧性、耐水蒸气性好；永久变形大，耐油、耐溶剂性差。性能参数见表 3-157 和表 3-158。

表 3-157 原料橡胶性能

门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	12~20
耐热性	与丙烯酸酯橡胶相似

表 3-158 配合橡胶性能

拉伸强度/MPa	24.5	耐热性	
扯断伸长率/%	200~600	120℃连续	一年间没变化
硬度(IRHD)	60~85	140~150℃使用	一年间没变化
压缩永久变形(100~180℃)/%	与硅橡胶相似	耐寒性(BS2782方法150B)/℃	-40

(1) 国内品种与性能

① 上海化工研究院的 EVA 橡胶 (表 3-159)。

表 3-159 上海化工研究院乙烯-乙酸乙烯酯橡胶的主要性能

项 目	EVA14/5	EVA30/30	EVA28/150
熔体流动速率/g·(10min) ⁻¹	5	30	150
乙酸乙烯酯(VA)含量/%	14	30	28
密度/g·cm ⁻³	0.935	0.953	0.950
拉伸强度/MPa	9.81~12.8	4.3	2.9
扯断伸长率/%	650~700	800	500
硬度(邵尔 A)	93	70	71
维卡软化点/℃	100~105	90~94	89~93

② 西北橡胶塑料研究设计院 EVA 橡胶 (表 3-160 和表 3-161)。

表 3-160 EVA 的组成和性能

EVA 型号	VA 含量/%	密度/g·cm ⁻³	门尼黏度(ML 1+4,100℃)
Levapren 400HV	40	0.98	20
Levapren 500HV	50	1.00	27
Levapren 600HV	60	1.04	27
Levapren 700HV	70	1.08	27
Levapren 800HV	80	1.11	28
Levapren KA8784	70	1.08	70

表 3-161 硫化橡胶的基本性能

指 标	VA 在共聚物中的含量/%				
	40	50	60	70	80
拉伸强度/MPa	16.6	20.4	19.4	19.5	18.2
扯断伸长率/%	180	210	170	190	210
硬度(邵尔 A)					
23℃时	73	69	73	74	80
70℃时	57	60	61	60	63
回弹率/%	42	36	29	14	35

表 3-162 国外生产的乙烯-乙酸乙烯酯的主要品种与性能

商品名称	VA 含量 /%	密度 /g · cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃) /g · (10min) ⁻¹	熔体流 动速率 /g · (10min) ⁻¹	生产厂家	备 注
Levapren 400	40	0.98	16	2~5	Bayer AG(德)	电缆和其他技术橡胶制品, 优异的耐热、臭氧、气候、中度耐油
Levapren 450	45	0.98	22~30		Mobay Corp. (美) Mobay Corp. (美)	电缆和其他技术橡胶制品, 优异的耐热、臭氧、气候、中度耐油
Levapren 450HV	45				Bayer AG(德)	
Levapren 452	45				Bayer AG(德)	
Levapren 456	45				Bayer AG(德)	
Levapren 500	50	0.99	20~28		Mobay Corp. (美)	电缆和其他技术橡胶制品, 优异的耐热、臭氧、气候、中度耐油
Levapren 500HV	50				Bayer AG(德)	
Levapren 700HV	70				Bayer AG(德)	
Levapren KA8338	70	1.06	18~30		Mobay Corp. (美)	电缆及其他技术橡胶制品, 优异的耐热、臭氧、气候, 耐油好, 有限的低温性能
Elvax resin					Dupont(美)	热熔性胶黏剂, 密封垫, 涂料, 注模
Vynathene Ey904		0.98	20~25		U. S. Industries 化学公司(美)	过氧化物可硫化, 高耐热, 低压缩变形, 耐臭氧、气候、耐油, 适于胶管、电线电缆、柔曲泡沫等
Vynathene Ey907		1.02	20		U. S. Industries 化学公司(美)	耐油级, 用于汽车引燃电线, 冷却剂和燃料胶管, 密封圈等, 耐热、变形与 Ey904 相似

商品名称	VA含量 /%	密度 /g·cm ⁻³	门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	熔体流 动速率 /g·(10min) ⁻¹	生产厂家	备注
Evaflex 150	33	0.97		30	三井ソクミカル 公司(日)	
210	28	0.96		400	三井ソクミカル 公司(日)	
220	28	0.95		150	三井ソクミカル 公司(日)	
250	28	0.95		15	三井ソクミカル 公司(日)	
260	28	0.95		6	三井ソクミカル 公司(日)	
310	25	0.95		400	三井ソクミカル 公司(日)	
360	25	0.95		2	三井ソクミカル 公司(日)	
410	19	0.94		400	三井ソクミカル 公司(日)	
420	19	0.94		150	三井ソクミカル 公司(日)	
450	19	0.94		15	三井ソクミカル 公司(日)	
460	19	0.94		25	三井ソクミカル 公司(日)	
550	14	0.93		15	三井ソクミカル 公司(日)	
560	14	0.93		35	三井ソクミカル 公司(日)	

(2) 国外品种与性能 (表 3-162)。

乙烯-乙酸乙烯橡胶主要用于制作板材、汽车零件、软管、电线电缆的包覆材料、鞋底、垫圈、填缝材料、热熔性胶黏剂、涂料以及食品包装薄膜等。

第 4 章 热塑性弹性体

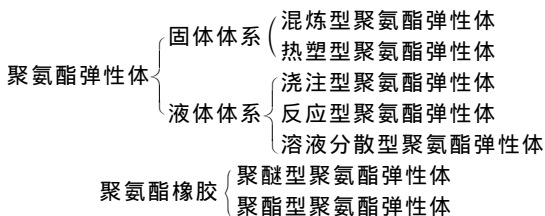
4.1 聚氨酯弹性体

4.1.1 概述

聚氨酯弹性体为聚合物主链上含有较多的氨基甲酸酯基团 $\left(\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{O} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ 的系列弹性体材料，实为聚氨基甲酸酯橡胶，简称为聚

氨酯橡胶或氨酯橡胶 (Urethane rubber) 或聚氨酯弹性体 (Polyurethane elastomer)，简称 PU 或 PUE。聚合物链除含有氨基甲酸酯基团外，还含有酯基、醚基、脲基、芳基和脂肪链等。通常是由低聚物多元醇、多异氰酸酯和扩链剂反应而成。聚氨酯弹性体随使用原料和配比、反应方式和条件等的不同，形成不同的结构和品种类型。

聚氨酯弹性体传统的分类是按加工方法来划分的，分为浇注型聚氨酯弹性体、混炼型聚氨酯弹性体和热塑型聚氨酯弹性体。由于使用的原料、合成和加工方法以及应用目的等不同，又出现了反应注射型聚氨酯弹性体 (RIMPU) 和溶液分散型聚氨酯弹性体。按形成的形态则分为固体体系和液体体系。也有按原料化学组成来分的，低聚物多元醇一般有聚酯类或聚醚类之别，因而有聚醚类聚氨酯弹性体和聚酯类聚氨酯弹性体。现将分类简列于下：



热塑型聚氨酯弹性体以浇注型为多，热塑型次之，混炼型最少。因兼有浇注型和热塑型加工的特点，反应注射型聚氨酯弹性体将会发展。

(1) 混炼型聚氨酯弹性体 混炼型聚氨酯弹性体可用一般的橡胶设备进行加工。混炼型聚氨酯弹性体从它的组成和结构情况来看，又可分为聚酯和聚醚饱和型及聚酯聚醚不饱和型两类。其中饱和型的可用异氰酸酯进行交联，而不饱和型的可用过氧化物或硫磺交联。混炼型聚氨酯弹性体的类型、特点见表 4-1。

表 4-1 混炼型聚氨酯弹性体的类型和特点

类 型	主要原 材料	特 点
聚酯饱和型	己二酸和乙二醇或丙二醇缩聚合而得，以 TDI 为交联剂	浅褐色块状透明体。在结晶发硬后为白色硬块。在 50~60℃ 加温软化后又恢复为透明体。威氏可塑度 0.1~0.6，游离—NCO 基不大于 0.2%，耐磨、耐油、耐臭氧、耐氧性能较佳，拉伸强度 30MPa，伸长率 560%，硬度(邵尔 A)60~80，脆性温度-55℃ 左右
聚酯不饱和型	己二酸和乙二醇或丙二醇及 α -烯丙基甘油醚聚合而得，以 DCP(过氧化二异丙苯)或硫磺为交联剂	浅褐色块状透明体。在结晶发硬后为白色硬块。在 50~60℃ 加温软化后又恢复为透明体。威氏可塑度 0.1~0.6，游离—NCO 基不大于 0.2%，耐磨、耐油、耐臭氧、耐氧性能较佳，拉伸强度 30MPa，伸长率 560%，硬度(邵尔 A)60~80，脆性温度-55℃ 左右
聚醚不饱和型	由 3mol 的 2,4-TDI、2mol 的聚四氢呋喃和 1mol 的 α -烯丙基甘油醚聚合而得	耐寒性好，脆性温度-65℃，可在-55℃ 下使用，拉伸强度 20~25MPa，伸长率 400%~500%，耐水解性较聚酯型好

(2) 浇注型聚氨酯弹性体 浇注型聚氨酯弹性体具有一般液体橡胶的优点，不需要炼胶设备，成型方便，但需要有专用的加工设备和技術。这类弹性体的主要类型及特点如表 4-2。

(3) 热塑型聚氨酯弹性体 热塑型聚氨酯弹性体基本属线型聚合物。仅在合成过程中形成大量的交联键，故呈热塑型，可在加压条件下加工成型而不需要硫化，也可以在 90℃ 以下的温度中保持

表 4-2 浇注型聚氨酯弹性体的类型和特点

类 型	主要原材料	特 点
聚酯型	己二酸、二乙二醇、2,4-TDT,以 MOCA(3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺)为链增长剂	有突出的耐磨性及抗撕裂性、耐油、耐氧和臭氧等性能。脆性温度 -35°C ,生胶贮存性能差
聚醚型	四氢呋喃、环氧丙烷、乙二醇、三氟化硼-乙醚	硬度范围宽(邵尔 A 10~100),在 100°C 空气下性能减损很少,在 120°C 可以间断使用。脆性温度 -70°C 左右,耐水性能优于聚酯型
内酯型	以聚内酯为基础,链端为异氰酸酯的液态聚氨酯弹性预聚体	拉伸强度高,良好的水解稳定性,耐磨及抗湿性能好,抗溶剂性能也较突出
蓖麻油型	由 12 碳羟基油酸的衍生物制得	价廉易加工,收缩小,耐热和电性能好,不吸湿

弹性。热塑型的聚氨酯还可分为两类：一类是真正热塑型的，仅仅带有羟端基的线型高分子；另一类则是热塑/热固型的，反应后分子中留有过的异氰酸酯基团，所以可以循环使用多次，直到全部交联。热塑型聚氨酯弹性体的特点如表 4-3。

表 4-3 热塑型聚氨酯弹性体的特点

主要原材料	特 点
己二酸、1,4-丁二醇缩聚为带羟基端基的聚酯。聚酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇混合反应生成线型聚合物	能在塑料加工设备上加工,且可反复回用,物理力学性能很好;拉伸强度 30~40MPa,伸长率 500%~700%,邵尔硬度 A75~96,永久变形为 30%~40%。在 80°C 以下可长期使用,有良好的气密性
由端基为羟基的聚酯 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和二元醇反应而得	粒状弹性体树脂,可借注压、挤压、压延、吹塑、真空、传递法加工,贮存和加工时必须干燥,否则易水解影响性能

4.1.2 聚氨酯弹性体的特点

聚氨酯弹性体虽因原料、制法的不同，它们的性能有一定的差异，但由于有相同的结构。因而也有着一系列共同的性质。聚氨酯弹性体的弹性模量介于橡胶与塑料之间，最大的特点在于，既有高硬度，又有高弹性，这种性能是其他橡胶与塑料所没有的。另外耐磨耗性非常优秀也是它的优点之一。因此，聚氨酯弹性体的用途并

不限于橡胶方面，而可以制成各种高分子材料的产品。

聚氨酯弹性体分聚酯与聚醚两类，从物理性能进行比较，可以看到一般低硬度弹性体以聚酯型的性能较好，而聚醚型较差。高硬度的弹性体制品则以聚醚型为优。另外聚酯的耐油性、耐热性及与金属的粘接性都较好，而耐水解性、耐寒性及抗菌性等性能则以聚醚型为好。

以二元胺硫化的聚醚类聚氨酯弹性体，分子间氢键所形成的二级交联键对机械强度有相当大的影响。随着温度升高此时氢键力渐为减低，物理性能降低，然而即使此时亦完全能够比得上普通橡胶的强度。一般聚氨酯弹性体连续长期使用的温度为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，短时间可到 120°C 左右。耐低温性能较好，聚酯型的聚氨酯弹性体脆性温度为 -40°C ，而聚醚型胶达 $-80\sim -70^{\circ}\text{C}$ ，但是在低温下较易变硬。

聚氨酯弹性体的耐油和耐溶剂性一般都是好的，特别对于润滑油和燃料油具有良好的抗溶胀性。常温下对大多数溶剂的抗耐性均优于丁腈胶，但随着温度的升高，即使在没有明显膨胀的情况下，其性能也迅速下降。聚氨酯弹性体在芳族溶剂或极性溶剂中会发生溶胀，聚四氢呋喃醚型聚氨酯浇注胶的耐油与耐溶剂性能见表 4-4。

表 4-4 聚氨酯弹性体的耐油与耐溶剂性能（聚四氢呋喃醚型浇注胶）

油与溶剂	温度×时间	体积膨胀/%	油与溶剂	温度×时间	体积膨胀/%
ASTM 1 号油	$100^{\circ}\text{C}\times 70\text{h}$	1	醋酸乙氧基乙醇酯	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	74
ASTM 2 号油	$100^{\circ}\text{C}\times 70\text{h}$	16	棉子油	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	4
甲苯	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	94	戊醇	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	6
邻苯二甲酸二辛酯	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	22	二甲基甲酰胺	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	溶解
蓖麻子油	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	9	三氯乙烯	$50^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	209
乙二醇	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	5	全氯乙烯	$50^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	63
磷酸三辛酯	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	60	甲乙酮	$50^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	115
醋酸戊酯	$70^{\circ}\text{C}\times 1$ 周	130			

聚氨酯弹性体由于存在着耐水解性能差的缺点，在应用方面受到某些限制，聚酯型聚氨酯弹性体比聚醚弹性体耐水解性能要差，

后者的耐水解性大约为前者的 5~10 倍。因为聚醚型聚氨酯键中最易水解的链段为氨基甲酸酯比聚酯型聚氨酯易水解的羧酸酯键要牢固得多，另外醚键是很耐水解的。

水对聚氨酯弹性体的作用有两种。一种是由所吸之水产生增塑作用。即所吸入的水与聚氨酯聚合物中的极性基形成氢键，使聚合物本身分子间的氢键削弱，物理性能从而降低，但此吸水过程是可逆的，干燥后物理性能又复归当初。聚酯型的这种吸水率要比聚醚型低些，在饱和吸水状态下拉伸强度的降低率聚酯型为 10%，聚醚型高达 20%。

另一种作用是所吸之水使聚氨酯橡胶水解，此为不可逆过程。由聚氨酯弹性体在 100℃ 的水中浸泡时的失重率结果可知，聚醚型浸 8 星期后失重在 2% 以下，而聚酯型浸 4 星期后失重 60%，8 星期后完全分解，而可回收己二酸。

通过各种实验可以推断出，聚氨酯弹性体中各种基团的耐水解性能依下列顺序递降：醚>>氨基甲酸酯>脲、缩二脲>>酯。

聚醚型与聚酯型聚氨酯弹性体耐水解性能的比较见图 4-1。

聚氨酯弹性体经长时间的日光照射会变色发暗，物理性能逐渐降低，添加少量防老剂与紫外线吸收剂可以提高耐气候性能。而添加少量着色剂或炭黑则能显著提高耐气候性能。

图 4-1 由伸长率的变化来比较
聚氨酯的耐水解性能

聚氨酯弹性体结构中没有不
饱和键，故其耐臭氧性能极佳。

将试片置于浓度为百万分之三的臭氧中，在拉伸 20% 的状态下经 500h 后未发现任何异状。

聚酯型聚氨酯弹性体防霉菌性极差，由它制成的电缆护套在有一定湿度的仓库中就能被霉菌所降解而不能使用，因而在配方中必须添加适量的杀菌剂，而聚醚型的抗菌性则很好。

聚氨酯弹性体在电器方面作为绝缘材料使用较普遍，聚氨酯硫

化胶的介电性能相当于天然胶，聚四氢呋喃醚型聚氨酯浇注胶可以在 100℃ 以下的温度使用到 100 千周左右的频率，其电气性能见表 4-5。

表 4-5 聚四氢呋喃醚型聚氨酯浇注胶的硬度和电气性能

项 目	1		2		3	
	90A		95A		75D	
	0.1kHz	100kHz	0.1kHz	100kHz	0.1kHz	100kHz
硬度(邵尔 A)						
功率因数/%						
24℃	4.70	5.92	7.25	4.35	5.80	2.60
70℃	9.45	4.15	6.65	4.75	7.10	3.05
100℃	12.60	3.90	8.75	4.00	8.65	3.35
介电常数						
24℃	9.37	7.62	11.65	9.74	9.68	8.40
70℃	11.06	9.78	9.25	7.58	7.68	6.40
100℃	11.48	9.87	12.19	9.98	10.50	8.28
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$						
24℃	4.8×10^{11}		3.7×10^{12}		2.0×10^{14}	
70℃	3.8×10^{10}		2.0×10^{11}		3.2×10^{12}	
100℃	2.3×10^{10}		1.1×10^{11}		1.2×10^{12}	

聚氨酯弹性体拉伸强度较高：一般可达 28~42MPa。但不同类型的聚氨酯弹性体略有差别，混炼型最低为 28MPa，浇注型最高达 42MPa，热塑弹性体居中，为 35MPa。

伸长率一般可达 400%~600%，最大为 1000%。

聚氨酯弹性比较高，但是它的滞后损失比较大，因此生热也高。这就是聚氨酯弹性体制品在多次弯曲或高速滚动负荷条件下经常损坏的原因。

聚氨酯弹性体制品的硬度范围较其他橡胶都宽广，最低为邵尔硬度 10，其中大多数制品具有 45~95 的硬度。硬度高于 70 时，拉伸强度和定伸强度都高于天然胶；在 80~90 时，拉伸强度、定伸强度和撕裂强度却相当高。

聚氨酯硫化胶具有非常高的撕裂强度，最高可达 62kN/m。但随着试验温度的升高，撕裂强度迅速下降，比丁苯橡胶下降速度要快

得多。在 100~110℃ 温度下，聚氨酯弹性体的撕裂强度与丁苯胶相当，温度再升高，撕裂强度就更低。

聚氨酯弹性体的耐磨性均比一般橡胶好得多，聚氨酯硫化胶的耐磨性比天然胶高 9 倍，比丁苯胶高 1~3 倍，在磨耗剧烈的使用条件下，用聚氨酯制橡胶零件的耐磨性要比用其他橡胶制的零件高 10 倍以上。但必须注意的是耐磨性在实际条件下还受生热、温度、热老化及臭氧作用等因素的影响。

但由于聚氨酯弹性体滞后生热量大，如用于飞机、汽车轮胎等高速行驶并承受反复压缩变形的条件下，热量散发较慢，易积蓄热量，而其耐热温度仅 80~100℃，因此其制品易损坏，只宜制作低速运转及薄制品。

4.1.2.1 聚酯型聚氨酯弹性体的特点

聚酯类聚氨酯弹性体是聚酯多元醇与二异氰酸酯加成反应而得的共聚物，代号为 AU。聚酯多元醇多是脂肪族二元醇的己二酸酯，如乙二醇等。也有壬二酸、癸二酸的聚酯。二异氰酸酯则有甲苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯等。

聚酯类聚氨酯弹性体有液体状供浇注用的浇注型、固体状的混炼型和热塑型。无论浇注型还是混炼型聚氨酯弹性体，均需经扩链反应，扩链剂主要是二元醇类和二元胺类或多元醇类和烯丙基醚二元醇类，后者可形成交联。

聚酯类聚氨酯弹性体的分子结构为： $-(O-R'-OCO-NH-R-NH-CO)-_n$ ，R 为芳烃或脂肪烃；R' 为聚酯。

聚酯类聚氨酯弹性体具有以下特点。

- ① 机械强度高，能得到广泛性能范围的制品。
- ② 耐热老化性、耐臭氧性、耐化学药品性好。
- ③ 与聚醚类聚氨酯弹性体比较，机械强度高。
- ④ 与聚醚类聚氨酯弹性体比较，耐寒性差。
- ⑤ 其他性能几乎与聚醚类聚氨酯弹性体相同。

浇注型聚氨酯弹性体预聚物性能见表 4-6，交联弹性体性能见表 4-7。

混炼型聚氨酯弹性体交联弹性体的性能见表 4-8。

表 4-6 预聚物的性能

化学组成	聚(乙烯己二酸酯)	黏度(75℃)/Pa·s 分子量	0.5~0.7 约 2000
	乙二醇 聚(乙烯丁二醇己二酸酯)乙二醇等		

表 4-7 浇注型交联弹性体的性能

交联剂/份	0.6~12	撕裂强度/kN·m ⁻¹	58~127.4
密度/g·cm ⁻³	1.26	硬度(邵尔 A)	65~95
300%定伸应力/MPa	4.9~24.5	永久伸长率(DIN)/%	5~40
拉伸强度/MPa	29.4	回弹性(DIN)/%	42~56
扯断伸长率/%	450~600		

表 4-8 混炼型交联弹性体的性能

项 目	二氧化碳/份		项 目	二氧化碳/份	
	0	50		0	50
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	21	52	硬度(邵尔 A)	74~99	99
拉伸强度/MPa	4.9~13.2	14.2	硬度(邵尔 D)	51~75	75
扯断伸长率/%	330~480	310	回弹性/%	35~43	33
撕裂强度/kN·m ⁻¹	49~132	142			

聚酯型聚氨酯弹性体由于性能优异而广泛应用于汽车工业、机械工业、电气和仪表工业、皮革和制鞋工业、建筑业、医疗和体育用品等领域。制造各种部件、鞋底和后跟、实心轮胎、输送带、输送管道、筛板和滤网、轴衬和轴套、泵和叶轮包覆层、胶辊、垫圈、油封、运动鞋、野外电缆护套以及海绵泡沫制品等。

4.1.2.2 聚醚型聚氨酯弹性体的特点

聚氨酯弹性体除聚酯类、聚醚类外，还有聚丁二烯多元醇和聚碳酸酯二醇。

聚醚类聚氨酯弹性体是聚醚多元醇如聚氧化丙烯醚二醇、聚氧化四亚甲基醚二醇 (PTMG) 等二官能性聚醚与二异氰酸酯加成反应而得的共聚物，简称为 EU。聚醚多元醇还有如聚四氢呋喃醚二醇、共聚醚二醇等。

聚醚类聚氨酯弹性体也有液体状供浇注成型用的浇注型和固体状的混炼型及热塑型。同样，无论浇注型还是混炼型聚氨酯弹性体

均须经扩链反应。扩链剂有直链型和交联型两类，多以前者为主。直链型主要是脂肪族或芳香族二元醇和芳香族二元胺。交联型有多元醇和多元醇烯丙基醚两种，可以在反应时形成交联。

聚醚类聚氨酯弹性体的分子结构为： $\left(\text{O}-\text{R}'-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO} \right)_n$ ，R 为芳烃或脂肪烃，R' 为聚醚。

聚醚类聚氨酯弹性体特点如下。

- ① 可以得到从软质到硬质的范围广阔的橡胶制品。
- ② 力学性能特别是拉伸强度、耐磨性好。
- ③ 耐热老化性、耐臭氧性、耐化学药品性良好。
- ④ 耐热水性差。
- ⑤ 与聚酯型聚氨酯橡胶比较，耐寒性和橡胶弹性优越，机械强度差。

聚酯型与聚醚型聚氨酯弹性体的性能比较见表 4-9。

表 4-9 聚酯型与聚醚型聚氨酯弹性体性能比较

性 能	聚酯型	聚醚型	性 能	聚酯型	聚醚型
耐辐射性	高	低	水解稳定性	次	好
耐磨性	高	低	耐热性	高	低
耐霉菌性	低	高	耐溶胀性	高	低
载荷能力	高	低	耐氧、臭氧性	高	低
压缩永久变形	小	大	耐紫外线性	高	低
低温柔顺性	次	好			

聚醚类聚氨酯弹性体预聚物性能见表 4-10，交联橡胶性能见表 4-11。

表 4-10 预聚物（聚四亚甲醚二醇）性能

化学组成 黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	异氰酸酯末端聚氧化四亚甲基醚二醇 14~45
--	---------------------------

表 4-11 交联橡胶（预聚物聚四亚基醚二醇）性能

交联剂/份	8~30	硬度 邵尔 A	80~97
300%定伸应力/ MPa	8.8~29.4	邵尔 D	43~55
拉伸强度/ MPa	29.4~53.9	压缩永久变形($70^\circ\text{C} \times 22\text{h}$)/%	9
扯断伸长率/%	400~550	回弹性/%	40~56
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	44.1~93.1		

表 4-12 烟台华大化工公司聚酯型聚氨酯弹性体的性能

牌 号	硬 度 (JISA)	拉 伸 强 度/MPa	伸 长 率 /%	100%定 伸 应 力 /Mpa	300%定 伸 应 力 /Mpa	流 动 温 度 /°C	熔 融 黏 度 /($\times 10^5$ Pa·s)	测 定 温 度 /°C	溶 液 黏 度 (25°C) /Pa·s	溶 剂 及 含 量
T1180F	80±3	25	500	4	10	160~170	0.5~1.0	190		
T1180P	80±3	20	500	3	8	160~170	1.0~1.0	175		
T1185F	86±2	30	450	5.5	13	170~184	0.7~7.0	195		
T1185P	86±2	25	450	5	10	167~177	0.7~7.0	190		
T1190F	92±2	40	400	7	14	185~200	0.5~5.0	205		
T1190P	92±2	35	400	7	12	180~190	1.0~1.0	195		
T1195F	95±2	40	400	9	18	192~205	1.0~1.0	210		
T1195P	95±2	35	400	8	16	190~200	0.5~5.0	205		
T1198F	98±3	40	350	10	22	197~212	1.0~1.0	215		
T1198P	98±3	40	350	10	22	192~202	0.5~5.0	210		
T1690F	92±2	40	400	7	14	185~200	0.5~5.0	205		
T1690P	92±2	30	400	7	12	180~190	1.0~1.0	195		
T2180F	80±3	25	500	4	10	160~170	1.0~1.0	190		
T2180P	80±3	20	500	3	7	160~170	1.0~1.0	180		
T2185F	85±2	30	450	5.5	13	176~186	1.0~1.0	195		
T2185P	85±2	25	450	5	10	170~180	1.0~1.0	180		

续表

牌号	硬度 (JISA)	拉伸强度/ MPa^a	伸长率 /%	100%定 伸应力 /Mpa	300%定 伸应力 /Mpa	流动温度 / $^{\circ}\text{C}$	熔融黏度 / $(\times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s})$	测定温度 / $^{\circ}\text{C}$	溶液黏度 (25 $^{\circ}\text{C}$) / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	溶剂及 含量
T2190F	91 \pm 2	40	400	7	14	190~200	0.5~5	205		
T2190P	91 \pm 2	35	400	7	13	180~190	1.0~10	195		
T2195F	95 \pm 2	40	350	9	18	195~205	0.5~5	210		
T2195P	95 \pm 2	40	350	8	16	185~195	1.0~10	200		
T5102S	—	—	—	—	—	93~105	5~50	110	1000~6000	DMF ^① 20%
T5105S	96 \pm 2	28	400	8	16	165~170	2~20	180	2000~8000	DMF ^① 20%
T5108S	90 \pm 2	20	450	7	11	147~153	0.3~3	165	—	
T5180S	—	—	—	—	—	—	—	—	4000~10 ⁵	MEK ^② 20%
T8175F	74 \pm 2	20	600	2.5	5	125~150	1.0~30	160		
T8175P	75 \pm 3	15	500	2.5	4	115~130	1.0~10	140		
T8185F	85 \pm 2	28	400	5.0	12	190~200	1.0~10	200		
T8185P	85 \pm 3	23	400	5.0	11	160~170	1.0~10	180		
T8190F	92 \pm 2	35	400	8.5	19	190~200	2.0~20	200		
T8190P	90 \pm 3	30	350	6.5	14	125~180	1.0~10	185		
T8195F	95 \pm 2	40	400	8.0	16	192~202	2.0~20	205		
T8195P	95 \pm 2	40	400	8.0	16	180~190	1.0~10	195		

① 为 DMF (二甲基甲酰胺)。

② 为 MEK (丁酮)。

聚醚类聚氨酯弹性体主要用于汽车部件，特别是缓冲器等大型部件，以及电气制品、土木建筑业，泡沫制品等。

4.1.3 聚氨酯弹性体品种与性能

4.1.3.1 国内品种与性能

- (1) 中外合资烟台华大化工公司的聚酯型聚氨酯弹性体（表 4-12）。
- (2) 江苏武进三河口聚氨酯厂彩色聚氨酯粒料（表 4-13）。

表 4-13 彩色聚氨酯粒料的用途

牌 号	主 要 用 途
聚酯型 TPU78~98	溶于二甲基甲酰胺,可用注射、挤出、压延制皮鞋鞋跟、面、纺织配件、耐磨耐寒密封件、电缆、(无声)齿轮、传动件(带)、耐油鞋、滑雪鞋等

主要性能如下：

硬度	邵尔 A78~98	密度	$1.19 \sim 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
磨耗	$< 0.06 \text{ mg}/1000 \text{ r}$	弹性	72.5%
脆化温度	$-55 \sim -80^\circ \text{C}$	融化温度	$150 \sim 190^\circ \text{C}$

- (3) 天津聚氨酯塑料厂聚氨酯弹性体（表 4-14）。

表 4-14 聚氨酯弹性体的性能

性能 项目	牌号	JM80	JM85	JM90
	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		1.19~1.20	1.26
拉伸强度/MPa		35~50	35~45	≥ 30
伸长率/%		500~700	550~650	≥ 500
永久变形/%		20~40	20~30	≤ 70
脆化温度/ $^\circ \text{C}$		-55	≤ -40	≤ -30
老化系数 $100^\circ \text{C} \times 24 \text{ h} \times 10^{-2}$		> 0.9	≥ 0.9	≥ 0.85
耐磨(阿克隆)/($\text{cm}^3/1.6 \text{ km}$)		1~2	≤ 5	≤ 5
弹性/%		≥ 30	—	—
挠曲次数/万次		> 100	—	—
体积电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$		$10^9 \sim 10^{11}$	—	—
介电强度/ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$		1.5~2.2	—	—
介电常数(50Hz)		6~8	—	—
耐水变化率(70 $^\circ \text{C}$, 24h)/%		—	—	≤ 1.45
耐油 20 $^\circ$ 机油(80 $^\circ \text{C}$, 24h)		—	≤ 0.5	—
120 $^\circ$ 机油(25 $^\circ \text{C}$, 24h)		—	—	≤ 1.1
硬度(邵尔 A)		80 ± 5	85 ± 5	90 ± 5

(4) 南京金陵石化公司塑料厂聚氨酯弹性体 (表 4-15)。

表 4-15 聚氨酯弹性体的性能

性能	JM-1	JM-2	JM-3	JM-4
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	≤ 0.038	0.042	0.042	0.045
拉伸强度/MPa	0.10	0.09	0.10	0.07
断裂伸长率/%	200	130	150	100
50%压缩强度/MPa	0.002	0.003	0.004	0.005
回弹率/%	30	35	40	35
压缩变形/%	12	10	—	10
老化系数(140℃×24h)			0.9	
静态上油/mm	\geq		10	
油内压缩变形(90℃,24h)/%			10	

(5) 北京皮革工业研究所北京东高地机电厂的热塑性聚氨酯弹性体。

产品性能如下:

外观	浅黄色半透明颗粒	密度	$1.2\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
硬度	邵尔 D55~90	拉伸强度	45~60MPa
伸长率	400%~600%	脆化温度	-60℃

(6) 沈阳皮革装具厂的聚氨酯弹性体。

主要性能如下:

相对密度	1.26	永久变形	20%~30%
拉伸强度	35~45MPa	耐磨(阿克隆)	1.0×10^{-2} ~
脆化温度	$\leq -40^\circ\text{C}$		$2.0 \times 10^{-2}\text{cm}^3/1.6\text{km}$
老化系数(100℃×24h)	≥ 0.9	硬度	邵尔 A75~95
伸长率	550%~650%		

(7) 上海伟星机用皮件厂的聚氨酯弹性体。

主要性能如下:

拉伸强度	$\geq 30\text{MPa}$	耐磨(阿克隆)	$\leq 5 \times 10^{-2}\text{cm}^3$
伸长率	$\geq 500\%$		/1.61km
永久变形	$\leq 70\%$	耐水质量变化率	
恒定压缩变形 (70℃,24h)	$\leq 65\%$	(70℃,24h)	$\leq 1.45\%$
脆化温度	$\leq -30^\circ\text{C}$	耐 20# 机油质量变化率	
老化系数		(80℃,24h)	$\leq 1.1\%$
(100℃×24h)	≥ 0.85	邵尔硬度	A80~85

(8) 天津塑料化工二厂的聚氨酯弹性体 (表 4-16 和表 4-17)。

表 4-16 聚醚型 PU 产品牌号及性能指标

牌 号	硬度(邵尔 A)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	密度/g · cm ⁻³
JM-80	80±2	30	500~700	1.11
JM-85	85±2	35	500~650	1.11
JM-90	90±2	40	450~600	1.12

表 4-17 聚酯型 PU 弹性体的性能

牌 号	硬度(邵尔 A)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	密度/g · cm ⁻³
J2h-80	80±2	35	500~600	1.21
J2h-85	85±2	40	500~600	1.21
J2h-90	90±2	45	450~550	1.22

(9) 山西省化工研究所合成材料厂的聚氨酯弹性体。

山西省化工研究所合成材料厂产的四氢呋喃均聚醚型热塑性聚氨酯弹性体性能指标见表 4-18。

表 4-18 产品牌号与性能

牌 号	硬度(邵尔 A)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	密度/g · cm ⁻³
SA-1G	84~90	25~45	400~600	1.13
SA-1	60~98	16~36	400~800	

山西省化工研究所合成材料厂还生产饱和聚酯混炼型聚氨酯弹性体, 适用于制造各种摩擦衬垫油封、密封圈, 各种耐油、耐摩擦密封模压制品, 如各种 O 形圈、V 形件、皮碗、高压密封件等, 也可以用来制造同步齿轮带。产品牌号及性能指标如表 4-19。

表 4-19 产品牌号及性能指标

牌 号	硬度(邵尔 A)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	密度/g · cm ⁻³
HA-1	50~90	24.5~44.1	250~700	1.2~1.25
HA-5	65±5	>25	>300	1.2~1.3

此外，山西省化工研究所合成材料厂还可生产聚 ϵ -己内酯型聚氨酯胶喷涂料，该胶具有良好的力学物理性能以及耐油、耐水解、耐臭氧性能，其耐高、低温性能和粘接性能、喷涂工艺性能亦佳，可用作各种燃料油容器，如飞机软油箱、油罐，也可用作胶黏剂，性能指标见表 4-20。

表 4-20 产品牌号及性能指标

牌 号	颜色	固含量/%	—NCO 含量/%
TA-1-3500H	黑色	70	2.8~3.1
TA-1-3500B	白色	70	2.8~3.1
TA-1-4000H	黑色	70	2.4~2.7
TA-1-4000B	白色	70	2.4~2.7

(10) 扬州合成化工厂的聚氨酯弹性体 (表 4-21)。

表 4-21 产品牌号及性能指标

牌 号	组分	游离 —NCO/%	羟值/ (mgKOH/g)	固含量/%	外 观
501A	单组分	5.5 ± 0.5		100	棕黄色液体
301A	双组分	8~11		50 ± 2	棕黄色液体
301B			5.6 ± 0.5	50 ± 2	棕黄色液体
302B	双组分		2.5~4	50 ± 2	棕黄色液体
801A	双组分	4.2 ± 0.3		75 ± 2	棕黄色液体
801B	双组分			40 ± 1	无色液体

扬州合成化工厂生产的涂料型聚氨酯弹性体是一种聚醚型聚氨酯弹性体涂料。该涂料分为单组分和双组分两类，单组分涂料是含有过量游离异氰酸根的预聚物，暴露在空气中时吸收湿气而固化；双组分涂料有 A、B 两个组分，A 组分是含有异氰酸根的预聚体溶液，B 组分是改性的聚醚（或胺类化合物）和溶剂的混合物，使用时按一定比例混合。

(11) 沈阳市聚氨酯橡胶厂的聚氨酯弹性体 (表 4-22)。

表 4-22 产品牌号及性能指标

牌 号	硬度(邵尔 A)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	-NCO 含量/%
P-1	80~90	40	500	6.0~8.0
P-2	70~80			4.0~5.0
P-3	65			3.5~4.0

沈阳市聚氨酯橡胶厂生产聚己二酸一缩二乙二醇酯型聚氨酯弹性体喷涂料,该涂料形成的胶膜具有耐油、耐磨、耐臭氧、硬度范围广、粘接性好、电性能好等特点,在室温下可固化,其广泛应用于矿山平面摇床上和选矿磁选机上做耐磨涂层以及减速机密封件等。

4.1.3.2 国外品种与性能

(1) 美国氰胺公司 (American Cyanamid Co.) Cytar TPU (表 4-23)。

表 4-23 美国氰胺公司 TPU 性能与用途

牌号	邵尔硬度	主要用途	牌号	邵尔硬度	主要用途
1850	50D	注射成型	5150	50D	通用加工
1857	57D	注射成型	7040	—	注射成型,相对密度 1.24
1880	80A	通用加工	7045	—	注射成型,相对密度 1.24
1890	90A	通用加工	7050	—	注射成型,相对密度 1.24
5138	75A	通用加工	9341	82A	挤出成型
5140	85A	通用加工	9346	92A	挤出成型
5145	92A	通用加工	9380	73D	挤出成型

(2) 美国 B. F. 固德里奇化学公司 (B. F. Goodrich Chemical Co. Ltd) Estane TPU (表 4-24)。

(3) 美国杜邦公司 (DuPont Co. Ltd) 的 Hytel TPU (表 4-25)。

(4) 美国虎克化学和塑料公司 (Hooker Chemicals & Plastics Co.) 的 TPU (表 4-26)。

表 4-24 Estane TPU 的性能

性能 牌号	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 /MPa	100%定伸 应力/MPa	伸长率 /%	压缩率/% (72h×23℃)	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	磨耗 /mm ³	脆化点 /°C	扭力模量 (23℃) /MPa	燃烧性 UL94
54351	84	42	5.0	530	25	63	32	-70	15	—
54353	90	55	7.7	590	28	87	39	70	26	—
54625	85	39	5.6	600	20	62	35	-70	23	—
58091	95	35	22 [Ⓚ]	450	65	117.7	2.6 [Ⓚ]	-63	—	—
58092	95	49	8.6	620	30	100	36	-70	—	—
58013	86	55	8 [Ⓚ]	360	67.0	77.5	2.5 [Ⓚ]	-73	—	—
58091	89	50	7.2	530	25	66	31	-70	23	—
58092	90	48	9 [Ⓚ]	560	—	—	10 [Ⓚ]	—	—	—
58109	60D	31	30 [Ⓚ]	330	40	185	—	-60	—	—
58122	80	40	4.3	560	40	53	62	-70	—	—
58130	93	52	9.5	510	25	94	30	-65	50	—
58133	55D	53	14.2	500	34	125	34	-65	93	—
58134	88	51	7.0	530	22	85	33	-70	32	—
58137	70D	55	23.3	400	44	170	40	-65	285	—
58138	62D	54	21.6	495	39	150	36	-65	130	—
58141	96	30	11.7	540	19	100	45	-70	—	—
58144	60D	44	20.1	410	36	162	49	-70	188	—

续表

性能 牌号	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 /MPa	100%定伸 应力/MPa	伸长率 /%	压缩率/% (72h×23℃)	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	磨耗 /mm ³	脆化点 /℃	扭力模量 (23℃) /MPa	燃烧性 UL94
58201	82	39	4.6	680	28	44	43	-70	20	—
58202	88	31	5.5	655	39	45	146	-70	19	V-0
58212	90	36	11.4	530	30	94	40	-70	44	—
58271	88	42	6.0	650	25	61	70	-70	20	—
58277	93	47	10.0	550	25	100	41	-70	39	—
58300	80	28	5.4	725	27	50	70	-70	14	—
58311	85	42	5.9	655	27	54	34	-70	20	—
58315	85	37	6.0	650	27	53	35	-70	18	—
58360	97	33	9.5	485	46	94	90	-50	43	V-0
58370	83	30	4.7	650	40	40	105	-70	17	V-2
58409	95	48	9.5	500	26	105	—	-70	—	—
58437	86	39	5.8	540	23	60	30	-70	—	—
58440	95	33	9.2	550	33	95	75	-70	—	—
58443	96	38	14.0	600	35	121	57	-70	—	—
58600	92	59	34 ^①	410	—	—	8 ^②	-62	—	—
58630	82	31	4.9	700	25	46	35	-70	8	—
58810	90	30	10.0	590	25	81	92	-70	12	—
58866	83	28	4.5	730	24	54	55	-70	—	V-0

① 为 300%时。

② 为泰伯法, 单位 mg。

表 4-25 Hytrel TPU 的性能与用途

牌 号	硬度(邵尔 A)	主要用途	牌 号	硬度(邵尔 A)	主要用途
4055	92	通用级	6350	63D	通用级
5550	55	注射成型			

表 4-26 TPU 的性能与用途

牌 号	硬度(邵尔 A)	主要用途	牌 号	硬度(邵尔 A)	主要用途
P49	72A	宜挤出	P440	90A	通用加工
P53	70A	宜挤出	P450	82A	通用加工
P341L	70A	对紫外线稳定,挤出用	P455	78A	通用加工
P342L	80A	抗紫外线,挤出用	P465	65A	挤出成型
P360	55D	通用加工	P602	84A	通用加工
P371	76D	注射成型	P650	90A	注射成型或挤出成型

(5) 美国莫比尔公司 (又称美孚公司) (Mobay Co. Ltd) 的 Texin TPU (表 4-27)。

表 4-27 Texin TPU 的牌号与用途

牌 号	主要用途
192A	热塑性弹性体,注射或挤出,使用温度范围宽,耐磨,耐油,耐低温,耐臭氧和耐热,宜制汽车联轴器、密封件、齿轮等
355D	热塑性弹性体,注射或挤出,使用温度范围宽,耐磨,耐油,耐低温,耐臭氧和耐热,宜制汽车联轴器、密封件、齿轮等
455	浇注或混炼成型,弹性体,力学性能好,耐水,耐低温,宜制密封件衬里、传送带、胶辊、电缆护套、实心轮胎
591A	热塑性弹性体,注射或挤出,使用温度范围宽,耐磨,耐油,耐低温,耐臭氧和耐热,宜制汽车联轴器、密封件、齿轮等
625	浇注或混炼成型,弹性体,力学性能好,耐水,耐低温,宜制密封件衬里、传送带、胶辊、电缆护套、实心轮胎
640	浇注或混炼成型,弹性体,力学性能好,耐水,耐低温,宜制密封件衬里、传送带、胶辊、电缆护套、实心轮胎
651M	浇注或混炼成型,弹性体,力学性能好,耐水,耐低温,宜制密封件衬里、传送带、胶辊、电缆护套、实心轮胎

续表

牌 号	主 要 用 途
840A	热塑性弹性体,注射或挤出,使用温度范围宽,耐磨,耐油,耐低温,耐臭氧和耐热,宜制汽车联轴器、密封件、齿轮等
845A	注射,制品邵尔硬度 51D
985A	挤出,制品邵尔硬度 87A
986A	挤出,制品邵尔硬度 91A
990AR	注射或挤出,相对密度 1.14
3202BR	注射,制品邵尔硬度 55D
3203	注射,制品邵尔硬度 57D
DP-7-1054	注射或挤出,含 20%玻璃纤维,强度高,宜制工程件
E417	注射或挤出,相对密度 1.22
E902R	注射或挤出,相对密度 1.21
F66	浇注成型制弹性零件,机械强度高,硬度高,耐磨耗,耐油,宜制密封圈、实心轮胎、轴套、齿轮、传送带和设备衬里
F196	浇注成型制弹性零件,有优异的耐水性和介电性,宜制密封圈、电子元件、齿轮、灌封材料、叶轮和泵壳内涂层
MD85A	挤出或注射,相对密度 1.12
MD90A	挤出或注射,相对密度 1.14
ZR625	浇注或混炼成型制弹性零件,高的机械强度,耐水,耐低温,宜制油密封圈、传送带、胶辊、实心轮胎、电缆护套等

(6) 美国尤尼罗伊尔公司 (Uniroyol Inc.) 的 TPU (表 4-28 和表 4-29)。

表 4-28 Roylar TPU 的性能与用途

牌 号	邵尔硬度	主 要 用 途	牌 号	邵尔硬度	主 要 用 途
863	85A	耐低温,挤出性能好	E-2A	47D	注射级
863-FR	87A	含阻燃剂,注射用	E-9	90A	UL94V-0 级阻燃,通用加工
E-80	80A	低温性能绝好,宜挤出,注射	ED-65	65D	韧性,挤出性能好,注射也可
E-82	82A	挤出级	R-84	84A	耐低温,挤出、注射均可
E-85S	85A	透明性高,挤出、注射用	RD-52	52D	耐低温,注射
E90-109	90A	阻燃,挤出			

(7) 美国厄普姜公司 (Upjohn Co. Ltd) 的 Pellethane TPU (性能见表 4-30, 用途见表 4-31)。

表 4-29 Vibrathane (浇注型 TPU) 的性能

牌 号	成型温度 /°C	硬度 (IRHD ^①)	拉伸强度 /MPa	300%定伸 应力/MPa	伸长率 /%	压缩变形 (70°C, 22h)/%/(g/1000r)	泰伯磨损	脆性温度 /°C	回弹率 /%	屈挠疲劳 /千次
A682(聚酯)	71	94	45	14	520	—	—	-55	—	300
B600(聚酯)	100	90	38	14	430	25	—	<-62	40	—
B601(聚酯)	71	95	41	29	380	35	—	<-62	40	—
B602(聚酯)	100	80	28	8	500	20	—	<-62	50	—
B605(聚酯)	100	65	31	6	700	—	—	<-68	70	—
6004(聚酯)	88	89	45	10	550	27	0.05	-59	34	100
6005(聚酯)	100	70	38	7	450	10	0.018	-29	8	30
6006(聚酯)	65	98	48	28	400	33	0.10	-33	32	30
6008(聚酯)	93	80	41	8	600	30	0.035	-59	40	300

① 为国际橡胶硬度。

表 4-30 Pellethane TPU 性能

牌 号	密度 /g · cm ⁻³	硬度 (邵尔)	拉伸弹性模量/MPa		拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	永久变形 ^① /%
			100%	300%			
1850	1.27	50D	13	21	38	650	45
1857	1.27	57D	16	27	56	600	37
1880	1.25	80A	5	10	42	750	15
1890	1.25	90A	8	15	38	700	35
2102-55D	1.22	55D	21	35	42	450	25
2102-80A	1.18	80A	6	13	—	500	15
2102-90A	1.20	90A	7	27	53	475	25
2103-55D	1.15	55D	18	35	35	375	25
2103-80A	1.13	80A	6	15	49	500	15
2103-90A	1.16	90A	11	24	49	475	25

牌 号	撕裂强度 /kN · m ⁻¹	磨损 ^② (泰伯法)/mg	脆化温 度/°C	压缩弹性模量/MPa		弹性/%
				10%	20%	
1850	145	46	—	56	156	31
1857	141	156	—	69	207	21
1880	97	10	—	18	53	37
1890	128	35	-67.8	32	88	29
2102-55D	141	<60 ^③	-17	6	10	—
2102-80A	109	<10 ^③	-48	2	5	—
2102-90A	149	<10 ^③	-38	4	8	—
2103-55D	196	<60	-21	6	14	—
2103-80A	113	<10	-66	3	6	—
2103-90A	196	<10	-46	4	10	—

①70°C, 22h。②H-18 轮, 1000g, 1000r/min。③H-12 轮, 1000g, 1000r/min。

表 4-31 Pellethane TPU 的用途

牌 号	主 要 用 途
1850	聚酯类热塑性弹性体, 可用注射、挤出、压延、模压成型, 具有机械强度高、耐磨, 耐臭氧, 耐油, 宜制密封件、齿轮、电缆外皮、传送带、鞋底、人造革等
1857	聚酯类热塑性弹性体, 可用注射、挤出、压延、模压成型, 具有机械强度高、耐磨, 耐臭氧, 耐油, 宜制密封件、齿轮、电缆外皮、传送带、鞋底、人造革等
1880	聚酯类热塑性弹性体, 可用注射、挤出、压延、模压成型, 具有机械强度高、耐磨, 耐臭氧, 耐油, 宜制密封件、齿轮、电缆外皮、传送带、鞋底、人造革等
1890	聚酯类热塑性弹性体, 可用注射、挤出、压延、模压成型, 具有机械强度高、耐磨, 耐臭氧, 耐油, 宜制密封件、齿轮、电缆外皮、传送带、鞋底、人造革等
2102 类	聚己内酯热塑性弹性体, 注射或挤出成型, 具有耐水、耐热、机械强度高、弹性好等特性, 宜制机械、电子、电器件和日用品, 其牌号有: 2102-55D, 2102-80A, 2102-90A
2103 类	聚醚类热塑性弹性体, 注射或挤出成型, 具有耐磨、低温柔性、耐热、耐寒、水解稳定等特性, 宜制电缆护套、汽车外部装饰件、耐磨耐寒密封圈、运输带、无声齿轮和人造革面层等, 其主要牌号有: 2103-55D, 2103-80A, 2103-90A

表 4-32 PU-Pandex 的性能

性能 项目	牌号									
	100E	300E	500E	LK1310	LK1330	LK1355	T5000	T5070	T5167	T6085
黏度/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$	0.6	0.78	0.85	—	—	—	—	—	—	—
硬度(邵尔 A)	93	90	72	75	98	80~85	83±3D	75±5D	92±2D	83±3D
拉伸强度/ MPa	48	40	25	20~35	40~50	16~20	40	45	40	40
伸长率/%	380	450	650	650~700	400~500	900~1000	680	350	550	700
300%定伸应力/ MPa	38	21	8	—	—	—	4.5	28	8.5	5.0
撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	88.3	73.5	54.9	—	—	—	7.5	23.0	11.5	8.0
压缩变形(70℃, 24h)/%	31	28	50	40~55	20~30	35~40	—	—	—	—
耐磨(NBS 指数)	379	—	260	—	—	—	—	—	—	—
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	—	—	—	1.25	1.25	1.25	1.19	1.23	1.21	1.09
脆化温度/℃	<-75	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(8) 日本大日本油墨化学工业公司 (Dainippon Ink and Chemicals Inc Co.) 的 PU-Pandex (パンデックス) (表 4-32 为性能, 表 4-33 为用途)。

表 4-33 PU-Pandex 的用途

牌 号	主 要 用 途
100E	浇注成型, 具有优异的热稳定性、耐低温、耐水性、抗冲击、耐磨和耐油性、宜制实心轮胎、机械零件、印刷胶辊、齿轮、鞋底、传动带、衬里和叶轮等
300E	比 100E 的黏度高、硬度稍低, 用途一样
500E	比 300E 的黏度高、硬度稍低, 用途同 100E
LK1310	热塑性, 注射或模塑成型制弹性件, 用于工业、包装领域
LK1330	热塑性, 注射或模塑成型制弹性件, 用于工业、包装领域
LK1335	热塑性, 注射或模塑成型制弹性件, 用于工业、包装领域
T5000	注射级、挤出级, 混合加工用, 电绝缘好, 宜制工业垫圈
T5070	注射级, 耐油, 隔音, 耐老化, 制工业件
T5167	注射级、挤出级, 用于工业件、包装
T6085	注射级

(9) 日本大日精树脂公司 (又称大日精化公司) (Dainippon Resen Co.) 的 レサシン TPU (表 4-34)。

表 4-34 日本大日精树脂公司 TPU 的性能和用途

牌 号	密度 /g·cm ⁻³	硬度 (邵尔 D)	100%定 伸应力 /MPa	拉伸 强度 /MPa	伸长率 /%	撕裂强 度/kN· m ⁻¹	主 要 用 途
P1090	1.22	95±2	9.0	55	450	12	机械强度高, 伸长率稍低, 宜用注射制机械零件
P2045	1.11	86±2	5.7	45	550	8	机械强度尚可, 伸长率较高, 宜用注射制一般零件和生活用品
P4060	1.18	85±2	8.0	45	550	10	机械强度较高, 伸长率较高, 宜用注射或挤出制工程制品
P9145			4.5	35	650		机械强度较低, 伸长率高, 宜制生活用品

(10) 日本弹性体塑料公司 (Elastomeric Plastics Co. Ltd) 的
 エラフトラン TPU (表 4-35)。

表 4-35 エラフトラン TPU 的性能与用途

牌 号	密度/g · cm ⁻³	硬度(邵尔 A)	主 要 用 途
E100FNAT			注射或挤出
E180FNAT	1.21	80	注射
E180PNAT	1.21	80	挤出
E185FNAT	1.22	85	注射
E185PNAT	1.22	85	挤出
E190FNAT	1.22	90	注射
E190PNAT	1.22	90	挤出
E195FNAT	1.22	95	注射
E195PNAT	1.22	95	挤出
E198FNAT	1.23	98	注射
E198PNAT	1.23	98	挤出
E390FNAT	1.13	90	注射
E559FNAT	1.20	59D	注射
E564FNAT	1.21	64D	注射
E568FNAT	1.23	68D	注射
E574FNAT	1.23	74D	注射
E580FNAT	1.16	80	注射
E580PNAT	1.16	80	挤出
E585FNAT	1.17	85	注射
E585PNAT	1.17	85	挤出
E585FK00	1.17	85	挤出、注射
E590FNAT	1.18	90	注射
E590PNAT	1.18	90	挤出
E595FNAT	1.18	95	注射
E595PNAT	1.18	95	挤出
E598FNAT	1.19	98	注射
E598PNAT	1.19	98	挤出
E790PNAT	1.21	90	挤出

(11) 日本聚氨酯工业公司 (Polyurethane Ind. Ltd) 的パップ
 レン (Paraprene TPU) (表 4-36)。

表 4-36 Paraprene TPU 的性能与用途

牌 号	密度 /g · cm ⁻³	硬度(邵尔 A)	主 要 用 途
DM4305	1.11	85	注射,耐油,耐磨,耐老化,宜制工业件
DN4306	1.12	95	注射,耐油,耐磨,耐老化,宜制工业件
DM4818		70	注射,硬度比 DM4305 低,其他相同
DM4829		74	注射,硬度比 DM4305 低,其他相同
P22SM	1.21	82	注射或挤出,耐油,耐磨,耐老化,宜制工业件、鞋底、鞋植
P25SM	1.21	91	注射或挤出,耐油,耐磨,耐老化,宜制工业件、鞋底、鞋植
P26SM	1.21	96	注射或挤出,耐油,耐磨,耐老化,宜制工业件、鞋底、鞋植
P27SM	1.22	99	注射或挤出,耐油,耐磨,耐老化,宜制工业件、鞋底、鞋植

(12) 日本住友·拜耳聚氨酯公司 (Sumitomo Bayer Urethane) 的 TPU (表 4-37)。

表 4-37 日本住友·拜耳聚氨酯公司 TPU 的性能与用途

牌 号	密度 /g · cm ⁻³	硬度 (邵尔 A/D)	主 要 用 途
150S	1.25	85/55	注射级,制工业、包装件
385	1.20	85/33	注射、挤出均可,制工业、包装件
455	1.20	97/57	注射、挤出均可,制工业、包装件
460	1.21	97/59	注射成型,耐油,耐磨,耐老化,制工业件
485	1.14	85/35	注射成型,挤出也可,制工业、日用品
588	1.17	89/33	注射、挤出均可,耐磨,耐老化,制工业件
786		88/34	注射、挤出均可,耐磨,耐油,耐老化,制工业件
790	1.21	92/42	注射、挤出均可,耐磨,耐油,耐老化,制工业件
DD-1478	1.21	98/60	注射成型,制工业上、包装上的弹性件
DD-1572		85/35	注射成型,制工业上弹性体
DD-1581	1.25	98/70	注射成型,制工业上、包装上的弹性体

(13) 日本合成橡胶公司 (JSR Co. Ltd) 的 Elastollan TPU 表 (4-38)。

E100FNAT 系列聚酯型热塑性弹性体,注射、挤出、压延、模压、吹塑和真空成型,具有力学性能高、耐磨耗、耐臭氧、耐油和硬度范围宽等优点,宜制密封件、齿轮、电缆外皮、传送带、

表 4-38 Elastollan TPU 的性能

牌 号	硬度 (邵尔 A)	密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	100%定 伸应力 $/\text{MPa}$	拉伸强度 $/\text{MPa}$	伸长率 $/\%$	弹性 $/\%$	撕裂强度 $/\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	磨耗 $/\text{mm}^3$	压缩永 久变形 $/\%$ ($70^\circ\text{C} \times 22\text{h}$)	
										硬度 (邵尔 A)
E100FNAT 系列	E180FNAT	80	1.21	5	35	650	60	78.4	50	<40
	E185FNAT	85	1.22	7	40	600	50	98.1	50	<40
	E190FNAT	90	1.22	9	45	550	45	137.3	50	<40
	E195FNAT	95	1.22	12	45	500	50	156.9	55	<45
	E198FNAT	98	1.23	14	45	450	40	166.7	55	<45
E300FNAT 系列	E380FNAT	80	1.11	5	20	550	60	68.6	50	<40
	E385FNAT	85	1.11	7	25	500	55	88.3	50	<40
	E390FNAT	90	1.12	9	30	450	50	127.5	50	<40
	E395FNAT	95	1.12	10	30	450	40	137.3	55	<40
	E398FNAT	98	1.12	12	30	450	40	156.9	55	<40
E500FNAT 系列	E580FNAT	80	1.16	5	35	600	65	78.4	50	<40
	E585FNAT	85	1.17	8	40	500	55	98.1	50	<40
	E590FNAT	90	1.18	10	45	500	50	137.3	50	<40
	E595FNAT	95	1.19	12	45	450	40	147.1	55	<40
	E598FNAT	98	1.20	15	45	450	40	166.7	55	<40
E559FNAT	59D	1.20	18	45	450	40	166.7	60	—	

续表

牌 号	硬度 (邵尔 A)	密度 /g·cm ⁻³	100%定 伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	弹性 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	磨耗 /mm ³	压 缩 永 久 变 形 / % (70℃×22h)
E500FNAT 系列	E564FNAT	1.21	21	45	400	—	176.5	65	—
	E568FNAT	1.23	30	45	350	—	196.1	75	—
	C565FNAT	1.15	3	13	550	—	39.2	—	—
	E565FKOO	1.17	8	45	500	—	98.1	—	—
	E585FU00	1.18	6	32	580	—	93.2	—	氧指数 29
	E590FU00	1.19	7	35	550	—	98.1	—	氧指数 29
	E595FBOO	1.23	13	36	480	—	147.1	—	—
	F595FCOO	1.25	12	34	410	—	156.9	—	—
	F598FBOO	1.23	21	36	420	—	166.7	—	—
	F598FCOO	1.25	29	29	190	—	166.7	—	—
E900FNAT 系列	E980FNAT	1.17	5	27	600	—	78.4	—	—
	E985FNAT	1.18	7	30	500	—	98.1	—	—
	E990FNAT	1.19	10	35	500	—	117.7	—	—
	E995FNAT	1.20	12	35	450	—	137.3	—	—
	E998FNAT	1.21	15	40	450	—	152	—	—

鞋底、人造革等；E300FNAT系列聚醚型热塑性弹性体，注射、挤出，耐磨，耐热（100℃），耐寒（-70℃），耐水解，耐油，耐臭氧，透明，并可与其他高聚物共混，宜制电缆护套、汽车装饰件、耐寒密封圈、无声齿轮、运输带等；E500FNAT系列聚己内酯热塑性弹性体，耐水，耐热，耐低温，广泛用于机械、电子、电器、汽车等领域；E900FNAT系列聚碳酸酯热塑性聚氨酯弹性体，注射、挤出均可，介电稳定性极好，可用于潮湿环境中。

(14) 日本武田药品工业公司 (Takeda Chemical Ind. Ltd) 的 Takelac (タケウツワ) TPU (表 4-39)。

表 4-39 Takelac TPU 的性能

牌 号	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	100%定伸 应力/MPa	脆化温度 /℃	弹性 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹
L1007	40	480	6	-25	25	—
L1128	35	550	6	-47	44	—
L1150	43	410	14	-5	39	—
L1151	33	570	5	-44	41	
L1153	33	500	4	-44	37	
U30	30	550	8	—	40	66.7
U40	41	408	17	—	37	85.3
U51	48	260	41	—	55	199.1
U61	20	510	2	—	12	28.4
T195	45	505	9.4			13
T385	32	610	5.2			8.8
T490	43.5	520	5.7			10.2
T660	55.0	560	6.5			10.5

(15) 日本东洋纺织公司 (Toyobu Co. Ltd) 的 Pelprene TPU (表 4-40)。

表 4-40 Pelprene TPU 的性能

牌 号	邵尔硬度	成型方法	牌 号	邵尔硬度	成型方法
P40H	38D	注射级	P150B	57D	注射级
P70B	46D	注射级	P150M	50D	注射级

(16) 日本东洋曹达工业公司 (Toyo Soda Ind. Ltd) 的 Nissopolyol TPU (表 4-41)。

表 4-41 Nissopolyol TPU 的性能与用途

牌 号	特 性 和 主 要 用 途
E100FNAT	注射、挤出、压延或模塑成型,具有良好的机械强度、耐磨、耐油和耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、输送带、鞋底
E100FNAT-180	注射、挤出、压延或模塑成型,具有良好的机械强度、耐磨、耐油和耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、输送带、鞋底
E100FNAT-185	注射、挤出、压延或模塑成型,具有良好的机械强度、耐磨、耐油和耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、输送带、鞋底
E100FNAT-190	注射、挤出、压延或模塑成型,具有良好的机械强度、耐磨、耐油和耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、输送带、鞋底
E100FNAT-195	注射、挤出、压延或模塑成型,具有良好的机械强度、耐磨、耐油和耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、输送带、鞋底
E100FNAT-198	注射、挤出、压延或模塑成型,具有良好的机械强度、耐磨、耐油和耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、输送带、鞋底

(17) 日本厄普姜公司 (Upjohn Co. Ltd) 的 Isonote (ベレセソ) TPU (表 4-42)。

表 4-42 Isonote TPU 的性能

性 能	2102-80A	2102-90A	2103-80A	2103-90A
100%定伸应力/MPa	5.5	11.0	6.0	11.0
拉伸强度/MPa	53	53	49	49
伸长率/%	500	475	500	475
撕裂强度/kN·m ⁻¹	11	16	11	20

(18) 德国巴斯夫公司 (BASF Co. Ltd) 的 Elastollan TPU 弹性体 (表 4-43)。

表 4-43 Elastollan TPU 的特性与用途

牌 号	特 性 和 主 要 用 途
C	粒状,具优异的电气性,力学性能,宜用注射、挤出、吹塑成型电器件
S	宜注射制轴套、运动鞋底
500	宜注射制各种鞋跟、轴圈、锤子头
1100	耐水解、耐微生物,宜用注射或挤出制户外件
Elastopan	共混料,宜注射制普通鞋底、连帮鞋底
Elastan	共混粒料,弹性好,宜制跑道、游乐场表面覆盖物

(19) 德国拜耳公司 (Bayer AG) 的 Bagflex TPU (表 4-44)。

表 4-44 Bagflex TPU 的性能与用途

牌 号	特 性 和 主 要 用 途
25T	热塑性弹性体,模塑成型制软质鞋底
50S	热塑性弹性体,模塑制软质鞋底
50T	热塑性弹性体,模塑制软质鞋底
60E	热塑性弹性体,模塑制运动鞋和皮鞋底
60L	热塑性弹性体,模塑制运动鞋和皮鞋底
60S	热塑性弹性体,模塑制软质鞋底
80T	热塑性弹性体,模塑制高弹性制品
135	热塑性弹性体、机械强度高,模塑成型
160	热塑性弹性体,机械强度高,模塑成型
600 ^①	混炼型聚氨酯,力学性能高,耐低温,耐水,用模塑制油密封件、传动带、胶辊、电缆护套
601 ^①	混炼型聚氨酯,力学性能高,耐低温,耐水,用模塑制油密封件、传动带、胶辊、电缆护套
640 ^①	混炼型聚氨酯,力学性能高,耐低温,耐水,用模塑制油密封件、传动带、胶辊、电缆护套
641 ^①	混炼型聚氨酯,力学性能高,耐低温,耐水,用模塑制油密封件、传动带、胶辊、电缆护套
6004	浇注成型制弹性体,具有机械强度高、硬度高、耐磨耗、耐油等优点,但耐水和耐低温稍差,宜制密封圈、实心轮胎、齿轮、传动带
6005	浇注成型制弹性体,具有机械强度高、硬度高、耐磨耗、耐油等优点,但耐水和耐低温稍差,宜制密封圈、实心轮胎、齿轮、传动带
6006	浇注成型制弹性体,具有机械强度高、硬度高、耐磨耗、耐油等优点,但耐水和耐低温稍差,宜制密封圈、实心轮胎、齿轮、传动带
6008	浇注成型制弹性体,具有机械强度高、硬度高、耐磨耗、耐油等优点,但耐水和耐低温稍差,宜制密封圈、实心轮胎、齿轮、传动带
A682	浇注成型制弹性体,具有机械强度高、硬度高、耐磨耗、耐油等优点,但耐水和耐低温稍差,宜制密封圈、实心轮胎、齿轮、传动带
B235	浇注成型,密度高,耐磨,宜制鞋底中层、外层
B246	浇注成型,密度高,耐磨,宜制鞋底中层、外层

① Urepan 系列 混炼型聚氨酯。

(20) 德国埃拉斯托格兰公司 (Istocal AG) 的 TPU (表 4-45)。

表 4-45 TPU 的性能

性 能	Caprolan 65AK	Caprolan 75AK	Elastolan 85AK
拉伸强度/MPa	45	40	>40
100%定伸应力/MPa		8	7
300%定伸应力/MPa		13	11
伸长率/%	400	530	>500
撕裂强度/kN·m ⁻¹	170	65	75
回弹率/%	25	35	30~40
70%变形压缩强度/MPa		25	30~40
水浸 8d 后伸长率变化/%	±5	±5	±15

(21) 英国安克公司 (An Chor Co. Ltd) 的 Jectothane TPU (表 4-46)。

表 4-46 Jectothane TPU 的性能

性 能	A	D	E	性 能	A	D	E
拉伸强度/MPa	28	24	35	压缩永久变形/%室 温、22h	20	20	27
伸长率/%	600	400	600				
撕裂强度/kN·m ⁻¹	61.8	114.7	131.4		70℃、22h	30	40

(22) 英国埃尔希塑料公司 (Alhis Plastics Co. Ltd) 的 Jectothan TPU (表 4-47)。

表 4-47 Jectothan TPU 的性能

性 能	EY	MX	SM	性 能	EY	MX	SM
拉伸强度/MPa	45	45	40	撕裂强度/kN·m ⁻¹	90	80	185
定伸应力/MPa 100%	6	5	19	70%变形时压缩强度/MPa	35	35	45
300%	10	7	23	水浸 8d 后伸长率变化/%	±5	±5	±1
伸长率/%	610	630	440				

(23) 英国帝国化学工业公司 (又称卜内西门公司) (ICI Ind. Ltd) 的 Paltomold TPU (表 4-48 和表 4-49)。

表 4-48 Paltomold TPU 的性能

性 能	135	160	230	338
拉伸强度/MPa	59	51	21	45
伸长率/%	495	480	530	495
100%定伸应力/MPa	7	17	8	9
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	225	—	14.7	18.6
硬度(邵尔 A)	88	90	85	92
压缩永久变形/%	11	—	16	20
弹性/%	37	25	48	51

表 4-49 Paltomold TPU 的用途

牌 号	特 性 和 主 要 用 途
135	注射、挤出、模压或压延成型,聚酯型热塑性弹性体,机械强度高,耐磨,耐油,耐臭氧,宜制密封件、齿轮、电缆包皮、传送带、鞋底、人造革
160	同 135,同类的还有 160-A、160-D、160-E
230	挤出或注射成型,聚醚型热塑性弹性体,具有耐磨、低温柔软、耐热、耐水、耐油等优点,宜制电缆包皮、汽车外装饰件、薄膜、密封圈、无声齿轮
338	挤出或注射成型,聚醚型热塑性弹性体,具有耐磨、低温柔软、耐热、耐水、耐油等优点,宜制电缆包皮、汽车外装饰件、薄膜、密封圈、无声齿轮

(24) 俄罗斯联合化工进出口公司 (Uniou Chemical Ind. Import and Export Co. RUS) 的 Парное TPU 弹性体 (表 4-50 和表 5-51)。

表 4-50 Парное TPU 的性能

性 能	CKY	CKY-8	CKY-8HT	CKY-50
硬度(邵尔 A)	75~92	90	65	75
100%定伸应力/MPa	—	12	2	4
300%定伸应力/MPa	—	22	21	16
拉伸强度/MPa	8~30	30	21	40
伸长率/%	100~400	420	350	578
磨损/ mm^3	—	75	50	80
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	—	84.3	58.8	83.3
压缩变形 20°C/%	2~10	15	—	10
脆化温度/°C	-63~-85	-34	-35	-35
介电损耗角正切值(1000Hz)	1.2×10^{-2}	—	—	—
介电常数(1000Hz)	2.7	—	—	—

表 4-51 聚脲 TPU 的特性与用途

牌 号	特 性 和 主 要 用 途
CKY	混炼成型,弹性体,具有高的力学性能,耐低温,耐水,宜制密封件、联轴器、传送带、实心轮胎、电缆护套
CKY-8	混炼成型,弹性体,可用注射、挤出成型,制品具有机械强度高、耐低温、耐水等优点,宜制油密封圈、三角带、皮碗、耐磨件、胶辊、电缆护套
CKY-8HT	混炼成型,弹性体,可用注射、挤出成型,制品具有机械强度高、耐低温、耐水等优点,宜制油密封圈、三角带、皮碗、耐磨件、胶辊、电缆护套
CKY-50	混炼成型,弹性体,可用注射、挤出成型,制品具有机械强度高、耐低温、耐水等优点,宜制油密封圈、三角带、皮碗、耐磨件、胶辊、电缆护套

4.1.4 聚氨酯弹性体应用

聚氨酯弹性体具有优良的物理、力学和特殊加工性能,因此,有着广泛的用途。在聚氨酯弹性体中,目前的用量以浇注型为最大(约 65%),这是因为除了浇注型聚氨酯具有与其他类型聚氨酯弹性体的特性外,还有许多混炼型胶所无法相比的优点,如可制成厚制品,制品硬度范围宽广,可以制造几何形状复杂的零件,制品的再现性强,性能良好、设备投资少等。热塑性聚氨酯的产量也迅速增加(约占 25%),主要用作电气绝缘材料,机械零部件、薄膜等混炼胶占 5%。

下面按聚氨酯弹性体的性能分别说明它们的用途。

(1) 耐磨性能的应用 聚氨酯弹性体的耐磨性比其他橡胶优越,与钢相比,在干摩擦条件下,它的体积损耗约比钢高 6~7 倍,但是,如果在聚氨酯弹性体与接触物之间加上润滑剂,例如水、油或其他液体,使工作条件改变为润滑摩擦,则聚氨酯弹性体的耐磨性比钢还要好。

① 实心轮胎 用硬度 90~95 浇注型聚氨酯弹性体制作实心轮胎,用于内传动的运输车辆,例如,蓄电池小车和农田运输车辆、起重机的实心轮胎。采用聚氨酯实心轮胎的截面不易磨损,因为它的抗撕强度与耐磨性都很好。与钢轮相比,它的硬度较小,因此与地面的摩擦也小。此外,聚氨酯实心轮胎负载能力和使用寿命都比通用胶制造的实心轮胎大 4~5 倍。由于变形小,这种轮胎的滚动损失也较小。

② 胶辊 钢铁、造纸、纺织、印刷、碾米等工业用的胶辊可用聚氨酯浇注胶制备。耐磨性能好，使用寿命长，而且可提高劳动生产效率。特别是造纸用胶辊，其中大型胶辊每个需胶 1t。

③ 胶带 聚氨酯弹性体耐磨性好，摩擦系数又大，且能吸收噪声，故适用于做摩擦胶带。应用实例有：洗衣机、缝纫机、带式录音机、打字机、电唱机和自动售货机等传动带以及矿山等部门用的运输带。

在矿山、冶金、化工等部门使用天然橡胶运输带，在输送较重而锐利的矿石时，易被刺伤、刮伤、划破，而使用聚氨酯钢丝绳运输带，没有大块刮破、脱落的现象，使用寿命长，受到用户的欢迎。

④ 衬里 聚氨酯弹性体用作污水泵体及球磨机衬里的效果比用特殊合金要好得多。用于泥浆泵的叶轮，耐久性为铸铁的 100 倍。某厂泥浆泵的叶轮衬聚氨酯后，处理含有硫酸和 25% 矿石的泥浆 778500t 后，才发现衬里开始有些磨损，而天然胶的衬里，当处理 25000t 时已全部磨损。

⑤ 鞋底 聚氨酯弹性体制成微孔泡沫鞋底在制鞋工业中占有相当的地位，这种鞋底主要特点是质量轻、耐磨、密度仅为普通橡胶的一半，而耐磨性能反而比一般橡胶鞋底高出一倍以上，因此，用于质量要求高的劳动鞋、运动鞋、童鞋等鞋底。采用反应注射成型 (RIM) 设备，每小时可生产 100 双鞋底。

(2) 耐油性能的应用 利用聚氨酯弹性体耐油好的特点可用于制作印刷胶辊、油封、油圈和阀垫等，也可以用于制造 O 形密封圈、U 形密封圈、V 形密封圈、活塞皮碗及其他氯丁胶、聚四氟乙烯和天然胶等所不能使用的用途。但有时油中的添加剂可能对聚氨酯有侵蚀作用，故使用前应先做试验。

① 密封件 主要是因为它的硬度大、耐磨性能好，耐多种有机溶剂、膨胀小，而且对于某些密封件的结构要求，聚氨酯弹性体不需要增强可达到其他橡胶用织物增强后才能达到的强度，聚氨酯弹性体制的密封绳和 O 形圈一般只做往复运动的密封件。

② 密封圈 聚氨酯弹性体作为液压系统各种形状密封圈占有相当的地位，它有一系列的宝贵的特性，强度高、耐高压，通过它

的唇密封也能承受较高的液体压力，而密封圈不会发生弯折。低温流动性小，压缩变形也小，因此，又可做低压密封。聚氨酯弹性体耐油又具有低摩擦系数及耐磨耗，故适宜制作活塞密封圈，其使用寿命也长。聚氨酯弹性体制作密封圈也只能用于往复运动机器的部件，而不能做旋转轴的密封件。它的密封件最小直径只有几毫米，最大的可达 2m。

③ 皮碗密封件 聚氨酯弹性体用作槽圈皮碗占大多数，采用硬度为邵尔 A90~93。盘形皮碗和帽形皮碗常用硬度邵尔 A80~85 软的聚氨酯弹性体作原料。

④ 防尘密封件 聚氨酯弹性体成功地用于活塞连杆防尘件，工作母机上的菱形传送防尘件，都能防止污物进入灵敏的传送器内，达到防止磨损目的，也可以作液压密封系统的防尘件。

(3) 缓冲性能的应用 聚氨酯弹性体作为缓冲材料已在民品及军品上广泛使用。聚氨酯弹性体在 $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 时弹性模量上升最快，振幅最高。在这个温度范围内，聚氨酯弹性体作为动态缓冲材料，经受应力作用后，制件能迅速升温并恢复弹性。

① 缓冲器 用聚氨酯弹性体作为缓冲器、减震器及弹簧元件除一部分密质橡胶外，大都采用泡沫聚氨酯制的。

用邵尔硬度 A93 聚氨酯弹性体制成的减震弹簧、单个或成双地装于采煤用的运输车上。一个直径为 100mm、长度为 215mm 的此类弹簧，在负荷为 7t 的情况下，最大弹程为 50mm。用聚氨酯弹性体制成的这种减震弹簧尚未发现负荷过大而破裂的现象。而钢制弹簧由于负荷过大而经常发生破裂，因此，聚氨酯弹性体弹簧比钢制弹簧使用寿命长，提高了运输效率。用于汽车、坦克等车辆上聚氨酯弹性体制作的减震器，成型后具有平稳的弹性曲线。

② 模垫 压力机具要求橡胶具有较高的硬度，一般橡胶则需使用大量的填料，这就会使弹性降低，也会影响耐油性能及使用寿命。而聚氨酯弹性体则同时具有高硬度和高弹性，缓冲性能又很好，因而可以作为金属板材压力加工的万能阴模材料。此外特殊弯曲、冲裁、压花带等方面均可应用。

③ 冲孔模板 为金属部件的冲裁加工用。以前组装是用钢制弹簧。聚氨酯弹性体由于压缩应力和回弹性大，耐反复变形及性能强韧，故可做成中空圆筒状弹簧，用于冲孔模板。

④ 缓冲垫 聚氨酯弹性体可用做各种机械的缓冲垫，特别用于汽车安全缓冲装置，目前已获迅速发展，其消耗量逐年增大。

用聚氨酯制作的锤子硬度高而富有弹性。吸振性好，且不损伤加工材料，故为钣金工所广泛选用。

(4) 低摩擦系数的应用 聚氨酯弹性体的摩擦系数一般偏高，但添加二硫化钼或硅油等助剂后便会大大降低，而耐磨耗性则进一步提高，成为一种具有自润滑性的材料。此种聚氨酯弹性体对于振动或滑动极为有用，可用于马达联轴节及汽车轴承密封，升降机的滑动轮和传动件等。

用聚氨酯弹性体制成矿山筛选矿石的筛滤器，这种筛滤器能耐受很大的摩擦应力，因此，比钢丝编成的筛滤器耐磨，使用寿命长，并且噪声小。

(5) 电性能的应用 聚氨酯弹性体具有相当好的绝缘性能，可用于电线与电缆的护套，其电性能与低温性能均较好。还普遍用于电器件及电缆端的嵌埋。当所要求的电性能甚高时，可采用在浇注型预聚体中加入环氧树脂并以二元酸将其固化的方法。

(6) 生物相容性的应用 经嵌段共聚、接枝共聚等方法进行改性的聚氨酯弹性材料，具有优异的生物相容性与血液相容性，并且保持原来的耐磨、弹性、耐曲挠等特点。在医学上利用聚氨酯弹性材料这种特性，制作人工心脏、人工心脏瓣膜、人造血管、主动脉内反搏气囊、助搏器血囊、血泵、脑膜以及抗血栓材料等。1982年美国犹他大学为退休牙科医生克拉克移植的人工心脏，就是用聚氨酯弹性体制成的。

聚氨酯弹性材料在外科上已用于制作假肌、绷带、人造软骨、假牙、胃镜软管、输血管、输尿管、人造皮等。聚氨酯材料在生物体内外应用，最重要的是毒性问题，将聚氨酯材料采用细胞培养法进行毒性试验的结果，毒性级别为0~2级。经用小白鼠、家兔等动物试验均无异常反应。

4.2 苯乙烯类弹性体

4.2.1 概述

苯乙烯类热塑性弹性体是以聚苯乙烯链段 (S) 为硬段、以聚二烯烃为软段 (D) 的三嵌段共聚物 (SDS) 或多嵌段共聚物, 又称苯乙烯嵌段共聚物。

苯乙烯类热塑性弹性体因嵌段单体二烯烃不同, 有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS); 又因结构不同而有线型和星型之别。除纯 SBS 外还有充油 SBS、配料 SBS 胶料; 另外还有经加氢而得的饱和型 SBS, 因结构组成为苯乙烯 (S)-乙烯 (E)-丁烯 (B)-苯乙烯 (S) 嵌段, 故简称为 SEBS。饱和的 SIS 则聚异戊二烯链段成为聚乙烯 (E) 和聚丙烯 (P), 故成苯乙烯 (S)-乙烯 (E)-丙烯 (P)-苯乙烯 (S) 嵌段, 简称为 SEPS。

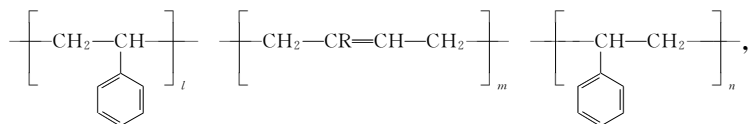
苯乙烯和丁二烯 (或异戊二烯) 单体在烷基锂引发剂作用下, 经溶液负离子共聚合而得。在聚合时依靠单体加入程序而控制嵌段序列, 这样制得线型 SBS (或 SIS)。

星型 SBS 的制法同线型 SBS, 只是在聚合时加入偶联剂四氯化硅烷或四氯化锡经偶联而得。

充油 SBS 与充油丁苯橡胶的充油工艺相似。所充的油品一般有环烷烃油和芳烃油两类。

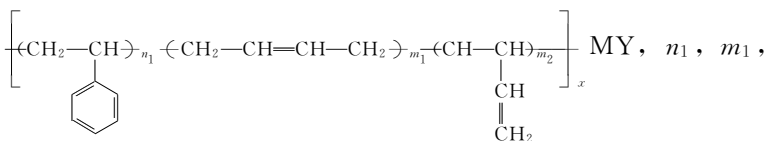
因合成方法的不同, 嵌段共聚物的分子结构有三种。

(1) 线型 SBS 的分子结构:



R=H, 即中心链段为聚丁二烯; R=CH₃, 即中心链段为聚异二烯。

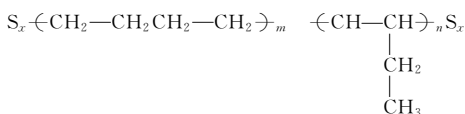
(2) 星型 SBS 的分子结构为:



m_2 为大于零的正整数； x 一般等于 3 或 4；M 为硅或锡等；Y 为氢原子（0 或 1）。

就分子链中聚丁二烯链段而言，其构型有顺式-1,4、反式-1,4 和 1,2-结构三种。

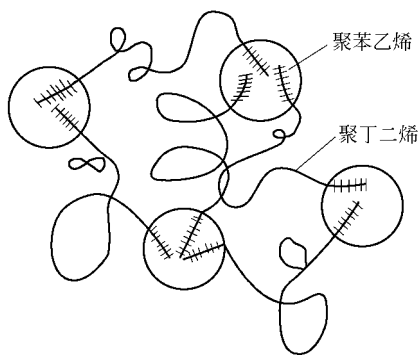
(3) 饱和型 SBS (SEBS) 的分子结构为



(E)

(B)。

除上述的分子结构外，嵌段共聚还有相态结构、聚苯乙烯链段



和聚丁二烯链段明显地呈现两相互不相容的分离结构，其中苯乙烯相区（相畴）起物理的交联点和补强粒子的作用，为分散相；而聚丁二烯相区为连续相，就是说聚苯乙烯分散于丁二烯基体中，其形态学示意图见图 4-2。

图 4-2 SBS 物理交联的形态学示意图

4.2.2 苯乙烯类弹性体的特点

① 从硫化橡胶到近似塑料，可得到广阔范围物性的制品（热塑性弹性体的通性）。

② SBS 具有优良的拉伸强度和弹性。热塑性弹性体中，应力-应变行为与硫化橡胶的性质最相近。

③ SBS 因系两相结构而有两个玻璃化转变温度，因此即使在很低温度下仍能保持一定的柔软性。

④ SBS 的耐臭氧、氧和紫外线辐射性能与丁苯橡胶相似。但

SEBS 因经加氢而使聚丁二烯链段的双键饱和，因而耐老化性、耐氧、耐臭氧性得到改善。

⑤ SBS 电性能优良，透气性优异。

⑥ SIS 的粘接性比 SBS 好。

⑦ SBS 的耐热性、耐油性差，但星型 SBS 的耐热性比线型 SBS 好。

性能参数见表 4-52。

表 4-52 原料弹性体性能

透明性	透明	扯断伸长率/%	720~1200
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.94~0.95	撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	35.2~53.9
300%定伸应力/MPa	0.98~4.8	硬度(邵尔 D)	58~90
拉伸强度/MPa	14.7~29.4	回弹性/%	45~75

SBS、SIS 和 SEBS 嵌段共聚物比较见表 4-53。

表 4-53 SBS、SIS 和 SEBS 嵌段共聚物比较

类别	相对刚性	相对成本	稳定性	产品降解
SBS	1.0	1.0	中	交联
SIS	0.5	1.3	中	断链
SEBS	2.0	2.0	优	断链

嵌段共聚物配合料对性能的影响见表 4-54。

表 4-54 配合料对嵌段共聚物性能的影响

组成	硬度作用	加工性	耐油和溶剂	成本	其他
油类	下降	改进		下降	
聚苯乙烯	提高	改进		下降	
聚丙烯	提高	改进	改进	下降	
		特别与 SEBS			改进耐高温
填料	稍提高	稍改进		下降	提高密度

嵌段共聚物与树脂、油类的相容性见表 4-55。

表 4-55 嵌段共聚物与树脂、油类的相容性

树脂和油类	链段和相容性 ^①	树脂和油类	链段和相容性 ^①
氢化松香酯	B	环烷烃油	IB
聚合碳五(C ₅)树脂(合成多萜烯类)	I	石蜡油	EB
饱和烃树脂	EB	芳烃油	S

① I—与 PI 链段可相容；B—与 PB 链段可相容；E—与聚(乙烯丁烯)链段可相容；S—与聚苯乙烯链段可相容。

为提高苯乙烯类热塑性弹性体的使用温度，近年采用 α -甲基苯乙烯取代苯乙烯与丁二烯共聚而得 α -甲基苯乙烯-丁二烯- α -甲基苯乙烯三嵌段共聚物，简称 α -MS-B- α -MS。制备方法与 SBS 相似，以有机锂为引发剂溶液聚合而制成，代表的性能见表 4-56。

表 4-56 α -MS-B- α -MS 的性能及与 SBS、SIS 的比较

项目	品种			SBS			SIS			α -MS-B- α -MS	
	30	50	80	17	25	50	25	34			
苯乙烯或 α -甲基苯乙烯含量/%	30	52	80	17	25	50	25	34			
特性黏度/(dL/g)	0.70	0.60	0.70	1.05	0.75	0.70	0.71	0.75			
熔体流动速率(190℃/2.16kg)/(g/10min)	64	75	5	73	14	>100	38.4	39.6			
拉伸强度/MPa	31.7	30.9	26.8	30.0	38.4	23.4	22.6	28.2			
扯断伸长率/%	885	615	10	1350	1050	830	870	720			
永久变形/%	26	100	2	14	7	144	48	19			
回弹性/%	61	39	46	69	54	37	50	42			

由于 α -MS-B- α -MS 的玻璃化温度比 SBS 高，其耐热性较好，使用温度范围较宽。且与极性聚合物、油品和填料的相容性也较好。故可制成耐热性能优良的复合材料。

4.2.3 苯乙烯类弹性体品种与性能

4.2.3.1 国内品种与性能

(1) 岳阳石油化工总厂合成橡胶厂巴陵牌 SBS 热塑性弹性体(表 4-57) 和 SEBS 热塑性弹性体(表 4-58)。

表 4-57 巴陵牌 SBS 热塑性弹性体的性能

牌号	结构	苯乙烯/丁二烯	充油量 /%	总灰分 /%	挥发分 /%	拉伸强度 /MPa	300%定伸应力 /MPa	扯断伸长率 /%	永久变形 /%	硬度 (邵尔 A)
1301	线型	30/70		≤0.2	≤1.50	≥18.6	≥1.96	≥700	≤40	≥60
1401	线型	40/60		≤0.2	≤1.50	≥22.6	≥2.94	≥500	≤65	≥85
4303	星型	30/70		≤0.2	≤1.50	≥15.7	≥1.96	≥600	≤45	≥65
4402	星型	40/60		≤0.2	≤1.50	≥21.6	≥2.94	≥550	≤65	≥80
1551	星型	48/52	32	≤0.2	≤2.0	≥11.8	≥1.37	≥950	≤70	≥60
4452	星型	40/60	33	≤0.2	≤2.0	≥13.7	≥1.18	≥900	≤55	≥55
1301-2	线型	28/72		≤0.2	≤1.50	≥12.7	≥1.96	≥700	≤65	≥55
1401-2	线型	35/65		≤0.2	≤1.50	≥19.1	≥1.96	≥600	≤65	≥65

表 4-58 SEBS 热塑性弹性体性能

牌 号	苯乙烯含量 /%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
YH-501	30		65~75
YH-502	30		65~75
YH-503	33		68~78
YH-601	32		68~78
YH-602	35		75~82

(2) 北京燕山石油化工股份有限公司燕山牌 SBS 热塑性弹性体 (表 4-59)。

表 4-59 燕山牌 SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	结 构	苯乙烯 /丁二烯	总灰分 /%	挥发分 /%	凝胶含量 /%	拉伸强度 /MPa
1301	线型	30/70	≤0.1	≤1.0	1.0	19.6~21.6
1401	线型	40/60	≤0.1	≤1.0	1.0	22.6~25.5
4303	星型	30/70	≤0.1	≤1.0	1.0	15.7~17.7
4402	星型	40/60	≤0.1	≤1.0	1.0	23.5~24.5
1551	线型	48/52	≤0.1	≤1.0	1.0	11.8~12.8
4552	星型	40/60	≤0.1	≤1.0	1.0	13.7~15.7

牌号	300%定伸应力 /MPa	扯断伸长率 /%	永久变形 /%	硬度 (邵尔 A)	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹
1301	≥1.96	≥700	≤40	≥70	
1401	≥2.91	≥600	≤65	≥85	
4303	≥2.94	≥600	≤45	≥75	
4402	≥3.92	≥650	≤60	≥93	
1551	≥1.47	≥950	≤70	≥70	10~20
4552	≥1.18	≥900	≤60	≥60	2~10

(3) 茂名石化乙烯公司南海牌 SBS 热塑性弹性体 (表 4-60)。

表 4-60 南海牌 SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 /丁二烯	填 充 油		门尼黏度 (ML 1+4, 100℃)	用 途
		充油量/份	种类		
F1204	75/25			56	轮胎、鞋、橡胶工业制品、 电线、电缆及地板材料
F1206	75/25			32	海绵、密封材料、鞋底、 具有机械强度的垫子
F375	75/25	37.5	环烷油	46	
F376	75/25	50	环烷油	50	轮胎、翻胎胎面胶、鞋 及橡胶工业制品等
F377	75/25	37.5	芳烃油	50	
F1205	75/25			48	地板材料、制鞋、挤出 及压延制品等
F410	52/48			47	地板材料、鞋、硬橡胶 制品、蓄电池及半透明制 品等

(4) 台湾合成橡胶公司 Taipoltpc SBS 热塑性弹性体 (表 4-61)。

表 4-61 Taipoltpc SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)	填 充 油	
				种类	充油量/份
3202	29	3	71		
411	30		87		
416	30	1.1	74		
3201	30		77		
485	32	4.5	59	环烷油	45
475	38	2.5	67	环烷油	50
484	42	2.2	78	环烷油	50

(5) 台湾奇美公司 KIBITON SBS 热塑性弹性体 (表 4-62)。

表 4-62 KIBITON SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)	填 充 油	
				种类	充油量/份
PB-5202	30		70		
PB-5302	30	4.5	70		
511	31		75		
585	32	4.5	45	石蜡油	45
PB-5201	32		75		
PB-5301	32		75		
584	45	2	75	石蜡油	50

4.2.3.2 国外品种与性能

(1) 德国壳牌化学公司 (Shell Chemicals) 商品名称为 Kraton 的 SBS 热塑性弹性体 (表 4-63)、SEBS 热塑性弹性体 (表 4-64)、SIS 热塑性弹性体 (表 4-65)。

表 4-63 Kraton SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)	填 充 油	
				种类	充油量/份
D1116	21	<1	65		
D1184	30	<1	75		
D1102	28	11	71		
D1186	30	<1	74		
D4150	30	19	45		
D4158	30	<1	46		50
D1101	31	<1	71		
D1118X	31	10	61		
D1114X	31				
D1151B	31	<1	72		
D4141	31	11	47		
D4270	32			石蜡油	45
D1133X	35				
D4113	35		49	环烷油	45
D4123	35		49	石蜡油	45
D1 122X	39	3	78		
D1155	40	3	87		
D4240	44	30	46		85
D4271	45			石蜡油	50
D4272	55	15	91	石蜡油	40

表 4-64 Kraton 牌 SEBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯含量/%	熔体流动速率/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	硬度(邵尔 A)
FG1924X	13	8	65
G1657	13		65
FG1901X	30		75
FG1921X	30		75
G1726X	30		60
H6170	33	65	76
G1651	33		76

表 4-65 Kraton SIS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯含量/%	熔体流动速率/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	硬度(邵尔 A)
D1107	15	11	37
D1112	15	23	34
D1161	15	12	37
D1113	16	24	
D1117	17	106	32
D1160	19	9	52
D1111	22	3	52
D1119P	22	25	
D4433	22	25	30
D1193PX	24	13	

(2) 比利时 Fina 化学公司 (Fina Chemicals) 商品名称为 Finaprene SBS 热塑性弹性体 (表 4-66)。

表 4-66 Finaprene SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯含量/%	熔体流动速率/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$		硬度(邵尔 A)	填充油	
		190℃	200℃		种类	充油量/份
401	22	1.65			环烷油	5
416	29					
417	29					
409	31					
435	31					
502	31	7.75		42	环烷油	50
411	31.5					
411X	31.5					
412	31.5					
414	40	35		62	环烷油	50
475	40					
602A	40	8		73	环烷油	50
602D	40					
484	45					

(3) 意大利埃尼化学弹性体美国分公司 (EniChem Elastomers Americas, Inc.) 商品名称为 Europrene 的 SBS 热塑性弹性体 (表 4-67)、SIS 热塑性弹性体 (表 4-68)。

表 4-67 Europrene SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
SOL T6205	25		68
SOL T6302	30		80
SOL T161	30		82
SOL TE6414	40	10	88

表 4-68 Europrene SIS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
Europrene			
SOLT190	16	9	30
SOLTE9104	16	16	24
SOLTE9113	18	12	44
SOLT/193A	25	3	45
SOLT/193B	25	8	45
SOLT6205	25		68

(4) 美国德士古聚合物公司 (Dexco Polymers) 商品名称为 Vector 的 SBS 热塑性弹性体 (表 4-69)、SIS 热塑性弹性体 (表 4-70)。

表 4-69 Vector SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	二嵌段 含量/%	硬度 (邵尔 A)	灰分 /%	密度 /g · cm ⁻³
2411	30	10~12	71	0.5	0.94
2411P ^①	30	10~12	71	0.5	0.94
2518	31	<1.0	78	0.7	0.94
2518P ^①	31	<1.0	78	0.7	0.94
4461	43	<1.0	87	0.5	0.96
6241	43	<1.0	87	0.4	0.96
6507	43	<1.0	88	0.7	0.96
7400	31	<1.0	47	0.6	0.90
8508	29	<1.0	65	0.8	0.94

① 粉末状产品。

表 4-70 Vector SIS 热塑性弹性体性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
4111	18		39
4113	15	10	32
4114	15	25	24
4213	25	12	51
4211	30	13	62
4215	30	9	58
4230	20		45
4411	44		87

(5) 美国费尔斯通合成橡胶和胶乳公司 (Firestone Synthetic Rubber & Latex Co.) 商品名称为 Stereon 的 SBS 热塑性弹性体 (表 4-71)。

表 4-71 Stereon SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
840A	45	12	85
841A	45	12	85
857	44	13	80

(6) 日本旭化成公司 (Asahi Kasei Co.) 商品名称为 Tufuprene、Asaprene 和 Asalflex 的 SBS 热塑性弹性体 (表 4-72~表 4-74)、Tuftec 和 SEBS 热塑性弹性体 (表 4-75)。

表 4-72 Tufuprene SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	密度/g · cm ⁻³	熔体流 动速率/g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵 尔 A)	拉伸 强度 /MPa	伸长率 /%	黏度 ^① /mPa · s	苯乙烯 /丁二烯	用 途
A	0.95	2.6	85	14	1100	650	40/60	PS 改性, 沥青改性
125	0.95	4.5	88	20	800	570	40/60	PS 改性
156	0.95	4.5	91	25	790	440	40/60	PS 改性
315	0.93	3.5	62	12	880	1900	20/80	压敏胶黏 剂、沥青改性

① 25% 甲苯溶液中。

表 4-73 Asaprene SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔体流 动速率/ $\text{g} \cdot (\text{10min})^{-1}$	硬度 (邵 尔 A)	拉伸 强度 /MPa	伸长率 /%	黏度 ^① / $\text{mPa} \cdot \text{s}$	苯乙烯 /丁二烯	用 途
T-411	0.94	0	75	20	750	20200	30/70	胶黏剂、 沥青改性
T-420	0.94	1.1	75	27	900	1200	30/70	胶黏剂
T-430	0.94	0	75	26	850	7500	30/70	胶黏剂、 沥青改性
T-432	0.94	0	75	29	750	3100	30/70	胶黏剂、 沥青改性
T-436	0.94	1.1	70	14	1200	1000	30/70	胶黏剂
T-437	0.94		75	30	890		30/70	沥青改性
T-438	0.95		76	5	1130	50 ^②	35/65	胶黏剂
T-475 ^③	0.94	0.7	58	22	1100	560	40/60	鞋, 模压 制品

①25%甲苯溶液中；②15%甲苯溶液中；③充油 50 份。

表 4-74 Asaflex SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	密度/ $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔体流 动速率/ $\text{g} \cdot (\text{10min})^{-1}$	吸水率 /%	拉伸 强度 /MPa	伸长率 /%	硬度 (邵 尔 A)	用 途
805	1.02	10	<0.1	30	15	75	食物容器
810	1.02	5	<0.1	20	250	62	食物容器、薄膜
815	1.02	5	<0.1	27	200	71	高透明泡沫包装 材料
825	1.02	6	<0.1	27	200	71	热缩薄膜
830	1.01	6	<0.1	18	250	55	透明、耐冲击包装 材料
835	1.01	5	<0.1	18	250	55	透明、耐冲击包装 材料
840	1.02	7	<0.1	27	40	68	口杯、食物容器
845	1.02	7	<0.1	27	40	68	口杯、食物容器

表 4-75 Tuftec SEBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
H1052	20	13	67
M1943	20	8	67
H1031	30	150	82
H1041	30	5	84
H1051	42	0.8	96
H1052	20	13	67
H1053	29	1.8	79
H1062	18	4.5	67
M1911	30	5	84
M1913	30	5	84
M1962	30	90	83
H1295	33		

(7) 日本合成橡胶公司 (Japan Synthetic Rubber Co.) 商品名称为 JSR SBS 热塑性弹性体 (表 4-76)、JSR SIS 热塑性弹性体 (表 4-77)。

表 4-76 JSR SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
TR1600 ^①	32	18.5	50
TR2000	40	3	91
TR2003	43	4.5	80
TR1086 ^②	45	10.5	72

① 填充石蜡油 45 份；② 填充石蜡油 50 份。

表 4-77 JSR SIS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
JSR SIS 5000	15	2	39

(8) 韩国锦湖石油化学公司 (Korea Kumho Petrochemical Co. Ltd) 商品名称为 Kosyn 的 SBS 热塑性弹性体 (表 4-78)。

表 4-78 Kosyn SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
KTR101	30	<1	74
KTR201	31	6	70
KTR401	31		87
KTR601	33	6	74
KTR301 ^①	41	6	61

① 填充石蜡油 32.5 份。

(9) 西班牙 Repsol Quimica S. A. 公司商品名称为 Calprene SBS 热塑性弹性体 (表 4-79)、Calprene SIS 热塑性弹性体 (表 4-80)。

表 4-79 Calprene SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)	填 充 油	
				种类	充油量/份
401	20		60		
411	30		80		
416	30		72		
419	30		80		
500	30		68		
501	31		74		
412	31.5		82		
485	33	9	49	环烷油/石蜡油	45
405	36		87		
484	44	7.5	73	环烷油/石蜡油	45
487	55	14	88	环烷油/石蜡油	40

表 4-80 Calprene SIS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)
H6110	30		75
H6120	30		75
H6170	33		76

(10) 巴西 Petroflex Industria e Comercio S. A. 公司 Coperflex SBS 热塑性弹性体 (表 4-81)。

表 4-81 Coperflex SBS 热塑性弹性体的性能

牌 号	苯乙烯 含量/%	熔体流动速率 /g · (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)	填 充 油	
				种类	充油量/份
TR1061	30	6	69		
TR4141	32	15	45	石蜡油	31
TR1091	40	1	90		
TR4181	50	9	80	石蜡油	31

4.2.4 苯乙烯类弹性体应用范围

线型 SBS 主要应用于下列各领域。

(1) 橡胶制品 模压制品用于制鞋工业，挤出制品用于胶管等。用 SBS 加工的鞋底穿着舒适，耐磨、防滑、耐屈挠龟裂性能优良。

(2) 塑料改性 少量 SBS 加入聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等塑料并用，可明显改善它们的低温性能和抗冲击强度，也可与橡胶并用进行改性。

(3) 胶黏剂 与烃类溶剂的溶解性较好，有通用型、压敏型、层压型和接触型以 SBS 为基料的胶黏剂。

(4) 工程 路面装修、整理，如碎石密封、泥浆密封、热混合沥青混凝土、道路裂口密封剂、房顶和其他防水层等。此外也可用作油漆材料和金属板及纤维的涂层。

星型 SBS 的应用与线型 SBS 相同，还可用于改性沥青。

饱和 SBS (SEBS) 由于耐老化性提高，尤适用于屋顶防水层长期使用。

4.3 聚烯烃类弹性体

4.3.1 概述

热塑性聚烯烃弹性体 (POE) 是由橡胶和聚烯烃树脂组成的，连续相与分散相呈两相分离的聚合物掺混物，通过扫描电子显微镜或相差显微镜的图像表明，可以形成以橡胶为连续相、树脂为分散相或以橡胶为分散相、树脂为连续相，或者两者都呈连续相的互穿

网络结构。随着相态的变化，共混物的性能也随之而变。若橡胶为连续相时，呈现近似硫化胶的性能；树脂为连续相时，则性能近于塑料。

聚烯烃类热塑性弹性体主要有物理掺混型（TPO）、动态硫化型（TPV）和反应器型（RTPO）三种类型。TPO是由聚烯烃（常用聚丙烯）和未硫化或轻度硫化的聚烯烃弹性体（三元乙丙橡胶）机械掺混或动态部分（全）硫化掺混而成，其耐极性流体性能优良，但耐非极性烃和卤化碳流体性能差，在高温下性能保持性差。TPV是由两种或两种以上能产生协同效应的聚合物在动态全硫化共混或熔融共混中借官能团作用产生交联而制成，其兼有各组份聚合物的优良性能，耐流体性能、耐压缩永久变形和耐屈挠疲劳性能优异，在高温下性能保持性一般良好。RTPO系指由连续反应器内制造工艺制成。

4.3.2 聚烯烃类弹性体的特点

（1）热塑性聚烯烃弹性体 基本特性如下：

- ① 聚烯烃热塑性弹性体具有热塑性弹性体的一般特性，如成型性、废料再利用和硫化胶性能等；
 - ② 价格低，并且密度小，因而体积价格低廉；
 - ③ 耐热性、耐寒性优异，使用温度范围宽广；
 - ④ 耐候性、耐老化性良好；
 - ⑤ 耐油性、耐压缩永久变形和耐磨耗等不太好。
- 性能参数见表 4-82。

表 4-82 原料橡胶性能

透明性	半透明	硬度 JIS A	61~95
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.88	邵尔 D	10~41
维卡软化温度(250g)/ $^{\circ}C$	52~147	压缩永久变形($72^{\circ}C \times 22h$)/%	49~72
脆性温度/ $^{\circ}C$	< -70	回弹性/%	45~55
线膨胀系数/ $10^{-4} \cdot ^{\circ}C^{-1}$	1.4~1.6	电导率(1000Hz)/(s/m)	2.2
100%定伸应力/MPa	2.25~10.6	介电损耗角正切值(1000Hz)	0.0010~0.0012
拉伸强度/MPa	3.23~14.2	介电强度/ $kV \cdot mm^{-1}$	18~20
扯断伸长率/%	240~250	体积电阻率/ $\Omega \cdot cm$	10^{16}
撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$	59.8~93.1	吸水率(24h)/%	0.02

(2) 热塑性聚烯烃硫化体 热塑性聚烯烃硫化体是利用动态硫化法将乙丙橡胶与聚烯烃共混，通过加入硫化剂在机械的强剪切应力作用下，使橡胶交联，得到全硫化的热塑性弹性体。美国 Monsanto 公司于 1981 年研制开发成功，并以商品名 Santoprene 供应市场。其后意大利 Montepolymeri 公司也开发出相类似的热塑性聚烯烃硫化体，商品名为 Dutralene。

热塑性聚烯烃硫化胶由于橡胶组分已被充分硫化交联，所以材料的强度、弹性、耐热性及抗压缩永久变形性较热塑性聚烯烃弹性体有很大提高。同时，耐疲劳、耐化学品以及加工稳定性等也有明显改善，且橡胶塑料共混比可在较大范围内变更，而使材料在性能上有更大的调节余地，是很有发展前途的品种。

热塑性聚烯烃硫化体的相态结构与嵌段共聚的热塑性弹性体及共混型热塑性弹性体的相态一样，都是连续相和分散相呈相分离形态。但嵌段共聚热塑性弹性体的大分子链是硬段（树脂段）和软段（橡胶段）组成，硬段是分散相，软段是连续相，就是说树脂分散在与之不相容的连续相——橡胶基体之间。而共混型热塑性弹性体的软区与硬区都是独立的聚合物，是以橡胶为主的共混物，在未硫化交联前，橡胶是连续相，树脂为分散相。随着动态硫化程度的提高，橡胶的黏度随之增大，而树脂的黏度小，这样黏度大的橡胶则由连续相过渡为分散相，树脂转变成成为连续相。所以热塑性聚烯烃硫化体的相态结构，由于橡胶的完全硫化，在高温、高剪切应力作用下，被粉碎成颗粒，分散在熔融的树脂中形成高分散的点状结构。

基本特性如下：

- ① 在 $-40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 温度范围内使用仍具有较好的力学性能；
- ② 耐油、耐溶剂性能类似氯丁橡胶；
- ③ 压缩变形和永久变形小；
- ④ 在 150°C 下曝露两星期和 125°C 下更长时间，显示优异的热老化性能；
- ⑤ 优越的抗动态疲劳性；
- ⑥ 良好的耐磨性；

- ⑦ 很高的抗撕裂强度；
- ⑧ 优异的耐臭氧性和耐候性。

(3) 接枝型热塑性聚烯烃弹性体 接枝型热塑性聚烯烃弹性体是橡胶与聚乙烯或苯乙烯等通过化学接枝方法得到的接枝共聚物。处于实验室研制阶段的有乙丙橡胶/苯乙烯类接枝共聚物，聚丁二烯/苯乙烯类接枝共聚物和氯化丁基橡胶/苯乙烯类接枝共聚物。已工业化的有美国 Allied Chemical 公司生产的丁基橡胶/聚乙烯接枝共聚物，商品名为 ET Polymer；Hooker Chemical 公司生产的乙丙橡胶/聚氯乙烯接枝共聚物，商品名为 Rucodur。Rucodur 热塑性弹性体的抗冲击性能，特别是低温抗冲击性能优于聚氯乙烯，而兼具聚氯乙烯和乙丙橡胶的其他优良性能。

4.3.3 聚烯烃类弹性体品种与性能

4.3.3.1 国内品种与性能

(1) 吉林化学工业股份有限公司研究院的 EPDM/PP 弹性体 (表 4-83)。

表 4-83 EPDM/PP 弹性体的特性与用途

牌 号	特 性 和 主 要 用 途
JHH-ZE1	耐候,耐臭氧,耐紫外线,耐高温,耐高压,抗冲,密度小,耐油、耐溶剂 似氯丁橡胶

(2) 香港毅兴工程塑料公司的 PP 弹性体 (表 4-84)。

表 4-84 PP 弹性体的性能

性能 \ 牌号	E0242	E0278	E0280
硬度(邵尔 A)	75	80	85
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.84	0.86	0.86
熔体流动速率/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	(L)4.0	(L)4.0	(L)4.0
拉伸强度/MPa	24	40	60
扯断伸长率/%	>200	>200	>200
弯曲强度/MPa	6.0	10	15
Izod 冲击强度/(J/m)	>1000	>1000	>1000

4.3.3.2 国外品种与性能

(1) 美国联合化学公司 (Allied Chemical Co.) 的 ET Polymer 热塑性弹性体 (表 4-85)。

表 4-85 ET Polymer 热塑性弹性体的性能

项 目	ET Polymer 系列			
	L1100	H1100	L3100	H3100
组成比	LDPE50	HDPE50	LDPE75	HDPE75
	/IIR50	/IIR50	/IIR25	/IIR25
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.923	0.939	0.920	0.944
硬度(邵尔 D)	56	38	40	55
拉伸强度/MPa	11.4	17.6	12.1	23.4
屈服强度/MPa	3.79	7.58	6.55	14.48
弯曲模量/MPa	27.58	41.37	68.95	413.69
扯断伸长率/%	375	375	400	450
压缩永久变形/%				
70°C×22h	37	33	62	49
100°C×22h	50	37	69	57
Taber 磨耗	0.012	0.003	0.012	0.003
介电强度/ $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	24.8	29.0	29.0	31.6
介电常数 60Hz	2.31	2.34	2.26	2.32
1kHz	2.29	2.32	2.24	2.31
介电损耗角正切值 60Hz	0.0058	0.0054	0.0027	0.0025
1kHz	0.0069	0.0061	0.0037	0.0029
体积电阻率(23°C, 50%相对湿度)/ $\Omega \cdot \text{cm}$	5.3×10^{16}	1.58×10^{17}	1.2×10^{17}	1.1×10^{16}
光老化试验机(126°C×200h)				
拉伸强度保持率/%	94	97	94	95
伸长率保持率/%	100	100	100	100
耐化学品性(23°C×96h 浸泡)增重/%				
ASTM1 号油	3.4	1.3	0.8	0
ASTM2 号油	3.2	2.0	2.1	0.5
稀料油 A	41	28.6	17.5	5
氢氧化铵	1	1.3	1.3	2.4
硝酸	0	0	0	0
硫酸	0	0	0	0
特性和用途	耐化学 品优良	弯曲模 量高, 耐磨 较差	较高的 拉伸强度 和弯曲模 量, 耐高温	较高的 拉伸强度 和弯曲模 量, 伸长 率高

(2) 美国阿科化学公司 (Arco Chemical Co.) 的 Dylan TPO (表 4-86)。

表 4-86 Dylan TPO 的特性与用途

牌 号	MFR	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	特性和主要用途
2800	0.33	0.922	抗冲击, 高强度, 宜制薄膜 透明薄膜
2812F/3822F	2.0	0.925	

(3) 美国陶氏化学公司 (Dow Chemical Co.) 的 TPO (表 4-87和表 4-88)。

表 4-87 Affinity TPO 的性能与用途

性能	牌号						
	FW1650	PF1140	PL1840	PL1880	PL1881	PT1450	SL1170
膜厚/ μm	15	50	50	50	50	124 ^①	50
光泽度(45°)	120	134	85	90	106		56
雾度/%	3	1.3	3	1.1	3.6		11
起封温度/°C	—	81	93	85	85	83	69
添加剂	—	—	—	—	滑爽剂开口剂	—	—
与 OPP 膜粘接	—	—	—	—		—	4.6
力/(N/25mm)							
最低涂覆质	—	—	—	—	—	6.87	—
量/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$							
熔体流动速率/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	3.0	1.6	1.0	1.0	1.0	7.5	1.5
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.902	0.900	0.909	0.903	0.904	0.902	0.912
主要用途	吹膜或流延膜, 高透明, 回弹性好, 宜制新鲜蔬菜、肉类包装	吹膜或流延制膜, 低温热封好, 高透明, 宜作包装新鲜蔬菜用	吹膜或流延制膜, 低温热封, 高韧, 宜制复合包装的热封层	吹膜或流延制膜, 低温热封, 高透明, 宜制软包装的热封层	吹膜或流延制膜, 低温热封, 适合高速包装	挤出涂覆, 低温热封好, 与 OPP 膜有良好的黏附力, 宜制一般性包装	吹膜或流延制膜, 低温热封好, 力学性能好, 宜制复合包装的热封层

① 为缩幅 $25\mu\text{m}$ 。

表 4-88 Engage POE 弹性体的性能

ASTM 牌号	性能	门尼黏度 121℃	拉伸强度 /MPa	弯曲弹 性模量 /MPa	100%定 伸应力 /MPa	扯断伸 长率/%	硬度 (邵尔 A)	维卡软 化点/℃
		D1646	D638	D790	D638	D638	D2240	D1525
8003		22	19.3	40	4.9	670	86	64
8100		23	10.1	16	2.4	800	75	—
8150		35	8.7	16	2.3	730	75	—
8180		—	7.0	12	2.1	700	72	—
8200		8	7.2	20	2.2	980	75	—
8400		—	3.1	18	2.1	970	72	—
8401		1.5	10.8	—	—	1000	85	76 ^①
8402		1.5	14.1	—	—	940	94	100 ^①
8403		1.5	13.7	—	—	700	96	107 ^①
8411		3	10.6	—	—	1000	76	78 ^①
8440		16	32.6	—	—	710	92	95 ^①
8445		8	27.9	—	—	750	94	103 ^①
8450		10	30.7	—	—	750	94	98 ^①
8452		11	17.5	—	—	>1000	79	67 ^①
8480		18	35.3	—	—	750	95	100 ^①
8500		8	6.3	20	2.2	1000	75	—
8540		18	33.8	—	—	700	94	103 ^①
8550		12	25.5	—	—	800	86	76 ^①
8999		23	10.1	16	2.4	800	75	—

① 为 DSC 温度，系差示扫描法测的熔点。

(4) 美国杜邦公司 (DuPont Co. Ltd) 的 TPO (表 4-89)。

表 4-89 Somel E/P 弹性体的性能

性能		牌号			
		301G	401T	402T	
密度 /g · cm ⁻³		D792	1.02	1.02	0.89
硬度 (邵尔 D)		D2240	40	50	50
拉伸强度 /MPa	-29℃	D412	26.2	43.6	33.6
	23℃		11.4	21.8	30.8
100%定伸应力 /MPa	23℃	D2240	10.7	14.0	13.7
扯断伸长率 /%	-29℃	D2240	45	135	10
	23℃		230	390	595

续表

性能		牌号			
		301G	401T	402T	
弯曲强度/MPa	23℃	D747	124	186	262
撕裂强度/kN·m ⁻¹	23℃	D624	87.7	131.6	114
Izod 缺口冲击强度/kJ·m ⁻¹	-40℃	D256	NB	NB	NB
泰伯磨损 CS18 轮 500g 负荷/(mg/kg)			180	100	40
用途			黑色, 硬度大, 强韧性、延伸性好, 耐紫外线和户外气候性好, 主要用作注射产品成型	黑色, 硬度高, 韧性、延伸性好, 耐候, 密度小, 用于模压及挤出产品	白色, 硬度高, 韧性、延伸性好, 耐候, 密度小, 用于模压及挤出产品

(5) 美国埃克森化学公司 (Exxon Chemical Co.) 的 Vistaflex TPO (表 4-90)。

表 4-90 Vistaflex TPO 的性能

型 号	颜 色	密度 /g·cm ⁻³	MFR/g· (10min) ⁻¹	硬度 (邵尔 A)	拉伸强度 /MPa
701	本色	1.02	1.5	75	5.4
801	本色	1.06	1.5	82	7.5
902	本色	0.89	4.1	91	12.6
903C	黑色	1.06	11.4	92	14.1
904C	黑色	1.05	0.5		6.6
905B	黑色	0.88	0.6		8.3
906C	黑色	1.04	0.6		8.3

用于汽车工业、电气绝缘、接线器、挤出软管、运动用品及各种零部件。

(6) 美国 B. F. 固德里奇化学公司 (B. F. Goodrich Chemical Co. Ltd) 的 Telcar E/P 弹性体 (表 4-91)。

表 4-91 Telcar E/P 弹性体的性能

性能		牌号								
		TR100	TR101	TR301	TR302	TR400	TR402	TR405		
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	D-792	0.89	0.89	0.84	0.84	0.91	0.93	0.88		
硬度(邵尔 A)	D-2240	93	95	83	71	90	78	54		
(邵尔 D)		45	55	—	—	—	—	—		
屈服拉伸强度/MPa	D412	12.7	18.3	2.9~36	2.1~2.9	4.2	2.3	1.4		
		—	—	3.2	1.8	3.1	1.8	0.7		
		—	—	1.25	0.4	1.9	0.9	—		
拉伸强度/MPa	D412	12.9	15.4	6.4~8.2	5.7~7.1	18.4	8.9~10.7	4.6		
		—	—	3.6	2.1	5.9	2.6	1.25		
		—	—	1.25	0.5	2.2	1.1	—		
扯断伸长率/%	D412	290	70	750~850	750~850	870	900	1000		
		—	—	900	900	900	900	不断裂		
		—	—	900	—	不断裂	不断裂	—		
100%定伸应力/MPa	D412	12.4	—	3.2	2.2	4.3	2.6	1.4		
300%定伸应力/MPa	D412	—	—	3.6	2.9	5.0	2.7	1.4		

续表

性能		牌号							
		TR100	TR101	TR301	TR302	TR400	TR402	TR405	
弯曲弹性模量/MPa	-29℃	542.9	1157.1	157.1	89.3	285.7	72.5	26.8	
	22℃	164.3	382.9	32.1	35.7	28.6	17.5	6.4	
撕裂强度/MPa	38℃	—	—	19.6	8.8	17.9	7.7	1.5	
	22℃	3.2	4.5	2.1	1.3	2.2	1.3	0.8	
维卡软化点/℃	121℃	0.8	1.7	—	—	—	—	—	
		59	91	47	40	53	43	30	
压缩永久变形/%	22℃×22h	45	48	37	32	24	28	30	
	158℃×22h	84	52	92	90	70	58	67	
脆化温度/℃		<-80	-58	-65	-65	-60	-60	-65	
用途		硬度大, 刚性好, 用于热胶、注射、挤出制薄膜或胶布	拉伸强度和弯曲模量大, 伸长率低, 用于热胶、注射、挤出制薄膜或胶布	柔软、拉伸强度低, 伸长率大, 密度小, 着色	柔软、拉伸强度低, 伸长率大, 密度小, 着色	良好的拉伸强度, 制通用型产品	柔软, 制通用型产品	本系列中最柔软的牌号, 拉伸强度和弯曲度较低, 制通用型产品	

(7) 美国赫格里斯公司 (又称大力士公司) (Hercules Ind.) 的 Profax TPO

Profax TPO SB814 性能如下:

密度	$0.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	弯曲弹性模量 24°C	345MPa
硬度 (邵尔 A)	96	-40°C	1041MPa
拉伸强度	11MPa	弯曲强度 24°C	11MPa
100%定伸强度 24°C	9.6MPa	-40°C	33.8MPa
60°C	4.1MPa	Izod 缺口冲击强度 (-29°C)	不断
伸长率 (24°C)	500%	75%伸长永久变形 (24°C)	34%
200%定伸强度 (24°C)	9.7MPa	压缩永久变形 70°C × 22h	78%
300%定伸强度 (24°C)	10.3MPa	撕裂强度 (裁刀 C) 24°C	99.3kN/m
		120°C	25.1kN/m

(8) 美国孟山都化学公司 (Monsanto Chemical Co.) 的 TPO (表 4-92)。

表 4-92 热塑性聚烯烃硫化胶 Santoprene 的代表性能

牌号	Santoprene					
	201-64	201-73	201-80	201-87	203-40	203-50
性能	101-64	101-73	101-80	101-87	103-40	103-50
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.97	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94
硬度 (邵尔 A)	64	73	80	73		
硬度 (邵尔 D)					40	50
100%定伸应力 / MPa	2.3	3.2	4.8	6.9	8.6	10.0
拉伸强度 / MPa	6.9	8.3	11.0	15.9	19.0	27.6
扯断伸长率 / %	400	375	450	530	600	600
永久变形 / %	10	14	20	33	48	61
撕裂强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	10.2	13.3	13.1	23.3	35.5	63.7
压缩永久变形 (168h) ^① / %						
25°C	20	24	29	36	44	47
100°C	36	40	45	58	47	70
屈挠疲劳 ^② , 达断裂的周数	>340 万			—	—	—
脆性温度 / °C	-60	-63	-63	-61	-57	-34
耐磨 (NBS) ^③ 指数 / %	—	54	84	201	572	>600

① ASTM 试验方法 D395。

② Monsanto 疲劳试验机疲劳至破坏试验。

③ NBS 为美国国家标准局。

(9) 美国尤尼罗伊尔公司 (Uniroyal Inc.) 的 TPR (E/P 弹性体) (表 4-93)。

表 4-93 TPR (E/P 弹性体) 的性能

牌号		TPR-1600	TPR-1700	TPR-1800	TPR-1900	TPR-2800	TPR-3000	TPR-4700	TPR-4800	TPR-4900
性能										
密度/ $g \cdot cm^{-3}$		0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	—	0.88	0.88	0.88
硬度(邵尔 A)		67	77	88	92	87	80	78	84	90
拉伸强度/MPa		4.5	6.6	9.7	12.8	9.0	11.8	6.6	8.3	12.4
伸长率/%		230	200	210	230	150	360	400	360	300
100%定伸应力/MPa		3.5	5.5	8.6	12.8	8.6	5.1	6.2	5.9	12.1
断裂永久变形/%		10	20	25	50	30	25	40	170	80
压缩永久变形/ $22^{\circ}C \times 22h$		25	30	35	40	30	—	41	34	56
	70 $^{\circ}C \times 22h$	45	50	64	70	70	—	90	92	84
扭转弹性模量/MPa		2.1	3.5	7.5	21.0	8.4	—	4.6	6.0	26.7
弯曲弹性模量/MPa		10.3	18.6	69.0	241.3	55.2	—	31.7	41.4	220.7
切口撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$		5.3	7.9	9.6	17.5	14.9	—	12.3	15.8	24.6
裁刀撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$		24.5	33.5	47.3	87.5	61.3	—	—	—	—
耐磨性/($g/1000r$)		0.6	0.3	0.3	0.4	0.3	—	—	—	—
密度/ $g \cdot cm^{-3}$		0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
硬度(邵尔 A)		60	80	91	67	71	77	64	75	—
拉伸强度/MPa		3.1	6.2	8.6	8.2	8.3	13.1	8.6	13.8	—
扯断伸长率/%		600	600	400	790	700	400	790	700	—
100%定伸应力/MPa		1.4	3.4	5.8	2.4	2.8	6.9	2.4	3.2	—
断裂永久变形/%		60	120	220	225	215	25	300	285	—
压缩永久变形/ $22^{\circ}C \times 22h$		—	—	—	—	—	—	—	—	—
	70 $^{\circ}C \times 22h$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
扭转弹性模量/MPa		—	—	—	—	—	—	—	—	—
弯曲弹性模量/MPa		—	—	—	—	—	—	—	—	—
切口撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$		—	—	—	—	—	—	—	—	—
裁刀撕裂强度/ $kN \cdot m^{-1}$		3.5	7.9	9.1	8.4	8.8	8.8	8.2	10.5	—
耐磨性/($g/1000r$)		—	—	—	—	—	—	—	—	—

(10) 日本合成橡胶公司 (Synthetic Rubber Co. Ltd) 的 JSR · RB (1,2-聚丁二烯弹性体) (表 4-94)。

表 4-94 JSR · RB 的性能

牌号		JSR · RB810	JSR · RB820	牌号		JSR · RB810	JSR · RB820
性能				性能			
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		0.901	0.906	玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$		-30	-25
结晶度/%		约 15	约 25	拉伸强度/MPa		65	105
折射率 (n_{25}^d)		1.513	1.515	伸长率/%		750	700
MFR(150 $^{\circ}\text{C}$, 2160g)/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$		3	3	硬度(邵尔 D)		25	34
维卡软化点/ $^{\circ}\text{C}$		39	52	透光性/%		91	91

特点和主要用途：柔软性好、耐候、耐臭氧，挤出的薄膜具有透明性好、气密性好、抗撕裂性好的优点，同时热封温度低，是收缩薄膜、复合薄膜的理想材料，也可用注塑制鞋底，其弹性好，耐磨。

(11) 日本宝兰山公司 (Polysar Co. Ltd) 的 Trans-pip 聚异戊二烯弹性体

主要性能如下：

门尼黏度 (ML 1+4, 100 $^{\circ}\text{C}$)	23~33	介电常数 (1kHz)	2.6
硬度 (瞬时, 邵尔 C)	70	折射率 (20 $^{\circ}\text{C}$)	1.55
拉伸强度	35.2MPa	混炼胶收缩率	49%
300%定伸应力	19.0MPa	脆化温度	-23 $^{\circ}\text{C}$
伸长率	460%~500%	比热容	2.8kJ/kg · K
撕裂强度	20~5N/cm	线膨胀系数	0.008K $^{-1}$
熔点	60 $^{\circ}\text{C}$		

(12) 韩国 LG 化学公司 (又称乐僖化学公司) (LG Chemical Co. Ltd) 的 Key Flex To-Grade TPE (表 4-95)。

主要用途：汽车外装件、车顶棚、仪表盘及其他零件；家用电器中洗衣机或吸尘器软管、包装、绝缘片；电线、电缆外表皮；其他，如四轮滑冰鞋、球拍的握把等体育器具。

表 4-95 Key Flex To-Grade TPE 主要性能

性能	牌号						
	TO1047D	TO1055D	TO1064A	TO1073A	TO1080A	TO1092A	
邵氏硬度	D47±2	D55±2	A64±2	A73±2	A80±2	A92±3	
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	0.9	0.9	0.96	0.96	0.97	0.89	
熔体流动速率/ $g \cdot (10min)^{-1}$	3	11	10 ^②	20 ^②	—	—	
拉伸强度(B)/MPa	17.5	18.0	6	7	8	10	
伸长率(B)/%	750	550	600	600	600	800	
100%定伸应力/MPa	9.7	12.0	1.9	2.5	3.4	7.8	
永久压缩变形(25℃×22h)/%	—	—	24	26	29	—	
撕裂强度/ $kg \cdot cm^{-1}$	75	83	20	35	46	62	
永久伸长率/%	40	60	8	11	14	17	
脆化温度/℃	-45 以下	-40 以下	-60 以下	-60 以下	-60 以下	-56 以下	
Izod 冲击强度/ $J \cdot m^{-1}$	NB	NB	NB	NB	NB	NB	
耐臭氧性	NO	NO	NO	NO	NO	NO	

① 测试标准为 JIS。

② 测试条件为 230℃、10kg；其他测试条件为 230℃、5kg。

4.3.4 聚烯烃类弹性体应用

聚烯烃类热塑性弹性体由于性能优异，所以广泛应用于工业和消费品方面，主要用于汽车部件，另外还用于体育设备、动力及常用工具，电线电缆、软线及接插件，软管、密封件和垫片，设备、机械、医疗器械以及结构材料。

(1) 汽车 零部件如空气管道、防护罩、软管、轴套等。

(2) 建筑 门缝胶条、排水口密封、玻璃密封条和卫生设备等。

(3) 电气电子 电线电缆绝缘护套、支座、变压器外壳、按键焊盘膜片等。

(4) 机械工具 防冲杆、垫片垫圈、手持工具的柄和手把、车轮等。

(5) 运动器械 球拍手柄、枪托垫、滑雪雪杖手柄等。

(6) 橡胶制品 鞋靴、软管、垫片、支脚、管材等。

第5章 再生橡胶

5.1 再生橡胶的主要特征与分类

5.1.1 主要特征

再生胶就是由废橡胶制品转化为塑性橡胶的再生材料，它可以单独作为生胶使用也可与其他橡胶并用。因此，再生胶就是一种用废品或废胶制成的再生产品，如果废胶经过处理（脱硫），就比较容易转化为塑性橡胶。塑性橡胶像标准天然橡胶或合成橡胶一样，可以进行混炼、加工和硫化，在大多数情况下，它通常与其他生胶并用以补偿加工性和物理性能。

再生胶最早的生产方法有碱法和油法等。碱法生产落后，再生胶质量低劣，已被淘汰；油法生产设备简单，工艺简便，再生胶质量比碱法为优，至今仍在使用。随着再生胶生产的发展，出现了水油法。虽然该法生产设备复杂、投资较大，但因再生胶质量好、产量大，所以发展很快，成为目前生产的主要方法。

再生胶是橡胶工业的原料之一，能部分代替生胶用于橡胶制品降低成本，还能减少混炼动力消耗，改善压延、压出半成品的收缩性和橡胶制品的耐自然老化、耐油、耐酸碱等性能。

再生胶大量用于轮胎垫带、胶鞋海绵和某些橡胶配件。此外也掺用于力车胎面胶、翻胎胶、胶鞋大底以及轮胎的油皮胶、帘布胶和胎面胶。

5.1.2 再生橡胶的分类

再生胶的质量决定于原生胶的种类。因此再生橡胶可根据原料废胶进行分类。在日本工业标准（JIS K6313-1995）中。将再生胶分为以下六类。

(1) AN类 以天然橡胶为主的汽车内胎废胶为原材料的再生胶。

(2) AI类 以丁基橡胶为主的汽车内胎废胶为原材料的再生胶。

(3) BT类 以载重车、公共汽车等大型汽车轮胎胎面胶或同类废橡胶为原材料的再生胶。

(4) BP类 以乘用车胎胎面胶或同类废橡胶为原材料的再生胶。

(5) C1 以汽车内外胎以外的废橡胶为原材料的再生胶，A级。

(6) C2 以汽车内外胎以外的废橡胶为原材料的再生胶，B级。

除此之外，现在还少量生产带色再生胶、非污染再生胶、充油再生胶和特种再生胶等品种。

5.2 再生橡胶技术

5.2.1 再生技术

橡胶再生方法大体上可以分为三类：物理再生技术、化学再生和生物再生技术。

5.2.1.1 物理再生技术

物理再生是利用外加能量，如力、热-力、冷-力、微波、超声波等，使交联橡胶的三维网络破碎成碎片。除微波和超声波能真正地再生橡胶外，其余的物理方法只是粉碎技术，即制作胶粉。这些胶粉只能作为非补强性填料。利用微波、超声波等物理能量能够达到满意的橡胶再生效果，但设备要求高，能量消耗大。

(1) 微波再生 通过控制微波强度，可以有效地破坏交联键而不损害橡胶分子主链，从而使再生的橡胶具有生胶的性能。但只有含极性基团（如硫黄硫化）的硫化胶才适合于微波再生， $915 \sim 2450\text{MHz}$ 及 $0.324 \sim 1.404\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的能量足以裂解交联键而不破坏分子主链。

(2) 超声波再生 利用超声波也能够选择性地破坏交联键而保留分子主链,使硫化橡胶达到再生的目的。如将 NR 硫化胶施以 50kHz 的超声能量 10min,可获得优良的再生胶,然后将其硫化,可以获得与原胶相似的性能。

(3) 电子束再生 电子束辐照再生方法是利用 IIR 独有的对射线敏感性特征,借助电子加速器的高能电子束,对其产生化学断键-解聚效应,使之获得再生。

大多数橡胶弹性体在射线作用下发生结构化交联反应,只有极少含叔碳原子基团结构单元的胶种,如 IIR 和 IIR 硫化胶等在高能辐射场下呈现降解反应。

由于 IIR 分子的降解度(分子量的降低)与辐射剂量在一定范围内呈线性相关,因此,通过调节辐照剂量,可以方便地产生不同分子量和不同塑性值的 IIR 再生胶,以满足不同产品的需要。电子束辐射粒子注量与 IIR 再生胶性能之间的关系如表 5-1 所示。

表 5-1 再生胶性能与电子束辐射粒子注量的关系

项 目	胶 囊		
	内 胎		
辐射粒子注量/kGy	50	25	50
300%定伸应力/MPa	7.4	5.4	4.5
拉伸强度/MPa	10.9	11.2	10.6
扯断伸长率/%	397	555	637
撕裂强度/kN·m ⁻¹	32	40	44

IIR 再生胶可以任意比例与二烯类橡胶共混,扩大了 IIR 共混胶的品种范围。同时掺有 IIR 再生胶的 IIR 或其他橡胶胶料,其加工性能明显得到了改善,且硫化时间缩短,抗撕裂性能也得到了提高。

电子束再生 IIR 技术是冷加工工艺,过程中不产生废料,不存在热加工工艺带来的环境污染问题。

5.2.1.2 化学再生技术

化学再生是利用化学助剂,如有机二硫化物、硫醇、碱金属等,在一定温度下,借助机械力破坏橡胶交联键,达到再生目的。在化学再生过程中,要使用大量的化学品,需要高温和高压,而这

些化学品几乎都是难闻和对人体有害的。

(1) 二硫化物和硫醇为再生剂 二硫化物和硫醇再生剂主要有二硫化二苯、二硫化二苄、二戊基化二硫、丁硫醇、硫酚等。一般将废胶粉末与再生剂混合(浸泡溶胀几小时至几十小时),然后加热至 180°C 左右维持几小时至几十小时。如以烷基酚硫化物为再生剂,使用5目胶粉,在 188°C 下处理4h,可以制得SBR、CR和NBR的再生胶。

将SBR细胶粉与二芳基二硫化物再生剂混合溶胀至少12h,然后以不超过3cm的厚度装入托盘,放入直径1.5m,深3.8m的反应釜内,保证釜内良好的空气和蒸汽循环,加压至0.4MPa,然后关掉空气,使蒸汽升压至 $0.8\sim 0.9\text{MPa}$,温度至 190°C ,维持3~5h。这种方法制得再生胶的性能一般。不损害C—C键而选择断裂C—S和S—S键的化学试剂,见表5-2。

表5-2 选择性断裂化学键的化学试剂

试剂名称	选择交联键的位置	试剂名称	选择交联键的位置
三苯膦	多硫键转换为单硫键和少量双硫键	二硫苏糖醇	双硫键转换为2个巯基
二正丁基亚磷酸钠	双硫键和多硫键	氧化铝锂	双硫键和多硫键
丙硫醇/哌啶	多硫键	苯基锂(在苯中)	多硫键和双硫键
1-己硫醇	多硫键和双硫键	碘代甲烷	单硫键

(2) 无机化合物为再生剂 将胶粉悬浮于甲苯、环己烷等溶剂中,在金属钠的存在下,在 300°C 下隔氧处理,可使单硫键、双硫键和多硫键断裂,使再生的橡胶具有与初始生胶完全相同的结构。

采用铁基催化剂和铜基催化剂,也使硫化交联键断裂得到了橡胶溶液。

(3) 其他化学再生剂 采用硫代乙酸的甲苯溶液与30目胶粉混合,室温溶胀24h,然后在 120°C 下轧炼,获得了力学性能良好的再生胶。

(4) 化学降解 将废胶粉悬浮于三氯甲烷中,用含臭氧的氧气在室温下鼓吹,然后用过氧化氢进行处理,得到含—COOH基的液体橡胶,这种液体橡胶可用三(2-甲基-1-吡丙啶基)氧化磷在

100℃下硫化。

5.2.1.3 生物再生技术

NR 胶乳可以生物降解。但加入硫黄和其他配合剂将其转化为一种技术材料后，生物降解就难以实现了。

生物降解可利用矿质化学营养细菌可以降解悬浮于水中的橡胶粉末的表面，从而使其在与原始生胶混合并用时，表面橡胶分子链可以扩散到原始生胶中，并在硫化时与原胶结合在一起。

利用细菌可以分离元素硫和硫酸，这个技术的意义在于可以利用简单的方式同时获得再生胶和硫黄。

5.2.2 再生剂

随着橡胶工业的发展、硫化方法的不断改进和新型防老剂和补强剂的采用，增加了废橡胶再生的困难，单靠加热不能达到再生目的，必须使用软化剂和活化剂。此类软化剂和活化剂称为再生剂。

5.2.2.1 软化剂

软化剂是膨胀剂和增塑剂（增黏剂）的总称。膨胀剂是指起预增塑作用的低沸点物质而言，例如双戊烯、双萜烯等。增塑剂（增黏剂）是指起增塑作用的高沸点物质而言，例如古马隆、松焦油、氧化松浆油（受尔油）、石油加工副产品中的重馏分等。

生产实践表明：单独使用一种软化剂，再生效果不佳；采用两种以上软化剂并用，能提高再生效果，获得优良的工艺加工性能和物理力学性能的再生胶。

目前再生胶生产中使用的软化剂，根据来源的不同，可分为下列几类。

① 植物油系 包括松香、松焦油、松节油、松香裂化油、氧化松浆油、山苍子油、萜烯等。

② 煤焦系 包括煤焦油、古马隆树脂、煤沥青等。

③ 石油系 包括石油加工过程中苯酚和糠醛抽出物（如三线油、六线油、机油）、裂化渣油、重油、残渣油、石油树脂、石油沥青等。

④ 合成物系 包括邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、高级脂肪醇、高级脂肪酸等。

现将常用的几种软化剂组成和性能介绍如下。

① 煤焦油 是焦化工厂中炼焦的副产品。组分复杂，由酚类、烷基芳香烃、吡啶、萘、蒽、沥青等组成。此种软化剂制成的再生胶，有较高的物理力学性能，但污染性较大，捏炼和精炼有刺激味道。

② 松焦油 是松树根干馏的原油经分出轻油后，所剩下的黑色黏稠液体。此种软化剂制成的再生剂，有良好的工艺加工性能和物理力学性能，无污染性。

③ 氧化松浆油 是造纸工业中的副产品松浆油原油，经氧化改性得到的质量均匀、性质稳定的黏稠液体。树脂酸含量占 50% 左右。再生效果与松焦油相似。

④ 松香 为透明的黄色或橙黄色固体物质。再生过程中采用不含树脂酸的软化剂时，一般可加入少量的松香，来提高再生胶的黏性。松香用量不宜过多，否则影响再生胶的耐老化性能。

⑤ 三线油、六线油 为带侧链环状化合物含量较多、脂肪烃含量较少的黏稠状液体。此种软化剂制成的再生胶无污染性，但物理力学性能较低。与其他软化剂（如氧化松浆油、松焦油）并用，能提高再生效果，改善物理力学性能。

⑥ 裂化渣油 是石油加工中的残余物，黑色黏稠液体。此种软化剂制成的再生胶虽有较好的物理力学性能，但污染性较大。

5.2.2.2 活化剂

废橡胶再生过程中能大幅度缩短再生时间，减少软化剂用量，改善再生胶工艺加工性能的物质叫做活化剂。

应用较广泛的活化剂有硫酚、硫酚锌盐以及芳香二硫化物。此外还有萘酚、多烷基苯酚和氯化硫的反应产物、噻吩及其衍生物，苯酚亚砷和硫化芳胺等。其中硫酚活性较高，但毒性大，质量不稳定；硫酚锌盐活性较低，制备工艺复杂；芳烃二硫化物类活化剂既无毒性，活性又高，制备工艺简便（见表 5-3）。

在水油法生产中使用这些活化剂后，外胎类再生时间由原来的 6~8h 缩短到 2~4h；胶鞋类再生时间由原来 3~4h 缩短到 1~2h。在油法生产中也收到了同样效果。活化剂的应用给各种合成胶的废

表 5-3 芳烃二硫化物类活化剂的外观和组成

名 称	外 观	化 学 组 成
463	黄褐色半固体	4,6-二叔丁基-3-甲基苯酚二硫化物
6810(22-S)	黄色油状液体	间二甲苯二硫化物
901	深褐色油状液体	多烷基芳烃二硫化物
703	深褐色油状液体	二甲苯二硫化物
420	深褐色黏稠状液体	多烷基苯酚二硫化物

胶再生提供了有利条件。

5.2.2.3 新型再生剂

(1) De-link 再生剂 近几年市场上出现的 De-link 再生剂给橡胶的再生开拓了全新的概念和方法。这是马来西亚科学家 Sekhar 博士和俄罗斯科学家 Kormer 博士共同研究发明的一种再生胶新技术，其基本原理是采用一种化学剂 (De-link) 使其与 S—S 键反应，而不破坏 C—C 键，只使硫化网络断裂。该技术已在马来西亚、美国、欧洲、印度、中国和日本申请了专利。专利的关键是研究发明了 De-link 化学剂。其核心 De-link 再生剂是市售各种促进剂的混合调配物，再生工艺非常简单，如废轮胎的再生工艺是先除去废轮胎胶中的金属、纤维和其他非橡胶成分，然后粗碎成小胶块，最后在开炼机上与 6% 的 De-link 化学剂混炼即成再生胶。再生后的胶料在 135℃ 下无需再加硫化体系即可还原成硫化胶，而且速度极快，整个过程不产生新的污染。鉴于其特点，国内外已有许多应用研究。

(2) RRM 再生剂 在化学再生过程中，要使用大量的化学品，如二硫化物及硫醇等，并需要高温和高压，而这些化学品几乎都是难闻和有害的，且其价格不低，因此也是不经济的。

印度开发了一种植物产品作为再生剂的技术，即利用可再生资源 (Re-newable Resource Material RRM) 作为再生剂。其效果与 De-link 再生剂相当，有着非常光明的前途。几种再生技术的比较见表 5-4。天然植物再生剂利用了可再生资源，具备了可持续发展的条件，对黑色污染的处理以及橡胶资源的回收利用具有长远意义。

表 5-4 最新橡胶再生技术的比较

项 目	超声波再生	De-link 再生剂	RRM 再生剂
温度/°C	121, 149, 176	室温	40, 60, 接近室温
压力	挤出机压力	不需要	不需要
添加物	超声能量	D-link 再生剂	RRM 再生剂
对环境的影响	无污染	—	无污染
设备	超声波发生器	开炼机或密炼机	开炼机或密炼机
再生胶凝胶质量分数	0.36	—	0.32
凝胶分子量	$M_n = 2000 \sim 4000$	—	$M_n = 11300$
凝胶交联密度/($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.06	—	—
门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	—	104	120
硫化后拉伸强度/MPa	10(SBR)	7(SBR)	4.34(NR)
扯断伸长率/%	130~250	300	280

(3) 力化学再生 日本横滨橡胶公司与丰田中央研究所合作开发一种新的废橡胶再生技术, 被称为“剪断流动场反应控制技术”, 其特点是不使用化学药剂, 只耗用电能和水, 通过给予废胶热能、压力、剪切力, 使硫化胶的硫键(交联点)发生断裂而成为性能稳定且有弹性的新型再生胶。而传统的再生胶性能会有很大降低。

采用新方法制造的再生胶经试验, 在新配方中不影响轮胎质量, 而且可降低生产成本。采用该技术可将工厂产生的废胶自行处理为新原料。

横滨公司目前已将此方法用于 IIR 胶囊和 NR 比例较高的载重轮胎胎面胶的再生。该公司用于内衬层的再生胶从外部购入, 用量为轮胎生胶量的 1.5%。此项新再生技术的应用可进一步增大再生胶用量。该公司还计划用此技术对废弃轿车轮胎进行再生, 同时打算将这种新型再生胶用在轻量化、低能耗的高性能轮胎中, 从而最终使公司内部的废弃物排放量为零。

5.2.3 再生橡胶的制备

油法和水油法再生胶生产工艺主要区别是再生工段, 其他各工段基本相同。

油法再生工段是将废胶粉送入拌油机, 经过拌油后, 装在小车上, 送进卧式蒸汽再生罐中再生。该法设备简单、易上马、投资

少、适宜胶鞋类和杂胶类的再生胶生产。如果生产外胎类再生胶则质量低于水油法。该法对小厂较为适用。

水油法再生工段是在带有搅拌器和高压蒸汽夹套的再生罐中，装入温水、再生剂和胶粉，在搅拌下以水作传热介质进行再生。再生后的胶粉还须经清洗、压水和干燥等工序处理。该法所需设备较多、投资较大，但优点是再生胶质量好、再生时间短、产量较大。该法适用于产量较大的生产，但不适宜品种变化频繁和再生条件差异较大的产品。

从油法和水油法工艺流程来看，再生胶生产工艺大致可分为粉碎、再生（脱硫）和精炼三个工段。

（1）粉碎 粉碎工段包括切胶、洗涤和粉碎三个工序。

① 切胶 经过分类的废胶，由于长短不一，厚薄差距较大，不能直接投入粉碎设备，否则严重影响设备的安全；在洗涤时也不能很好达到洗涤要求，为此必须进行切胶。

对于宽度不大于 10cm 的外胎类废胶，厚度在 3cm 以下的，切胶长度要求不大于 25cm；厚度在 3cm 以上的，切胶长度要求不大于 15cm。对于其他类废胶如水胎、管带、长条边皮等，胶层厚度在 2cm 以下的，切胶长度要求不大于 30cm。对于胶鞋类及零星模压制品等废胶，可不必切胶。其他特殊制品按具体情况确定。

② 洗涤 废胶特别是轮胎和胶鞋，由于长期和地面接触，夹杂许多泥沙等杂质，在加工过程中飞扬，影响工人身体健康和环境卫生；如将杂质带入再生胶中也会影响再生胶质量，因此必须洗涤。此工序是在锥形圆筒转鼓洗衣机中进行的。洗涤要求：洗涤时废胶投料必须保持数量均匀；水量充足，洗涤后废胶块要保持清洁。

③ 粉碎 把洗涤后的废胶块，通过粉碎机轧成胶粉，增大废胶与再生剂的接触面积，提高再生效果。废胶的粉碎有两种方法。

第一种方法：洗涤后的废胶块，经输送装置送入两只辊筒都带有沟槽的粗碎机中进行粗碎。辊距一般控制在 2mm。粗碎后胶粉粒度在 6~8mm，从滚网筛落入螺旋输送机内送入风选机中；未达

到要求的胶粉返回粗碎机。在风选机中根据胶粒和纤维密度不同除去部分大纤维，而将胶粉送入光辊粉碎机进行细碎。辊距一般为1mm左右。细碎后的胶粉进入高方筛。在高方筛中将大纤维、粗胶粉和细胶粉分离；胶粒细度外胎类在0.8~1mm、胶类和杂胶类在0.9~1.1mm的细胶粉，被送入空气分离器除去小纤维，然后送入贮粉仓；粗胶粉（细度不合格的）返回光辊粉碎；大纤维送入纤维贮存塔。在粗碎和细碎胶粉的输送设备中还装有磁选器，以除去铁屑等杂质。

第二种方法：洗涤后的胶块不经过粗碎工序，直接进入一只辊筒有沟槽另一只辊筒无沟槽的沟光辊粉碎机中进行粉碎。粉碎后的胶粉处理与第一种方法细碎后的胶粉相同。

(2) 再生 再生又叫脱硫，是再生胶生产的中心环节。再生胶性能好坏取决于再生剂的选择、配方设计和再生条件的控制。

再生剂选择原则如下。

① 随着合成橡胶的发展，橡胶制品种类也增多，要制取优良的再生胶，必须根据废胶种类选用合适的再生剂，例如天然胶一般选用松焦油、重油类；丁苯胶、丁腈胶等合成胶一般选用煤焦油、氧化松浆油或两者并用。

② 不同的橡胶制品对再生胶性能要求也不相同。如浅色制品用无污染性的再生胶，软化剂就要选用氧化松浆油或松焦油；对污染性无特殊要求，而物理力学性能要求较高的，选用煤焦油较为理想。

③ 再生剂要适应工艺特点。再生剂一般有固体、半固体（黏稠液体）、液体三种。液体适于油法，而固体和半固体在油法中操作就比较困难。三种对水油法均适用。

④ 再生剂应价廉易得，可根据各地资源、因地制宜，就地取材。

油法再生工艺如下。

① 再生剂配制。将软化剂、活化剂加热，按再生技术要求称量，于80~90℃进行混合搅拌备用。

② 再生。将贮粉仓内的胶粉称量后，装入卧式连续搅拌机内，

再把混合搅拌好的再生剂通过流量控制槽和孔板定量加入，在一定量的蒸汽下进行连续拌和。拌和后的胶粉，从搅拌机流出，通过输送机分别装盘、装车，然后送入卧式再生罐中进行再生。再生剂配制及再生技术条件见表 5-5。

表 5-5 油法再生剂配制及再生技术条件（以胶粉 100%计）

配 比		品 种									
		胎面胶		帘布层胶		胶鞋类		杂胶类		丁腈胶、氯丁胶类	
再生配合剂	软化重油/%	—		11.7		6		9.1		—	
	双萜烯/%	—		4.1		2		3.2		—	
	煤焦油/%	18.3		—		—		—		17.8	
	松香/%	1.5		0.9		0.9		0.9		3.6	
	活化剂 420/%	2.2		1.3		1.1		1.0		2.6	
	总用量/%	22		18		10		14		24	
再生条件	蒸汽压力/MPa	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7	0.5	0.7	0.5
	再生时间/h	9	14	8	12	5	7.5	6	8.5	4	6.5

水油法再生工段包括再生、清洗、压水和干燥四个工序。

① 再生。在带有搅拌装置的立式夹套的再生罐中进行。首先将预热水（约 80℃）加入再生罐，加入软化剂，然后加入活化剂，经充分搅拌后，再把贮粉仓中取出的废胶粉称量加入，在搅拌下升温再生。胶粉与水的比例一般为 1：2。再生剂配制和再生技术条件见表 5-6。

表 5-6 水油法再生剂配制和再生技术条件（以胶粉 100%计）

配 比		品 种					
		天然胶胎面胶	合成胶胎面胶	帘布层胶	球鞋	套鞋	1~2 级杂胶
再生配合剂	松焦油/%	6~7	8~10	7~9	6~8	4~6	4~6
	松香/%	3~4	3~4	3~4	1~2	0.5~1.5	0~1
	双萜烯/%	2~3	3~4	3~4			
	活化剂 420/%	0.2~0.4	0.4~0.6	0.3~0.5	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.3
蒸汽压力/MPa		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
再生时间/h		2~3	2~4	2~3	1~2	1~2	1~2

升温时先开直接蒸汽和夹套蒸汽，当达到所需温度和压力后关

闭直接蒸汽，用夹套蒸汽保持罐内温度。再生结束后必须先开减压阀门，等罐内蒸汽压力降至 0.2~0.3MPa 时，再逐渐开放料阀门，用罐内余压将再生后的胶料送到清洗罐。

② 清洗。在立式单层罐中常压工作的。胶料进罐内后，放入热水（水温 60~80℃），开底部阀门通入压缩空气（压力 0.3MPa），进行鼓泡帮助搅拌 5~10min。水洗后悬浮物、游离硫和纤维等从罐上部排除；水经滤水网（20~24 号筛）滤除；滤水后的胶料从罐底部排出，进入搅拌罐，在此罐中将胶料团打散，经可调出料口进入立式螺旋推进器，再送到螺旋压榨机。

③ 压水。在压榨机中水从排条缝隙排出，胶料从出口挤出。

④ 干燥。经压水后的胶料含水量一般在 15% 左右，还需进行干燥。干燥机有立式和卧式两种，采用夹套蒸汽加热，蒸汽压力约为 0.4MPa。干燥机还装有水蒸气排出装置，提高干燥效率。干燥前后胶料含水率控制指标见表 5-7。

表 5-7 干燥前后胶料含水率控制指标

再生胶品种	压水后含水量 /% <	干燥后含水量/% <
胎面再生胶	15	7
碎块再生胶 ^①	18	8
帘布层再生胶	20	8
套、球鞋再生胶	12	6
1~2 级杂胶再生胶	15	7
3 级杂胶再生胶	17	8

① III 级外胎。

(3) 精炼 精炼工段包括捏炼、滤胶、回炼和精炼四个工序。

① 捏炼 经再生后的胶粉一般可塑性较低，为进一步提高可塑性，必须进行捏炼。捏炼的方法有两种。

第一种为薄通连续捏炼法。将干燥后的胶粉通过输送机加入捏炼机进行薄通，辊距约 1mm、辊温在 70℃ 以下。薄通后的胶片用后辊刮刀将胶片刮落到输送带上再送到第二台捏炼机上进行薄通，这样依次多台进行达到塑性要求。

第二种单机自动翻炼捏炼法，是将干燥后的胶粉通过自动称量

装置称量，然后加入捏炼机进行捏炼。辊距 1~2mm，辊温 70℃ 以下，时间 6~8min。捏炼后的胶片自动落入翻料装置，再送入该机中捏炼，如此反复进行达到塑性要求。

捏炼后的再生胶可塑度要求达到 0.25~0.35。

② 滤胶 为保证杂质不混入再生胶中，捏炼后的胶料必须进行滤胶。滤胶是将捏炼后胶料送入滤胶机内，洁净胶料从机头排出；杂质被机头滤网挡住，再将洁净胶料送返回炼机进行回炼。滤胶操作中应注意：滤胶前将滤胶机充分预热，机头温度一般为 80~100℃，机身温度为 50℃ 左右；滤胶开始时关闭预热蒸汽，逐渐开启冷却水，使机头温度保持在 120℃ 以下，机身温度保持在 60℃ 以下；滤胶时间不宜过长，否则易焦烧，影响再生胶质量；滤胶后必须对滤网和机头处积胶进行清理，根据情况及时更换滤网。

③ 回炼 在带有刮刀装置的开炼机中进行的。操作以薄通方法为好，辊距约 1mm，辊温在 70℃ 以下，经回炼后胶料可塑度达到 0.3~0.4。

④ 精炼 再生胶生产中最后一道工序，对提高再生胶质量有重要作用。精炼是在精炼机中进行的。精炼机辊筒呈腰鼓形，在小辊距下能将硬颗粒（未再生好的胶粒）挤到辊筒两侧除掉。该机工作速度比较大，因而对胶料的剪切作用也较大，能促使橡胶分子链的断裂，提高再生胶可塑度和外观质量。精炼操作时，胶片厚度控制在 0.2~0.4mm，辊温约在 90℃ 以下。辊温高，胶片薄，再生胶性能低。辊温对再生胶质量影响较大，精炼时为了得到厚度和质量均匀一致，辊温应保持低温和稳定。从精炼机下来的胶片，经自动卷取切割装置切成大小相等，重量相近的胶块，涂以隔离剂即得再生胶成品。精炼次数一般以二遍为好。

5.3 再生橡胶的性能

5.3.1 基本性能

再生胶的优点是：①可缩短混炼时间；②未硫化胶尺寸稳定

性优异；③黏度与温度的相关性小；④混炼加工生热小，是易焦烧胶料不可缺少的配合剂；⑤硫化中的形状保持性优异，即不易产生塌模现象；⑥硫化速度快，硫化平坦性好；⑦耐热老化性优异。再生胶不单纯作为廉价增容剂使用，还可用作提高混炼、成型和硫化工序生产效率的高级配合剂。再生胶的缺点主要表现在物理性能方面，即耐磨耗性、压缩永久变形、抗屈挠龟裂等性能较差。再生胶主要用于内胎、胶带、胶管等工业制品以及压敏胶黏剂等。

再生橡胶基本性能见表 5-8。

表 5-8 再生橡胶的基本性能

种类		水油法外胎类			水油法胶鞋类	
		一级品	二级品	三级品	合成胶	一级品
水分/%	≤	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
150℃加热失重/%	≤	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
灰分/%	≤	8.00	12.00	15.00	10.00	32.00
丙酮抽出物/%	≤	22.00	23.00	23.00	30.00	14.00
纤维含量/%	≤	0.10	0.70	1.00	0.70	0.60
可塑性(威廉)		0.35~0.55	0.35~0.55	0.35~0.55	0.25~0.45	0.40~0.55
拉伸强度/MPa	≥	8.3	6.9	5.4	6.9	5.4
扯断伸长率/%	≥	380	360	350	350	370

种类		油法胶鞋类		水油法、油法杂胶类		
		二级品	一级品	二级品	一级品	二级品
水分/%	≤	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
150℃加热失重/%	≤	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
灰分/%	≤	38.00	32.00	38.00	30.00	40.00
丙酮抽出物/%	≤	16.00	18.00	20.00	20.00	25.00
纤维含量/%	≤	0.80	1.50	2.00	0.10	1.00
可塑性(威廉)		0.40~0.55	0.40~0.55	0.40~0.55	0.40~0.60	0.30~0.55
拉伸强度/MPa	≥	4.9	4.9	4.4	5.9	3.9
扯断伸长率/%	≥	350	280	250	400	270

再生橡胶标准规范及性能要求见表 5-9。

表 5-9 各种再生橡胶的等级和化学、物理性能指标 (GB 13460—1992)

等级	品种	轮胎再生橡胶			胶鞋再生橡胶		杂品再生橡胶	
		优级	一级	合格	优级	一级	一级	合格
水分/%	≤	1.20	1.20	1.20	1.30	1.50	1.20	1.50
灰分/%	≤	10.00	12.00	15.00	32.00	38.00	30.00	40.00
丙酮抽提物/%	≤	20.00	25.00	28.00	17.00	19.00	20.00	25.00
拉伸强度/MPa	≥	9.50	8.00	6.00	5.50	4.00	5.50	3.50
扯断伸长率/%	≥	390	360	320	350	230	350	230
门尼黏度(ML 1+4,100℃)	≤	70	75	80	80	80	70	80

5.3.2 再生橡胶分类

5.3.2.1 再生普通合成胶

合成胶由于结构和性能与天然橡胶不同,此外,不同的合成胶又有各自的特殊性能,对再生配方和工艺条件的要求也各不相同。对氯丁橡胶和丁腈橡胶等耐油废胶料的再生,试验表明,煤焦油、松焦油、氧化松浆油皆可作为软化剂,而酯类软化剂并无明显再生效果。丁腈橡胶、氯丁橡胶具有较高的抗氧化性和耐油性,因而用油法或水油法再生时,需要适当改变再生条件,增加软化剂和活化剂用量(与天然橡胶比)。合成胶再生胶较天然橡胶再生胶具有较高的物理力学性能,但在使用中硫黄和各种配合剂的用量应比使用天然橡胶再生胶时多些。合成胶的再生技术条件与性能见表 5-10。

5.3.2.2 再生硅橡胶

由于硅橡胶具有很多优异的性能,而且价格较贵,因此使废胶(废硫化边皮、废品)再生利用,对节约原材料,降低生产成本,具有重大的经济意义。

硅橡胶再生工艺过程包括:精选、切块、裂解、精制与配料。即首先将废胶进行清洗,去除垃圾和杂质,然后进行挑选和分类,切成小块,送往裂解。

裂解的方法很多,有机械轧炼裂解、直接蒸汽热裂解、干热裂解和化学裂解等。

表 5-10 合成胶再生技术条件与性能

胶种	废胶来源	工艺条件	配方	物理力学性能				
				可塑度 (威)	拉伸强度/ MPa	伸长率/%	硬度 (邵尔 A)	永久变形/%
氯丁橡胶	道轨垫	水油法 0.95MPa, 4h	胶粉 100, 煤焦油 40, 松香 5, 活化 剂 6810 2	0.345	9.2	552	62	35
氯丁橡胶	道轨垫	油法 0.6MPa, 4h	胶粉 100, 煤焦油 40, 松香 5, 活化 剂 463 1.5	0.437	8.9	535	73	42
丁腈橡胶	—	水油法 0.95MPa, 2h	胶粉 100, 煤焦油 12, 氧化松浆油 28, 松香 5, 6810 2	0.415	9.6	345	64	13
丁腈橡胶	纺织 配件	水油法 0.95MPa, 2h	胶粉 100, 煤焦油 12, 氧化松浆油 28, 松香 5, 活 化剂 6810 2	0.468	12.3	619	60	21
丁腈橡胶 (加聚氯乙烯)	—	油法 0.4MPa, 8h	胶粉 100, 煤焦油 16, 氧化松浆油 28, 松香 5, 活 化剂 703 3	0.293	11.8	440	81	76
丁苯橡胶	胎面	水油法 0.95MPa, 5h	胶粉 100, 煤焦油 28, 松香 3, 活化 剂 463 1.5	0.234	10.0	440	—	—

注：除使用表中几种活化剂外，使用 420、901 皆可达到同样再生效果。

一般再生胶的性能比生胶差，拉伸强度、伸长率、撕裂强度和压缩永久变形性能均较低，硬度稍大。其拉伸强度一般为 3.0~4.0MPa，伸长率为 100%~150%。随填料用量增加而硬度增大，伸长率降低。当单用再生胶时，除加入补强性填充剂白炭黑外，为

降低成本，还可加入弱补强性填充剂（如二氧化钛或氧化锌 50~100 份），并应加入适量的硫化剂（比一般生胶增加一倍左右），以保持硫化胶具有一定的硬度。当生胶中掺用 30~50% 再生胶时，其硫化胶的物理力学性能变化不大（仅强力和伸长稍低），能耐 250~300℃ 的高温老化。一般再生胶最高掺用量可达 70%~80%。再生胶可单独用于制造胶板，不宜单独用作压出制品。若再生胶经过滤（200 目滤网）后与生胶并用，则可用来制造轧出制品。

影响硅橡胶再生的因素如下。

(1) 填料 硅橡胶所用的填料，直接影响边角料的再生，为了说明这个问题，用相同质量的边角料（300g）放入炼胶机上反复轧炼，直至胶料包辊，目测包辊胶料至表面光滑时为止，这个过程所花费的时间如表 5-11 所示。

表 5-11 轧炼不同填料硅橡胶胶料所需用的时间

填 料	乙炔炭黑	乙炔炭黑 70% 沉淀 法白炭 黑 30%	钛白粉	沉淀法 白炭黑	沉淀法白 炭黑 70% 气相法白 炭黑 30%	气相法 白炭黑
轧炼时间/min	26	41	50	63	135	210

(2) 轧炼温度 炼胶机两辊筒的温度对机械轧炼亦有影响，试验证实：①调节两辊筒温度至 $(35 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，两辊筒间胶料能正常轧炼；②调节两辊筒温度至 $(70 \pm 10)^\circ\text{C}$ ，胶料在两辊筒间打滑或浮在两辊间，呈间断式轧炼，当温度冷却后又能恢复正常轧炼。

(3) 加料方法 在轧炼过程中，加料的方法亦对轧炼胶料质量和轧炼时间是有影响的。以导电硅橡胶（填充乙炔炭黑）边角料轧炼为例见表 5-12。选用混炼胶/再生胶比例为 65/35 这一配比的胶料生产医用电极板，其性能完全可以达到使用要求（见表 5-13）。

5.3.2.3 再生氟橡胶

氟橡胶是一种具有很多优良性能的贵重弹性材料，对于加工过程中产生的胶边、废品等再生利用，具有重大的技术经济意义。

氟橡胶的再生通常是指将一次定型硫化物（即一段硫化物）进行再生利用。再生的方法有化学法和机械法两种。

表 5-12 加料方法对轧炼导电硅橡胶废胶料时间的影响

加料方法	不加乙炔炭黑	先轧炼 10min 后 加质量 5% 的乙炔炭黑 再轧炼 10min 后加 质量 5% 的乙炔炭黑	轧炼 10min 后加质量 10% 的乙炔炭黑
轧炼时间/min	32	25	29

表 5-13 导电硅橡胶胶料中掺加再生导电硅橡胶后的物理力学性能对比

混炼胶 /再生胶	体积电 阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	硬度(邵 尔 A)	扯断 伸长 率/%	拉伸 强度 /MPa	混炼胶 /再生胶	体积电 阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	硬度(邵 尔 A)	扯断 伸长 率/%	拉伸 强度 /MPa
100/0	180	53	205	4.2	50/50	189	59	175	3.2
75/25	182	55	201	4.0	25/75	198	62	148	2.9
65/35	183	56	190	3.8	0/100	204	68	102	2.5

化学法是将硫化胶中的交联键氧化破坏而获得含填料的再生胶。此种再生胶经重新配合后和新胶性能接近，可像新胶一样用作密封制品。再生方法举例如下：将配方（质量份）为 Viton A 100，炭黑 25，Mgo 20，2# 硫化剂 1.3 的胶料，经 160℃ 定型硫化的胶片进行再生。其方法是將此胶片 20g 加入含有 2mL 醋酸和 1g 高锰酸钾的 200mL 丙酮中，经 4h 溶解搅拌均匀后，加入 20mL 浓的碳酸氢钠溶液使之沉淀。沉淀物经水洗、干燥即得再生胶。在此再生胶中配入氧化镁和硫化剂，进行 160℃ 模压硫化和 204℃ × 24h 二段硫化，其性能和原胶比较如表 5-14。

表 5-14 再生胶和原生胶的性能比较

性能 胶别	硬度(邵 尔 A)	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	204℃ × 16h 老化后		204℃ × 24h 压缩(25%) 永久变形/%
				拉伸强 度/MPa	伸长 率/%	
原胶	71	16.5	220	10.0	120	48
再生胶	72	13.7	200	9.1	135	40

机械法是将需要再生的硫化胶经清理除去金属件、织物及其他杂质后，进行洗净、烘干，然后放在炼胶机上轧碎，并反复薄通

(约 30~50 次) 至胶片表面光滑为止。此法所得再生胶性能 (特别是耐热、耐介质性能) 较原胶差, 对于要求较高的制品不能全用再生胶, 但在原胶中掺用 20% 左右, 对硫化胶性能影响不大 (见表 5-15)。该法操作简便, 不消耗溶剂, 是一种适合工厂实际应用的方法。

表 5-15 再生胶与原胶及并用胶的性能比较^①

配 方 编 号		A			B-1			B-2		
原胶/再生胶(质量份)		100/0	80/20	0/100	100/0	80/20	0/100	100/0	80/20	0/100
室温物理力学性能	硬度(邵尔)	75	78	86	75	80	86	72	75	79
	拉伸强度/MPa	14.9	12.1	14.8	16.8	15.0	19.1	15.2	16.3	17.0
300℃ × 24h 老化后性能	伸长率/%	240	228	120	308	220	147	343	260	236
	硬度(邵尔)	—	85	94	81	—	89	75	—	90
200℃ × 24h 压缩(20%)永久变形/%	拉伸张度/MPa	—	10.7	15.3	15.2	—	24.6	10.9	—	12.6
	伸长率/%	—	166	—	241	—	66	305	—	150
30% 硝酸 90℃ × 24h 体积变化/%	压缩	—	67	—	70	67	72	68	—	—
	30% 硝酸 90℃ × 24h 体积变化/%	—	—	—	—	—	—	15.91	18.52	—

① 胶料配方 A VitonA 100, MgO 15, 喷雾炭黑 5, 氟化钙 30, 3# 硫化剂 3;
 B-1 VitonB 100, MgO 15, 喷雾炭黑 20, 3# 硫化剂 3;
 B-2 VitonB 100, PbO 20, FT 炭黑 20, 3# 硫化剂 3;
 再生胶中硫化剂用量 A 和 B-1 1.5 份; B-2 1 份。

5.3.3 再生橡胶性能的主要影响因素与控制

(1) 再生活化剂品种及用量对再生胶性能的影响 影响再生胶性能的因素很多, 但是再生剂、活化剂及软化剂为主要因素。活化剂的作用是在再生过程中能分解出游离基, 不但加速热氧化速度, 而且能稳定硫化胶裂解出的游离基, 从而加速再生速度。表 5-16 给出的是废乳胶手套分别用 3 种再生活化剂在同样的再生工艺条件下进行再生所得乳胶再生胶的性能。结果表明 3 种活化剂均适用于乳胶再生, 所得再生胶性能有一定差异, 如 Y-3 所得再生胶的可塑度稍小, 但拉伸性能较好, Y-1 和 Y-2 的可塑度较合适, 然而拉

伸性能稍差。

表 5-16 活化剂品种对乳胶再生胶性能的影响

再生活化剂	Y-1	Y-2	Y-3	再生活化剂	Y-1	Y-2	Y-3
门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	79.0	75.5	98.0	扯断伸长率/%	695	687	641
300%定伸应力/MPa	2.1	2.2	2.8	扯断永久变形/%	26.4	31.8	20.4
拉伸强度/MPa	18.3	18.3	20.1	硬度(邵尔 A)	44	46	43

表 5-17 给出了 Y-1 活化剂的陈化时间对再生胶性能的影响, 结果表明陈化时间对活化剂的再生效果有一定影响。陈化 2.7 年, 除再生胶拉伸强度有所降低外, 其他性能变化不大, 说明 Y-1 活化剂品质比较稳定。

表 5-17 陈化时间对乳胶再生胶性能的影响

陈化时间/d	0	58	485	970	陈化时间/d	0	58	485	970
门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	79.0	—	83.0	66.5	扯断伸长率/%	745	720	695	753
300%定伸应力/MPa	2.1	2.2	1.9	1.8	扯断永久变形/%	33.2	26.0	29.2	32.2
拉伸强度/MPa	21.5	19.0	15.9	16.8	硬度(邵尔 A)	42	44	44	42

由表 5-18 给出的活化剂用量对再生效果影响的结果看出, 随着活化剂用量增加, 再生胶的门尼黏度 (ML) 下降; 硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率在再生活化剂用量为 1.0~1.5 份时出现极大值。用量少时, 废胶再生程度低, 塑性小; 用量太多会导致过塑炼, 故强度反而下降。因此, 适量的再生活化剂是必要的。

表 5-18 活化剂用量对再生效果的影响

名称	废 乳 胶				胎 面 胶			
活化剂用量/份	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
门尼黏度(ML 1+4, 100°C)	66.0	66.0	64.5	58.5	74.5	72.5	67.5	54.0
拉伸强度/MPa	17.7	20.1	19.7	19.4	9.8	10.8	11.0	11.0
扯断伸长率/%	608	605	650	607	300	343	357	333

(2) 软化剂品种和用量的影响 软化剂可使硫化橡胶网络蓬松, 改善再生活化剂在胶中的分布, 加速氧化断链进程, 同时还可抑制凝胶化。不同软化剂因其与橡胶的相容性不同而对再生效果产生差异。表 5-19 结果证明了这一论述。由结果可知石油系重油及松焦油等软化效率较高。所得再生胶性能较好。

表 5-19 软化剂品种的影响

软化剂	松残油	废乳胶重油	石油树脂	软麻油	胎面胶重油	松焦油
拉伸强度/MPa	19.4	21.0	18.0	5.6	10.0	10.5
扯断伸长率/%	601	705	681	366	393	300

由表 5-20 结果看出, 随软化剂用量增加, 再生胶门尼黏度下降, 塑性增加, 其硫化胶性能在 5~15 份软化剂时出现峰值。如乳胶再生胶若不加软化剂, 其拉伸强度仅为 2.5MPa, 而添加 5 份软化剂即可使拉伸强度提高约 9 倍 (22.5MPa)。足见软化剂在废胶再生中的重要性。软化剂用量少时, 再生胶 ML 过高, 加工性能不佳; 软化剂用量过多, 虽然可塑性提高, 但硫化后的拉伸强度和扯断伸长率均下降。因此, 软化剂用量应适度, 乳胶再生时, 软化剂一般为 10 份, 胎面胶再生则为 10~15 份。

表 5-20 软化剂用量的影响

名称	废 乳 胶					胎 面 胶			
	0	5	10	15	20	5	10	15	20
软化剂用量/份									
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	—	68.0	60.0	56.0	57.0	130.0	72.5	61.5	55.0
拉伸强度/MPa	2.5	22.5	20.1	18.4	16.6	10.4	10.8	9.8	9.1
扯断伸长率/%	200	663	605	600	572	273	343	337	348

(3) 胶粉粒径及杂质的影响 一般认为, 胶粉粒径愈小 (目数高), 再生活化剂分散愈均匀, 再生效果愈好。表 5-21 表明, 在相同再生条件下, 胶粉粒径在 16~40 目范围内, 对再生胶性能影响不大。采用适度目数的废胶粉, 既不影响再生胶质量, 又可降低能耗, 提高产率。

胶粉的灰分来源于废胶中的无机填料或砂土等。灰分高, 再生胶强度下降 (表 5-21)。

表 5-21 胶粉目数及灰分的影响

项 目	胶粉目数/目			灰分/%	
	16	30	40	6.2	24.1
拉伸强度/MPa	11.8	11.8	11.9	11.7	9.3
扯断伸长率/%	368	300	302	393	418

注：活化剂 1 份；软化剂 15 份。

(4) 精炼程度的影响 表 5-22 列出的是不同精炼时间（或次数）对再生胶性能的影响。结果表明，随着精炼时间增加，再生胶 ML 下降，可塑度增加，但硫化胶拉伸强度有所降低。乳胶（即天然胶）更为明显，这可能与精炼时间延长，橡胶分子链和交联链在机械剪切力作用下断裂加剧，分子量过低，硫化胶网络结构缺陷增加，强度下降有关。因此，控制适宜的精炼时间对再生胶质量和节能至关重要。

表 5-22 精炼程度的影响

类 别	废 乳 胶		胎 面 胶		
精炼时间/min	10	40			
精炼次数/次			30	45	60
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	72.0	41.5	87.0	66.0	41.0
拉伸强度/MPa	21.4	13.2	11.7	10.2	9.6
扯断伸长率/%	653	644	302	393	372

(5) 改性剂对再生橡胶性能的影响 选用亚丁基二乙酸/含镍氧化剂聚戊二烯改性再生轮胎橡胶，并分别用开炼机和密炼机进行塑炼改性，测得其性能（见表 5-23）。

表 5-23 未改性和改性再生橡胶的性能

指 标	未改性再生橡胶	改性再生橡胶	
		密 炼 机	开 炼 机
拉伸强度/MPa	5.4	6.5	7.5
伸长率/%	360	320	300
抗撕裂强度/kN·m ⁻¹	16.7	22.5	23.0
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	23	31	34
可塑性	0.38	0.36	0.36

续表

指 标	未改性再生橡胶	改性再生橡胶	
		密 炼 机	开 炼 机
弹性恢复/mm	0.71	0.75	0.77
甲苯中的平衡溶胀度/%	384	295	290
挥发物含量/%	0.5	0.5	0.4
质量分数/%			
丙酮抽出物	23.0	21.5	20.0
氯仿抽出物	15.8	13.4	12.8
灰分	4.0	3.4	3.4

显而易见，开炼机改性由于较大的机械应力和较低的温度，比用密炼机进行化学改性显得更有效。

由此看来，通过化学改性剂改性再生橡胶能极大地改善再生橡胶的技术性能。

5.4 再生橡胶的应用

在胶料中掺用再生橡胶，将在一定程度上降低硫化胶的物理性能。制品可以安全地发挥再生橡胶的经济优势，要根据经验和实际试验来判断。再生橡胶和原料橡胶（天然橡胶或丁苯橡胶）比例的选择，必须由成品的最终用途来决定。

(1) 鞋底中的应用 鞋底胶料中使用再生橡胶是传统的做法，尽管鞋底胶料中的高苯乙烯胶的应用越来越普及，但目前再生橡胶仍广泛地使用。

(2) 胶管胶带中的应用 胶管和胶带制造，是再生胶应用十分广泛的领域，对某些制品来说，例如园艺胶管，再生橡胶可能是橡胶烃的唯一来源，当可以满足质量要求时，采用这种方法不会出现问题。但是，通常的做法是向再生胶中添加适当新胶，提高硫化胶的强度。

再生胶中游离硫的含量很低，可忽略不计。因此，可用秋兰姆进行无硫硫化，用于制备耐热胶管。下面列举蒸汽胶管内胶层配方。

蒸汽胶管内胶层配方 (份)

3# 绉片胶	100	氧化锌	4
轮胎再生橡胶	66	活性碳酸钙	240
促进剂 TT	3.5	防老剂	1.3
促进剂 DM	0.6	合计	415.4

(3) 硬质胶中的应用 使用再生橡胶制作硬质胶的代表例, 是生产硬质胶蓄电池外壳胶料。再生胶可以单独使用, 也可与丁苯或天然橡胶并用。当要求好的绝缘性时, 需使用优质的水油法再生胶。用于发动机蓄电池外壳的全再生胶典型的配方如下:

发动机电池外壳配方 (份)

轮胎再生橡胶	38.5	硫黄	6.5
硬质胶粉	11.5	煤焦油	2.5
陶土	33.0	沥青油	5.0
重质焙烧氧化镁	3.0	合计	100

配方中使用无机促进剂重质焙烧氧化镁, 最高用量为 3%, 用它配合的胶料加工过程中不易焦烧。也可较多量地使用氧化钙, 因为含氧化钙的胶料不易受到蓄电池中酸的侵蚀。用沥青油和煤焦油并用软化剂, 它们兼起润滑剂的作用, 减少了模型润滑剂的需求。用陶土作主要填充剂, 它的散热作用仅次于氧化锌, 可以把放热反应的影响降至最低, 有助于高温快速硫化而不起泡。若添加少量原料橡胶, 可改善胶料质量。

动力型蓄电池外壳壁很薄, 因此要求使用质量较好的硬质胶, 多采用原料橡胶与再生橡胶并用。

(4) 车胎中的应用 胎面胶里使用再生橡胶, 只限于断面较小的外胎, 或断面虽然较大, 但行驶速度慢的轮胎。胎面胶使用再生胶时, 人们不得不严肃对待再生胶对回弹性、撕裂和疲劳的影响。就回弹性看, 使用再生橡胶使这一性能显著下降。回弹性越低, 滞后损失越大, 滞后损失是胎面行驶过程中生热的主要原因, 随着温度上升, 橡胶的所有性能全部受到影响, 特别是造成撕裂和耐疲劳性能的下降。车辆的耗油量也因轮胎的这些能量损失而增加。

断面较大的轮胎, 由于使用条件苛刻和橡胶导热性差, 其行驶温度特别高, 因此不能使用丝毫再生胶, 否则将引起危险的高温。

飞机轮胎和载重胎等，由于对抗疲劳性能的要求，妨碍了再生胶的应用。此外，在小客车、摩托车车胎中使用再生胶会影响耐磨性能。因此，再生胶只限于翻胎胎面胶中。下面列举一配方例。

翻胎胎面胶配方（份）

天然胶	70	胎面再生橡胶	50
硫磺	2.5	硬脂酸	3
促进剂 CZ	0.7	石蜡	0.6
促进剂 DM	0.1	松焦油	5
氧化锌	5	防老剂 PA	1.2
迟延剂	0.5	防老剂 4010	0.8
高耐磨炭黑	36	合计	175.7

对于小规格载重车胎、小客车轮胎，可以把少量再生橡胶用于内层帘布贴胶和隔离胶。以 100 份新聚合物为基础，可以安全地添加 60 份再生橡胶。优质再生胶可用作胎圈或三角填充胶条胶料的压延操作助剂。

自行车胎只要是黑色的，通常可以掺用一定比例的再生胶。胎面和胎体胶料都可以天然胶，丁苯胶和再生胶并用来配合，掺用比例取决于所要求的质量以及加工性能。

(5) 胶黏剂中的应用 胶黏剂中所用的再生橡胶大多来自天然橡胶，由于硫化后再生橡胶中导入了较多的极性基团，同时产生高度技术结构，与天然胶胶黏剂相比，对橡胶与金属结合制品的粘接强度，没有不利影响，同时具有良好的耐老化性能和耐热性能。

由再生橡胶制备的胶黏剂可分为两类：一类是把再生橡胶分散在水介质中；另一类是把再生胶分散在适宜的有机溶剂中。

再生橡胶水分散体的制备是把再生橡胶与所需的增塑剂、树脂、填充剂一起，在具有 Z 形刀片的捏合机内捏炼，使之细分成胶体微粒子，然后加入分散剂，使粒子外表面有一层可使粒子保持悬浮的亲水保护层，当分散剂完全混入后，慢慢加入适量水，使相态发生变化后，稀释至适当浓度。目前它主要用于带背衬针织地毯及各种不同的背衬。这类胶黏剂的一个优点是能浸润油污表面，如金属表面，并与之粘接。

再生橡胶分散在适宜溶剂烃、氯化烃中，并添加树脂使之产生

具有流变性能和粘接性能的溶液，这类胶黏剂的性能受到树脂种类和用量，再生胶品种、填充剂品种和用量的影响。再生胶通常用水油法再生橡胶。与天然橡胶胶黏剂相比，优点：价格低；粘接性好，耐老化；固体物含量高，具有易涂刷、易挤出特性；在垂直黏合面上不会产生流淌。缺点：耐溶剂性差；仅限于黑色。可用于粘接陶瓷瓦（砖）、吸音贴砖、小客车车身、小客车装饰物、地面瓷砖、毛毡屋顶、泡沫胶等。

（6）工业制品中的应用 再生橡胶可用于制备胶板、垫圈、把套及其他性能要求不十分高的工业制品。

第 6 章 橡胶复合材料

6.1 天然纤维增强橡胶基复合材料

天然纤维增强橡胶基复合材料主要包括棉纤维增强橡胶、麻纤维增强橡胶、毛纤维增强橡胶、石棉纤维增强橡胶和人造丝（即黏胶纤维）增强橡胶基复合材料等。

6.1.1 棉纤维增强橡胶基复合材料

6.1.1.1 棉纤维的性能

在棉纤维中，主要是使用纤维长度为 25~50mm 的优质长绒棉。

棉纤维的组成物质，主要是纤维素（占 90%~94%），其次为水分、脂肪、蜡及灰分等。

棉纤维的基本性能是：湿强力较高，延伸率较低，与橡胶粘接性能好；但耐高温性不佳（在 120℃ 下强力下降 35%），强力较低，纤维较粗（表 6-1）。因此，在要求强力高的橡胶夹布制品中，就不得不增加线的根数或布的层数，致使制品质量和厚度增加，从而造成耐热和耐疲劳性能的下降。所以，对大多数制品来说，采用这种纤维是不能满足现代橡胶工业要求的。

6.1.1.2 棉纤维织物的性能

（1）棉纤维帘布 棉纤维帘布强度低。耐热性不好，通常用于承力不大，性能要求不高的橡胶制品，如人力车胎、农用轮胎等。其规格与性能见表 6-2~表 6-5。

（2）棉帆布 棉帆布是应用于管带等制品的传统织物，目前已逐步被合成纤维织物取代，但仍有一定使用量，在部分使用要求不高或特殊的制品中还在应用，橡胶工业制品用棉帆布的规格、品种

很多, 约有 50 多种, 列入国家标准的有 26 种, 其棉帆布的结构、规格与性能见表 6-6 和表 6-7, 日本用于胶管的棉帆布规格与性能见表 6-8。

表 6-1 棉纤维的性能

断裂强度/(N/tex)	干态	0.23~0.37
	湿态	0.29~0.56
湿/干强度比/%		110~120
相对环扣强度/%		70
相对结节强度/%		90~100
断裂延伸率/%	干态	7~8
	湿态	7~11
回弹率/(延伸 2%时)		74(2%)
初始模量/(N/tex)		5.9~8.2
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		1.52~1.54
吸湿率/%	公定	8.5
	标准状态下	7
耐热性		于 120℃ 下 5h 变黄, 150℃ 分解
耐候性		良好
耐酸性		一般酸类都能侵蚀棉纤维, 其作用的强弱, 依酸的种类、浓度、温度和侵蚀时间长短而异。一般来说, 无机酸较有机酸侵蚀性大; 热稀酸、冷、浓酸可使其分解; 在冷稀酸中无甚影响
耐碱性		在氢氧化钠溶液里膨润, 但不损伤其强度
耐其他化学药品性		铜氨溶液能使其膨润或分解
耐溶剂性		不溶于一般溶剂 ^①
耐磨性		差
耐虫蛀、霉菌性		抗虫蛀, 不耐菌蚀(经漂白后, 耐菌蚀较好)
电绝缘性		干态时电绝缘性能好; 电阻率: $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

① 一般溶剂包括乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油及四氯乙烯(下同)

表 6-2 农用轮胎用棉帘布的规格

帘布 编号	经线组织/ (号/股×股)	经线 捻向	经线捻 度/(捻/m)		纬纱 号数	经线密 度/(根/10cm)	纬线密度/ (根/10cm)	幅宽/cm	总经 根数	匹长/m
			初捻	复捻						
特 1088	27/5×3	ZZS	800	400	27 或 28	88 ⁺¹ ₋₂	8 ^{±1}	91.5	806	180±3
			以上	以上				130±2	1232 ^{±2}	
特 1068	27/5×3	ZZS	800	400	27 或 28	68 ⁺¹ ₋₂	16±1	91.5	622	180±3
			以上	以上				130+3	952 ^{±2}	
特 1040	27/5×3	ZZS	800	400	27 或 28	40 ⁺¹ ₋₂	30±1	91.5	366	180±3
			以上	以上				130+3	560 ^{±2}	
1098	27/5×3	ZZS	700	350	27 或 28	98 ⁺¹ ₋₂	6 ^{±1} 8	91.5	898	180±3
			以上	以上				130+3	1372 ^{±2}	
1070	27/5×3	ZZS	700	350	27 或 28	70 ⁺¹ ₋₂	8 ^{±1} 10	91.5	642	180±3
			以上	以上				130+3	980 ^{±2}	
1043	27/5×3	ZZS	700	350	27 或 28	46 ⁺¹ ₋₂	12 ^{±1} 16	91.5	422	180±3
			以上	以上				130+3	644 ^{±2}	
								147	598	
								147	676	

续表

帘布 编号	经线组织/ (号/股×股)	经线 捻向	经线捻 度/(捻/m)		纬纱 号数	经线密 度/(根/10cm)	纬线密度/ (根/10cm)	幅宽/cm	总经 根数	匹长/m
			初捻	复捻						
9098	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	98 ⁺¹ ₋₂	6 ⁺¹ ₋₈	91.5 130+1 ⁺ 140-1 ⁻ 147	898 1372 ^{±2} 1274 1442 ^{±2}	180±3
9070	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	70 ⁺¹ ₋₂	8 ^{±1} 10	91.5 130+3 140-1 ⁻ 147	642 980 ^{±2} 910 1030	180±3
9046	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	46 ⁺¹ ₋₂	12 ^{±1} 16	91.5 130+2 140-1 ⁻ 147	422 644 ^{±2} 598 676	180±3
8598	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	98 ⁺¹ ₋₂	6 ⁺¹ ₋₈	91.5 130+3 140-1 ⁻ 147	898 1372 ^{±2} 1274 1442 ^{±2}	180±3
8570	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	70 ⁺¹ ₋₂	8 ^{±1} 10	91.5 130+3 140-1 ⁻ 147	642 980 ^{±2} 910 1030	180±3
8546	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	46 ⁺¹ ₋₂	12 ^{±1} 16	91.5 130+3 140-1 ⁻ 147	422 644 ^{±2} 598 676	180±3

表 6-3 农用轮胎用棉帘布的物理性能

帘布编号	帘线扯断强力 /N \geq	帘线扯断伸长率/%	扯断强力不匀率/% \leq	扯断伸长不匀率/% \leq	帘线直径/mm	捻度/(捻/m)		44.1N 定负荷伸 长率/%
						初捻	复捻	
特 1088	98.1	14.0 \pm 1.5	4.0	6.0	0.80 \pm 0.04	800 以上	400 以上	7.0 \pm 1
特 1068	98.1	14.0 \pm 1.5	4.0	6.0	0.80 \pm 0.04	800 以上	400 以上	7.0 \pm 1
特 1040	98.1	14.0 \pm 1.5	4.0	6.0	0.80 \pm 0.04	800 以上	400 以上	7.0 \pm 1
1098	98.1	14.0 \pm 1.5	4.0	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	7.0 \pm 1
1070	98.1	14.0 \pm 1.5	4.0	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	7.0 \pm 1
1046	98.1	14.0 \pm 1.5	4.0	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	7.0 \pm 1
9098	88	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	7.5 \pm 1
9070	88	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	7.5 \pm 1
9046	88	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	7.5 \pm 1
8598	83	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	8.0 \pm 1
8570	83	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	8.0 \pm 1
8546	83	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	8.0 \pm 1

表 6-4 人力车胎用棉帘布的规格

帘布 编号	经线组织 /(号/股×股)	经线捻向	捻度 /(捻/m)		经纱 号数	密度/(根/10cm)		幅宽/cm	总经 根数	匹长/m
			初捻	复捻		经线	纬线			
8598	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	98 \pm ₂	6 \pm ₁ 8	91.5 \pm ₂ 130 \pm ₁	898 \pm ₂ 1274	180 \pm ₃
8592	27/5×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	92 \pm ₂	6 \pm ₁ 8	91.5 \pm ₃ 130 \pm ₁	842 \pm ₂ 1196	180 \pm ₃
72102	27/4×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	102 \pm ₂	8 \pm ₁	91.5 \pm ₃ 130 \pm ₁	934 \pm ₂ 1326	180 \pm ₃
72106	27/4×3	ZZS	700 以上	350 以上	27 或 28	106 \pm ₂	8 \pm ₁	91.5 \pm ₃ 130 \pm ₁	970 \pm ₂ 1378	180 \pm ₃
55106	27/3×3	ZZS	740 以上	370 以上	27 或 28	106 \pm ₂	8 \pm ₁	91.5 \pm ₃ 130 \pm ₁	970 \pm ₂ 1378	180 \pm ₃
35130	27/2×3	ZZS	800 以上	400 以上	27 或 28	130 \pm ₂	12 \pm ₁	91.5 \pm ₂ 130 \pm ₁	1190 \pm ₂ 1690	180 \pm ₃

注：1. 幅宽特殊规格由供需双方协商。

2. 总经根数 = 经线密度 \times $\frac{\text{标准幅宽}}{10}$ (小数四舍五入, 总经根数取偶数, 如逢奇数, 应增加一根为偶数)。

表 6-5 人力车胎用棉帘布的物理性能

帘布编号	帘线扯断强力 /N \geq	帘线扯断伸长率/%	扯断强力不匀率/% \leq	扯断伸长不匀率/% \leq	帘线直径 /mm	捻度/(捻/m)		44.1N定负荷伸长率/%
						初捻	复捻	
8598	83	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	8.0 \pm 1
8292	83	14.0 \pm 1.5	4.5	6.0	0.81 \pm 0.04	700 以上	350 以上	8.0 \pm 1
72102	71	12.0 \pm 2.0	5.0	7.0	0.71 \pm 0.04	700 以上	350 以上	—
72106								
55106	54	10.0 \pm 2.0	5.5	7.0	0.60 \pm 0.04	740 以上	370 以上	—
35130	34	9.0 \pm 2.0	6.5	8.0	0.50 \pm 0.04	800 以上	400 以上	—

表 6-6 橡胶工业用棉帆布规格

编号	幅宽/cm	区长/m	结构		密度/(根/10cm)	
			经线	纬线	经向	纬向
102	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 3	58/9	58/8	102 \pm 2	56 \pm 2
103	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 3	28/18	28/12	98 \pm 2	62 \pm 2
104	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 3	58/9	58/6	100 \pm 2	62 \pm 2
105	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/12	28/12	85 \pm 2	90 \pm 3
106	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/10	28/10	132 \pm 3	92 \pm 3
107	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/10	28/10	93 \pm 2	86 \pm 2
201	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/8	28/8	70 \pm 2	70 \pm 3
202	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/8	28/8	138 \pm 3	110 \pm 4
203-A	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/8	28/8	100 \pm 3	105 \pm 4
203-B	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/8	28/8	98 \pm 3	102 \pm 4
204	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/8	28/8	100 \pm 3	106 \pm 4
205	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/8	28/8	88 \pm 2	88 \pm 3
206	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/6	28/6	115 \pm 3	120 \pm 4
207-A	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/5	28/5	116 \pm 3	120 \pm 4
207-B	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/5	28/3+3	116 \pm 3	92 \pm 4
208	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/5	28/5	114 \pm 3	116 \pm 4
209	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/5	28/5	105 \pm 3	100 \pm 3
210	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/5	28/5	157 \pm 3	123 \pm 4
211	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/4	28/4	134 \pm 3	126 \pm 4
212	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/4	28/4	122 \pm 3	132 \pm 4
213	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/4	28/4	155 \pm 3	135 \pm 4
214	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/3	28/3	169 \pm 4	161 \pm 4
215	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/3	28/3	150 \pm 4	160 \pm 4
216	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/3	28/3	136 \pm 4	126 \pm 4
217	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/2	28/2	163 \pm 4	170 \pm 5
218	81,91.5,100,120,132 \pm 1	100 \pm 5	28/2	28/2	152 \pm 4	150 \pm 4

表 6-7 橡胶工业用棉帆布性能

编 号	扯断强力 /(kN/5× 20cm)		扯断伸长率/%				厚度/mm	面密度 /g·m ⁻²	回潮 率/%
			经 向		纬 向				
	经向	纬向	标准	公差	标准	公差			
102	3.53	1.86	32	±3.5	11	±3	1.75±0.10	850±40	8.0
103	3.53	1.62	32	±3.5	11	±3	1.70±0.10	790±40	8.0
104	3.43	1.57	32	±3.5	11	±3	1.70±0.10	790±40	8.0
105	2.06	2.25	31	±3.5	15	±3	1.25±0.10	640±30	8.0
106	2.45	2.25	30	±3	12	±3	1.20±0.10	700±30	8.0
107	1.96	1.96	30	±3	12	±3	1.20±0.10	670±30	8.0
201	0.88	0.93	27	±3	14	±3	0.82±0.07	300±20	8.0
202	1.91	1.57	30	±3	14	±3	1.10±0.10	560±20	8.0
203-A	1.57	1.76	34	±3	14	±3	1.05±0.10	490±20	8.0
203-B	1.47	1.67	20	±3	14	±3	1.02±0.10	480±20	8.0
204	1.67	1.76	31	±3	14	±3	1.05±0.10	520±20	8.0
205	1.27	1.37	28	±3	18	±3	1.05±0.10	420±20	8.0
206	1.37	1.52	31	±3	16	±3	0.92±0.09	420±20	8.0
207-A	1.08	1.18	30	±3	15	±3	0.82±0.07	340±20	8.0
207-B	1.08	1.18	22	±3	11	±3	0.82±0.07	340±20	8.0
208	1.03	1.13	27	±3	17	±3	0.82±0.07	320±20	8.0
209	0.93	0.98	23	±3	15	±3	0.82±0.07	300±20	8.0
210	1.57	1.37	32	±3	17	±3	0.90±0.09	420±20	8.0
211	0.98	1.03	26	±3	16	±3	0.75±0.07	320±20	8.0
212	0.88	1.08	24	±3	15	±3	0.75±0.07	270±20	8.0
213	1.18	1.08	28	±3	15	±3	0.75±0.07	325±20	8.0
214	0.88	0.93	8	±3	15	±3	0.70±0.05	300±20	8.0
215	0.83	0.88	25	±3	14	±3	0.68±0.05	265±20	8.0
216	0.64	0.69	17	±3	13	±3	0.65±0.05	220±20	8.0
217	0.49	0.59	14	±3	13	±3	0.50±0.05	185±20	8.0
218	0.45	0.51	12	±3	12	±3	0.50±0.05	170±20	8.0

表 6-8 胶管用棉帆布的规格与性能

项目 种类	组织	纱种 经/纬 /tex	密度/(根/5cm)				扯断强力 /(N/3cm)	
			经 向		纬 向		经 线	纬 线
			根数	公差	根数	公差		
厚织 6	平纹	棉纱(10/10 ^s)59/59	37	±1	37	±1	1275 以上	1324 以上
厚织 17		棉纱(10/5 ^s)59/120	41	±1	43	±1	687 以上	736 以上
厚织 19	平纹	棉纱(10/4 ^s)59/145	43	±1	45	±1	588 以上	637 以上
厚织 22		棉纱(10/3 ^s)59/200	45	±1	47	±1	392 以上	441 以上
厚织 24		棉纱(10/2 ^s)59/300	63	±1	65	±1	343 以上	392 以上
厚织 25		棉纱(10/2 ^s)59/300	51	±1	51	±1	294 以上	343 以上
厚织 38		棉纱(20/14 ^s)30/42	39	±1	41	±1	1275 以上	1373 以上
厚织 40		棉纱(20/10 ^s)30/59	41	±1	43	±1	883 以上	1030 以上
厚织 41		棉纱(20/8 ^s)30/74	43	±1	45	±1	736 以上	785 以上
厚织 43		棉纱(20/6 ^s)30/100	45	±1	47	±1	539 以上	588 以上
厚织 55		棉纱(20/3 ^s)30/200	74	±2	74	±2	343 以上	392 以上
厚织 78		棉纱(14/2 ^s)42/300	59	±2	59	±2	265 以上	294 以上
厚织 78 特		棉纱(16/2 ^s)37/300	65	±2	65	±2	265 以上	294 以上
粗布 2		棉纱(20/2 ^s)30/300	80	±2	80	±2	245 以上	265 以上
粗布 11		棉纱(14/1 ^s)42/590	98	±3	98	±3	196 以上	196 以上
粗布 11 特		棉纱(16/1 ^s)37/590	100	±3	100	±3	196 以上	196 以上
印度 3		棉纱(20/1 ^s)30/590	108	±3	104	±3	157 以上	177 以上
项目 种类	扯断伸长率/%		幅宽/cm		每卷长度/m		每卷质量/kg	
	经线	纬线	规格	公差	规格	公差	质量	公差
厚织 6	35 以下	20 以下	130	±1.0	100	+3 0	134.0	+5% -3%
厚织 17	35 以下	20 以下	130	±1.0			74.0	
厚织 19	30 以下	20 以下	130	±1.0			62.0	
厚织 22	25 以下	20 以下	130	±1.0			48.5	
厚织 24	25 以下	20 以下	130	±1.3			44.5	
厚织 25	25 以下	20 以下	130	±1.0			34.5	
厚织 38	35 以下	20 以下	130	±1.0			101.5	
厚织 40	25 以下	20 以下	130	±1.0			75.0	
厚织 41	30 以下	20 以下	130	±1.0			62.0	
厚织 43	25 以下	20 以下	130	±1.0			48.5	
厚织 55	30 以下	20 以下	130	±1.3			39.0	
厚织 78	25 以下	20 以下	130	±1.3			28.0	
厚织 78 特	25 以下	20 以下	130	±1.3			27.0	
粗布 2	25 以下	20 以下	130	±1.3			27.0	
粗布 11	20 以下	20 以下	130	±1.3			24.0	
粗布 11 特	20 以下	20 以下	130	±1.3	21.0			
印度 3	20 以下	20 以下	130	±1.3	180			

6.1.1.3 棉纤维增强橡胶基复合材料的性能

由于棉纤维增强橡胶基复合材料的分散性不好。复合材料强度不太理想。在运输带的应用中也达不到要求。故而常选用蓝棉短纤维来制备橡胶基复合材料。现仅以蓝棉短纤维/氯丁橡胶复合材料为例加以介绍。

选用蓝棉短纤维、氯丁橡胶为原料。在 XK-160 开炼机中加入氯丁橡胶、促进剂、活性氧化镁、硬脂酸、芳烃油、炭黑、蓝棉短纤维、氧化锌、硫黄等进行混炼，然后再进行硫化，制样测试其性能。

蓝棉短纤维/氯丁橡胶复合材料制成的胶料半成品物理力学性能如表 6-9 所示。制造的切边 V 带使用寿命如表 6-10 所示。

表 6-9 蓝棉短纤维/氯丁橡胶复合材料物理力学性能

项 目	纵 向	横 向	项 目	纵 向	横 向
10%定伸应力/MPa	10.2	2.9	硬度(邵尔 A)	87	—
拉伸强度/MPa	12.1	10.3	120℃×48h 老化后		
扯断伸长率/%	60	130	拉伸强度变化率/%	12	10
扯断永久变形/%	15	20	扯断伸长率变化率/%	-30	-20
撕裂强度/(kN/m)	4.3	4.5			

表 6-10 各不同厂家制造的 V 带使用寿命

厂 家	项 目	短纤维材料	疲 劳 寿 命
美国 Gates 公司		非再生纤维素	415
日本三星物产株式会社		未知	350 左右
丹麦 Rounds 公司		聚酯短纤维	367
德国 Continental 公司		蓝棉短纤维	227
无锡橡胶厂		蓝棉短纤维	360

6.1.1.4 复合材料在切边 V 带中的应用

V 带的理想结构应满足在恒定或变化的应力作用下，具有足够的强力和耐（抗）压性能，在拉伸时具有高的弹性模量，同时在弯曲时模量应低而横向刚度要大，并要求工作面耐磨损。包布结构的 V 带，无论是帘布结构还是线绳结构都不能同时兼具以上特点，其性能受到了很大的限制。国外近年发展了一种两边没有包布、压

缩层掺入定向短纤维、抗拉层用经特殊处理而具有切割性的聚酯绳制成的切边 V 带。这种 V 带由于综合了以上提到的各种优点，因此具有使用寿命长、传递功率大、节能、传动紧凑等一系列优点，得到了迅速的发展。

6.1.2 麻纤维增强橡胶基复合材料

6.1.2.1 麻纤维的性能

在麻纤维中，以使用剑麻、苕麻和亚麻为主。主要用于胶管、胶带等制品。

麻纤维的组成物质与棉纤维相似。

苕麻和亚麻的性能大致是：干、湿强度均较高，延伸率低，初始模量高，密度与棉相近（表 6-11）。

表 6-11 苕麻和亚麻的性能

		苕 麻	亚 麻
扯断强度/(N/tex)	干态	0.57	0.49~0.55
	湿态	0.68	0.51~0.58
湿/干强度比/%		118	108
回弹率/%	84(延伸 1%时)		84(延伸 1%时)
	48(延伸 2%时)		
初始模量/(N/tex)		16.3~35.6	13.2~23.3
密度/g·cm ⁻³		1.5	
吸湿率/%		7~10	
耐热性		130℃下 5h 变黄,200℃分解	
耐候性		良好	
扯断强度/(N/tex)	干态	0.57	0.49~0.55
	湿态	0.68	0.51~0.58
耐酸性		硝酸使之变淡黄 浓硫酸使之膨润	热酸液有侵蚀性
耐碱性		使之膨润,但无损伤	
耐其他化学药品性		不耐氧化剂	
耐溶剂性		不溶于一般溶剂	
耐虫蛀、霉菌性		抗虫蛀,不耐菌蚀	

剑麻纤维(SF)是由纤维素、半纤维素、木质素、果胶等组成，其化学组成见表 6-12。

表 6-12 剑麻纤维化学组成/%

纤维素	半纤维素	木质素	果 胶	水溶物	蜡质素	含水率
65.8	12.0	9.9	0.8	1.2	0.3	10.0

纤维素是影响剑麻纤维的拉伸强度、弹性、可塑性等性能的主要因素。纤维素含量越多，纤维的模量越大。木质素含量少，则纤维色泽好，柔软富有弹性，可纺性及染色性均较好；反之则木质化程度高，纤维强度高，质地较硬。剑麻的木质素含量相对较高，而质地较硬。果胶含量多少也是直接影响纤维强度和硬度的因素。

与其他天然植物纤维相比，SF 具有纤维素长（1~1.4m），色泽洁白，耐海水腐蚀等多种特性。从表 6-13 和表 6-14 中可以看出剑麻纤维在海水中浸泡 247d 强度保留率还有 75%，而在淡水中它的保留率为 52%；黄麻纤维在模拟海水的浸泡 110d 强度保留率仅为 21.9%，而在淡水中强度几乎为零。剑麻纤维耐海水特性是黄麻、

表 6-13 剑麻纤维在海水及淡水中的耐腐蚀力比较

项 目	浸 前		浸 15d		浸 35d		浸 152d		浸 247d	
	干强 /N· g ⁻¹	保留 率/%	干强 /N· g ⁻¹	保留 率/%	干强 /N· g ⁻¹	保留 率/%	干强 /N· g ⁻¹	保留 率/%	干强 /N· g ⁻¹	保留 率/%
海水浸泡试验	777.9	100	772.7	99	769.9	99	676.0	87	583.7	75
淡水浸泡试验	777.9	100	739.0	95	692.0	89	608.4	78	401.7	52

表 6-14 黄麻纤维在盐水及在淡水中的耐腐蚀力比较

项 目	浸 前		浸 10d		浸 41d		浸 74d		浸 110d	
	干强 /N· g ⁻¹	保留率 /%	干强 /N· g ⁻¹	保留率 /%	干强 /N· g ⁻¹	保留率 /%	干强 /N· g ⁻¹	保留率 /%	干强 /N· g ⁻¹	保留率 /%
5% 盐水 浸泡试验	363.6	100	345.1	94.9	261.3	71.9	200.2	55.1	79.5	21.9
淡水浸泡 试验	363.6	100	340.0	93.5	193.1	53.09	45.3	12.45	0	0

红麻等纤维所不能比拟的，而且 SF 的拉伸强度比黄麻高一倍以上，是麻类纤维中较高的一种。

剑麻纤维木质素和果胶含量较高，SF 的木质素含量高于苕麻 (1.47%)，低于黄麻 (11.78%)；而果胶含量高于苕麻 (0.62%) 和黄麻 (0.38%)；纤维素含量高于木材。故剑麻纤维是这些天然纤维中较为理想的一种，而且由于剑麻纤维的密度小，其比强度和比模量较高。缺点是其力学性能的多分散性，SF 既含有结晶成分也有非晶成分，因此剑麻纤维适于制备轻质、比强度和比模量高、价廉的纤维树脂基复合材料。

6.1.2.2 麻纤维增强橡胶复合材料的性能

剑麻短纤维用量对环氧化天然橡胶 (ENR)/PVC 复合材料性能的影响见表 6-15。

表 6-15 剑麻短纤维用量对 ENR/PVC 复合材料性能的影响

性 能	剑麻短纤维用量/份				
	0	10	20	30	40
硬度(邵尔 A)	82	85	88	92	94
拉伸强度/MPa					
纵向	13.5	14.2	19.6	23.6	28.8
横向	—	8.0	8.9	10.2	10.3
扯断伸长率/%					
纵向	284	33	20	16	7
横向	—	176	107	72	58
扯断永久变形/%					
纵向	24	4	4	5	5
横向	—	12	8	11	7
热空气老化后拉伸强度/MPa					
纵向	13.9	14.8	19.1	22.8	26.6
横向	—	8.9	9.3	9.7	10.3
浸热油后性能					
拉伸强度/MPa					
纵向	7.1	9.8	12.9	14.8	16.8
横向	—	8.4	8.8	9.4	9.6
硬度变化率/%	3.7	5.9	4.5	2.2	0
质量变化率/%	-1.3	-2.5	-2.9	-3.0	-2.9

注：ENR/PVC 的共混比为 80/20。

从表 6-15 可以看出,随着剑麻短纤维用量的增大,剑麻短纤维对基质的补强作用增强,复合材料的硬度和纵向拉伸强度迅速增大,横向拉伸强度略有增大;纵向和横向扯断伸长率都急剧下降。

剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料具有各向异性,与 ENR/PVC 共混物相比具有硬度和纵向拉伸强度高、扯断伸长率和扯断永久变形低以及耐油性能较好等特点。

6.1.3 木质纤维素短纤维增强橡胶基复合材料

6.1.3.1 木质纤维素短纤维的性能

木质纤维素短纤维的代表产品是孟山都公司于 20 世纪 70 年代开发的 Santoweb 短纤维。其长度较小、韧性好、长径比适中、呈带状结构。它在橡胶的加工过程中可以发生弯曲,但不会断裂,始终保持其长径比不变,从而具有远胜于其他短纤维,如碎棉、玻璃纤维、锦纶和聚酯短纤维优异的补强性能和加工性能。

在橡胶中添加木质纤维素短纤维后具有如下优点:提高未硫化胶料的强度和挺性,而不影响黏度,易于加工;降低挤出膨胀率;提高硫化胶的杨氏弹性模量、抗压弹性模量、拉伸强度、硬度、弯曲刚性及耐割口增长性能;减小硫化胶的蠕变和在溶剂中的溶胀。

富莱克斯公司继孟山都公司之后继续对 Santoweb 短纤维的应用进行了深入的开发并得到了多种规格的 Santoweb 短纤维,各规格的简要情况如表 6-16 所示。

表 6-16 Santoweb 短纤维规格

规格	表面处理 ^①	适用胶种	与橡胶结合性
Santoweb D	是	NR,CR,IR,BR,SBR	好
Santoweb H	是	EPDM,IIR	好
Santoweb K	是	NBR	好
Santoweb DX	否	NR,CR,IR,BR,SBR	一般
Santoweb W	否	PVC,其他浅色胶料	一般

① 亚甲基接受剂表面预处理。

6.1.3.2 木质纤维素短纤维增强橡胶复合材料的性能

(1) Santoweb D 短纤维增强 SBR 和氯醚橡胶 表 6-17 和表 6-18 所示为 Santoweb D 短纤维在 SBR 和氯醚橡胶中的应用配方和性能。

表 6-17 Santoweb D 短纤维增强 SBR 胶管胶料的性能

项 目	数 值	
门尼焦烧时间 t_5 (121°C, 预热 1min)/min	20	
硫化仪数据 (23°C, 预热 1min)		
t_{s2} /min	5	
t_{90} /min	12	
t_{100} /min	35	
$M_H/N \cdot m$	15.7	
硫化胶性能 (160°C × 35min, 已取向)		
与短纤维取向方向的夹角/(°)	0	90
拉伸强度/MPa	13.9	9.9
扯断伸长率/%	100	110
5%正割模量/MPa	218.7	29.8

注：胶管胶料配方组分和用量为 SBR (1500) 90, NR (SMR 5L) 10, 炭黑 N550 55, 炭黑 N660 55, 环烷油 10, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 RD (Flectol TMQ) 2, 增塑剂 (Escorez1102B) 10, 硫黄 3, 促进剂 NOBS (Santocure MBS) 2, 促进剂 ZDC (Perkacit ZDEC) 0~0.5, 防焦剂 CTP (Santogard PVI) 0.2, Resimene 3520 1.0, Santoweb D 短纤维 35。

表 6-18 短纤维 Santoweb D 增强氯醚橡胶的性能

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
配方组分用量 ^① /份					
Santoweb D	0	20	30	40	30
Resimene 3520	0	2	2	2	0
六亚甲基四胺	0	0	0	0	1
门尼焦烧时间 t_5 (135°C)/min	6.2	4.5	4.0	4.2	2.8
门尼黏度 (ML 1+4, 100°C)	64.0	70.0	73.0	78.0	80.0
硫化仪数据 (160°C, 方口型)					
$M_H/N \cdot m$	9.4	11.5	11.8	11.5	19.0
$M_L/N \cdot m$	0.6	1.0	1.2	1.4	1.6
t_{s2} /min	3.2	2.3	2.6	3.0	2.4
t_{90} /min	45.0	53.0	60.0	60.0	60.0
t_{100} /min	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
硫化胶性能 (160°C × 45min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
拉伸强度/MPa	7.9	9.6	10.7	12.1	12.0
扯断伸长率/%	329	35	29	23	17

续表

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
杨氏模量/MPa	9.6	63.5	76.0	102.3	112.9
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	7.1	6.1	5.7	5.2	7.1
扯断伸长率/%	319	158	118	110	69
杨氏模量/MPa	9.0	13.4	15.0	16.2	22.9
硫化胶性能(160℃×120min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
硬度(邵尔 A)	83	87	87	88	93
拉伸强度/MPa	8.9	9.8	11.3	12.0	12.0
扯断伸长率/%	253	32	27	21	17
杨氏模量/MPa	11.2	72.0	90.0	106.4	116.3
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	8.1	6.3	5.9	5.2	7.7
扯断伸长率/%	227	134	108	90	58
杨氏模量/MPa	10.7	14.2	15.9	16.2	20.6
撕裂强度(C型)/kN·m ⁻¹					
与短纤维取向方向夹角 0°	35.0	26.4	29.3	26.6	19.3
与短纤维取向方向夹角 90°	40.7	35.2	35.9	42.7	25.2

① 其他组分和用量为氯醚橡胶 Hydrin 100 60, 氯醚橡胶 Hydrin 400 40, 炭黑 N762 75, 滑石粉 25, 增塑剂 8.5, 铅红 5, 防老剂 2.5, 预分散硅烷偶联剂 1, 硫化剂 DTM 0.2, ETU (质量分数为 0.85) 1.4。胶料采用 B 型密炼机二段法混炼。

(2) Santoweb H 增强 EPDM 和 CPE Santoweb H 是专门为 EPDM 和丁基橡胶设计的一个木质纤维素短纤维品种。表 6-19 所示为其用于 EPDM 的硫化胶的性能, 表 6-20 和表 6-21 示出了其在 EPDM 和 CPE 中采用过氧化物硫化后的性能。

表 6-19 Santoweb H 增强 EPDM 胶料的性能

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
配方组分用量 ^① /份					
Santoweb H	0	10	20	40	80
Resimene 3520	0	1	1	2	2
门尼焦烧时间 t ₅ (135℃)/min	7.6	7.5	7.5	7.2	6.4

续表

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	50.5	52.5	54.0	56.0	59.0
硫化仪数据(160℃, 小口型)					
$M_H/N \cdot m$	35.5	38.1	38.6	41.7	45.0
$M_L/N \cdot m$	0.60	0.63	0.61	0.69	0.86
t_{s2}/min	3.2	3.4	3.0	2.8	2.6
t_{90}/min	15.3	18.0	18.0	20.0	21.5
t_{100}/min	45.0	50.0	45.0	45.0	50.0
硫化胶性能(160℃×45min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
硬度(邵尔 A)	75	77	78	83	86
拉伸强度/MPa	12.9	11.5	10.5	9.5	13.2
扯断伸长率/%	293	215	147	68	23
杨氏模量/MPa	5.2	7.9	18.5	46.1	111.8
20%定伸应力/MPa	1.0	1.5	3.7	7.3	13.2
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	12.3	10.8	10.0	9.5	8.7
扯断伸长率/%	279	223	202	184	148
杨氏模量/MPa	4.9	6.1	6.4	8.3	11.2
20%定伸应力/MPa	0.9	1.1	1.1	1.4	2.1

① 其他组分和用量为 EPDM (Vistalon 5600) 100, 炭黑 N774 100, 炭黑 N660 100, 链烷烃油 (Sunpar 2280) 105, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 2, 促进剂 BZ, DM 和 TMTM 适量。

表 6-20 短纤维 Santoweb H 增强 EPDM 胶料的性能

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
配方组分用量 ^① /份					
Resimene 3520	1	0	1	0	1
硫黄	1.5	0	0	0	0
促进剂 BZ(Perkacit ZDBC)	2	0	0	0	0
促进剂 M(Perkacit MBT)	1	0	0	0	0
促进剂 TMTD(Perkacit TMTD)	0.8	0	0	0	0
过氧化物 Vulcap 40KE	0	10	10	10	10
硫化活性剂 HVA2	0	1	1	0	0
硫化活性剂 TAC	0	0	0	1	1

续表

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
硫化仪数据(160℃)					
$M_H/N \cdot m$	57.7	40.4		35.7	
$M_L/N \cdot m$	13.8	12.7		12.7	
t_{s2}/min	1.0	0.5		2.7	
t_{90}/min	13.5	22.3		30.0	
t_{100}/min	35.0	45.0		50.0	
硫化胶性能(160℃×20min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
拉伸强度/MPa	10.5	4.7	10.2	5.4	8.9
扯断伸长率/%	15.0	60.0	17.0	200.0	23.0
与短纤维取向方向夹角 90°					
拉伸强度/MPa	10.5	6.4	10.2	4.3	8.9
扯断伸长率/%	15.0	10.0	17.0	6.0	10.0

① 其他组分和用量为母炼胶 407 [母炼胶配方为 EPDM (Vistalon 5600) 100, 快压出炉黑 100, 半补强炉黑 100, 链烷烃油 (Sunpar 2280) 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2.0], Santoweb H 70。采用 B 型转子密炼机混炼 3min。

表 6-21 Santoweb H 增强 CPE 胶料的性能

项 目	配 方 编 号			
	1	2	3	4
Santoweb H 用量 ^① /份	0	25	50	75
门尼焦烧时间 t_5 (121℃)/min	40	40	40	45
硫化胶性能(160℃×45min,				
与短纤维取向方向夹角 0°)				
拉伸强度/MPa	15.8	11.7	13.7	15.8
扯断伸长率/%	250	235	40	20
杨氏模量/MPa	7.5	70.7	178.4	226.4
撕裂强度(C 型)/kN·m ⁻¹				
室温	225	285	320	310
100℃	120	175	200	210

① 其他组分和用量为 CPE (0136) 100, 轻质氧化镁 15, 炭黑 N774 70, 增塑剂 DOA 20, 硫化活性剂 TAC 2, 交联剂 DCP (质量分数 0.40) 6, Resimene 3520 1, B 型转子密炼机一段混炼 4min。

在表 6-20 所示的配方中采用了母炼胶, 对于这类母炼胶, Santoweb H 在与六甲氧基甲基三聚氰酰胺并用时效果最好。采用的过氧化物硫化体系似乎比硫黄硫化速度慢, 因此可以采用更有效的过氧化物。也可看出, 硫化活性剂 HAV2 的效果要比 TAC 好, 在试验中发现, 六甲氧基甲基三聚氰酰胺似乎在起偶联剂作用的同时还能起到硫化活性剂的作用。

由表 6-21 可见, Santoweb H 对 CPE 胶料的补强效果非常明显。

(3) Santoweb W 增强 NBR、氟橡胶和硅橡胶 短纤维 Santoweb W 是一种白色木质纤维素短纤维, 主要用于 PVC 和无炭黑胶料, 当然, 也可以用在有炭黑的胶料中。其最佳的用途是在 NBR、硅橡胶和氟橡胶中作补强材料。

由于 Santoweb W 中不含偶联剂, 因此在需要偶联的情况下, 需要添加亚甲基接受体和给予体。在表 6-22 所示的 NBR 应用中, 使用了间苯二酚和六甲氧基甲基三聚氰酰胺, 其与橡胶的结合效果很好。

表 6-22 Santoweb W 增强 NBR 的性能

项 目	配 方 编 号	
	1	2
Santoweb H 用量 ^① /份	25	45
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	64.0	74.0
硫化仪数据(160℃, MPC 口型)		
$M_H/N \cdot m$	55.2	60.3
$M_L/N \cdot m$	8.2	10.0
t_{s2}/min	2.3	2.3
t_{90}/min	8.2	7.2
硫化胶性能(160℃×20min, 与短纤维取向方向 夹角 0°)		
硬度(邵尔 A)	82	84
拉伸强度/MPa	13.1	17.2
扯断伸长率/%	66.0	33.0
杨氏模量/MPa	88.2	143.3

续表

项 目	配 方 编 号	
	1	2
100℃×70h 老化后(与短纤维取向方向夹角 0°)		
硬度(邵尔 A)	85	87
拉伸强度/MPa	13.9	17.3
扯断伸长率/%	50.0	29.0
杨氏模量/MPa	105.9	145.4
ASTM1# 油浸泡(100℃×70h,与短纤维取向方向夹角 0°)		
硬度(邵尔 A)	80	84
拉伸强度/MPa	13.2	16.8
扯断伸长率/%	56.0	31.0
杨氏模量/MPa	83.8	132.1
压缩永久变形(方法 B,100℃×22h)/%	45.2	52.9

① 其他组分和用量为 NBR (Hycar 1052) 100, 快压出炉黑 40, 白炭黑 10, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂 RD 2, 增塑剂 BBP 10, 硫黄 (含有质量分数 0.02 碳酸镁) 1, 促进剂 NS 1, 促进剂 TMTM 0.3, Resimene 3520 2.5, 间苯二酚 1.5。

表 6-23 所示为 Santoweb W 增强氟橡胶的配方与性能。

表 6-23 Santoweb W 增强氟橡胶的配方与性能

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
Santoweb W 用量 ^① /份	0	10	20	30	40
硫化仪数据(177℃)					
$M_H/N \cdot m$	53.5	76.1	84.4	84.9	87.2
$M_L/N \cdot m$	5.3	8.3	10.6	11.1	11.8
t_{e2}/min	2.2	1.8	1.5	1.5	1.9
t_{90}/min	3.8	3.5	3.2	4.3	5.5
硫化胶性能(177℃×8min)					
与短纤维取向方向夹角 0°					
拉伸强度/MPa	5.1	7.5	14.4	15.9	17.2
扯断伸长率/%	150.0	30.0	11.0	11.0	9.0
杨氏模量/MPa	11.1	42.1	205.8	183.8	286.7
与短纤维取向方向夹角 90°					
硬度(邵尔 A)	79.0	87.0	91.0	94.0	94.0
拉伸强度/MPa	5.1	5.8	7.0	7.1	4.9
扯断伸长率/%	150	2820	4535	8825	5946

续表

项 目	配 方 编 号				
	1	2	3	4	5
杨氏模量/MPa	11.1	19.3	31.1	60.5	40.8
老化后性能(232℃×24h,与短纤维取向 方向夹角 0°)					
拉伸强度/MPa	9.8	8.8	9.3	9.5	8.2
扯断伸长率/%	180	149.0	130.0	117.0	92.0
杨氏模量/MPa	7.9	11.4	19.6	48.7	74.4
5%定伸应力/MPa	0.4	0.5	1.0	2.4	3.7
在 25%下的收缩率/%					
与取向方向夹角 0°	4.40	4.00	3.90	3.65	3.17
与取向方向夹角 90°	4.39	4.30	4.30	4.38	4.25

① 其他组分和用量为氟橡胶 (Viton E60-C) 100, 炭黑 N990 30, 氧化铅 15, 轻质氧化镁 5。

Santoweb W 用作氟橡胶补强填充物既可提高物理性能, 又可降低成本。从表 6-23 可知, 随着 Santoweb W 用量的增大, 胶料的拉伸强度和刚性(杨氏模量)都增大, 硬度在用量很小时就显著提高, 可是继续增大短纤维的用量, 硬度的增幅却很小。

添加短纤维可以改善硫化后的尺寸稳定性, 但这种改善在与短纤维取向平行的方向上比较显著, 而在垂直方向上则不太明显。

添加这种短纤维的胶料在 232℃ 热空气中老化 24h 后性能变化不大。通过与空白组比较可发现, 添加 Santoweb W 短纤维可以提高胶料老化后的拉伸强度和定伸应力。

Santoweb W 用量为 10~15 份时, 对胶料定伸应力和拉伸强度的提高不大, 对老化后的性能改变也很少。较高的填充量对胶料的性能有劣化的影响, 因此对耐老化而言, 最佳的填充量应该在 10~15 份之间, 这样可以获得很好的耐老化性能。

在硅橡胶中(见表 6-24), Santoweb W 用量很小(如 5 份)时, 可以提高未硫化胶料的强度及贮存、加工和挤出性能, 而用量较大(如 15 份以上)时, 其硫化胶物理性能可保持不变或适当提高。可以通过加入丙烯酸酯类活性剂 Santomer350 或 Saret 500 来实现短纤维与硅橡胶间的粘接, 传统的间苯二酚/六甲氧

甲基三聚氰酰胺或间苯二酚/六次甲基四胺可以促进硫化活性剂的作用。

表 6-24 Santoweb W 增强硅橡胶的性能

项 目	配 方 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
配方组分用量 ^① /份								
Santoweb W	0	15	10	20	15	15	15	15
活性剂 Sartomer 350	0	30	30	30	0	30	30	0
活性剂 Saret 500	0	0	0	0	3.0	0	0	3.0
间苯二酚	0	0	0	0	0	1.5	1.5	1.5
Resimene 3520	0	0	0	0	0	2	0	2
六亚甲基四胺	0	0	0	0	0	0	1	0
门尼焦烧时间 $t_5(100^\circ\text{C})/\text{min}$	11.5	4.8	4.5	4.2	17.1	13.8	10.3	16.7
门尼黏度 (ML 1+4, 100 $^\circ\text{C}$)	30.0	28.5	27.0	30.3	28.0	21.0	36.0	24.0
硫化仪数据 (166 $^\circ\text{C}$, 方口型)								
$M_H/N \cdot m$	88.0	115.3	117.6	113.0	117.6	92.3	99.2	70.3
$M_L/N \cdot m$	4.8	6.0	23.6	6.9	5.8	4.6	11.1	6.5
t_{s2}/min	2.2	1.5	1.5	1.5	1.5	2.8	2.5	3.8
t_{90}/min	7.5	15.0	12.0	15.0	12.0	16.0	12.0	13.0
t_{100}/min	30.0	40.0	30.0	40.0	30.0	40.0	30.0	30.0
硫化胶性能 (160 $^\circ\text{C} \times 35\text{min}$, 与短纤维取向方向夹角 0 $^\circ$)								
硬度 (邵尔 A)	76.0	87.0	88.0	90.0	90.0	88.0	90.0	85.0
拉伸强度/MPa	8.4	8.4	6.9	8.2	7.5	8.5	9.3	5.1
扯断伸长率/%	376.0	26.0	31.0	22.0	24.0	23.0	19.0	339.0
杨氏模量/MPa	7.8	86.0	53.1	87.7	65.1	99.6	115.3	62.2

① 其他组分和用量为硅橡胶 (Silastic HGS-70) 100, 交联剂 DCP (质量分数 0.40) 2。

(4) V 带用 Santoweb 短纤维增强橡胶 V 带的底胶必须具有高横向弹性模量以紧固承受张力的各部分并耐受压缩应力, 同时其纵向 (运行方向) 弹性模量要低, 柔韧性要高。用短纤维补强的各向异性橡胶复合材料特别适合于制造切边 V 带的底胶, 纤维在复合材料中的质量分数一般为 0.07~0.15。

CR 具有优异的耐疲劳与耐环境性能, 是目前 V 带底胶中最常用的胶种。Santoweb 短纤维与普通碎棉短纤维在 V 带 CR 底胶中

的应用效果。见表 6-25 和表 6-26。

表 6-25 V 带用 Santoweb 与碎棉短纤维增强氯丁橡胶配方 /份

配方组分	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
Santoweb D 短纤维 ^①	20	29	40	15	10	0	0
碎棉短纤维	0	0	0	5	10	20	30

① 用亚甲基接受剂处理过的 Santoweb 短纤维。

配方中其他组分和用量为 CR (Neoprene GRT) 100, 炭黑 N330 50, 轻质氧化镁 (Maglit D) 4, 芳烃油 (Sundex 790) 10, 硬脂酸 2, 防老剂 RD 2, 促进剂 DM 0.5, 氧化锌 5, 亚甲基给予体 (Resimene 3520) 2。

表 6-26 V 型带用 Santoweb 与碎棉短纤维增强氯丁橡胶的性能

项 目	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	7
混炼性能							
混炼时间/min	5	5	5	5	6	8	8
混炼功耗/kW·h	750	750	900	800	950	1200	1300
相对功耗 ^① /%	100	100	120	107	127	160	173
分散性等级	0	0	1	1	2	3	5
硫化特性							
t_{s2} /min	2.5	2.5	3.0	3.0	2.7	2.7	2.5
t_{90} /min	30.0	31.4	30.5	30.0	31.5	32.5	30.5
t_{max} /min	60	60	60	60	60	60	60
最大拉伸力 ^② /N	262	285	298	274	283	298	320
硫化胶性能							
IRHD 硬度	88	89	93	89	90	91	93
压缩模量 ^③ /MPa							
5%	0.93	0.95	1.25	1.0	1.05	1.2	2.0
10%	1.93	2.18	2.85	2.0	2.32	2.3	4.0
15%	3.10	3.79	4.36	3.12	3.35	3.90	6.3
屈挠性能 ^④							
破坏寿命/d	60	60	55	40	30	22	12
相对破坏寿命 ^④ /%	100	100	92	67	50	47	20
老化后(121℃×24h)疲劳							
寿命(10%伸长)/万次	380	200	140	160	70	16.5	11.5

①以 1 号配方的值为 100%；②标准形状未硫化试样所能承受的最大拉力；③与短纤维取向方向垂直的方向；④空气中，拉伸率为 25%，屈挠频率为 70r·min⁻¹。

(5) 胶管用木质纤维素短纤维增强橡胶基复合材料 Santoweb 短纤维增强的汽车散热器胶管 (内径约为 16mm) 的性能见表 6-27。

表 6-27 Santoweb 短纤维增强的汽车散热器胶管性能

项 目	Santoweb 短纤维 ^①	项 目	Santoweb 短纤维 ^①
爆破强度/MPa		圆周方向	4.0
常温	1.62	轴向	0.8
100℃	1.22	行车试验(约 4 万千米)	通过 ^②
膨胀度(常温/0.52MPa)/%		行车试验后爆破强度/MPa	1.96

① 100 份 EPDM 中添加 70 份的 Santoweb H 短纤维；

② 共 6 辆车安装 Santoweb 短纤维增强胶管进行行车试验，均无破裂或冷却液漏失现象。

6.1.4 黏胶纤维

人造纤维主要是指一些由天然纤维素和蛋白质等物质作为原料经化学与机械加工而制得的纤维。属于这类纤维的有黏胶纤维及醋酸纤维等。橡胶工业中主要是使用黏胶纤维。它是纤维素纤维，其所使用的纤维素原料，主要有短棉绒和木浆。

黏胶纤维性能如下。

(1) 强度 干强度较高，湿强度很低。如普通黏胶纤维的湿态断裂强度一般约下降 50%~60%，高强度黏胶纤维约下降 20%~30%。这是由于水化纤维素润湿后发生膨化，巨分子间的氢键被削弱，巨分子较易发生滑动所致。

(2) 弹性 回弹率不太高，弹性模量较高，延伸率较低。

(3) 耐热性 在 100~120℃ 下，强度不仅不下降，而且还因高温使纤维含水量降低，以致强度有所提高。如没有水分和氧气存在，则温度提高到 130~150℃，纤维强度也不会发生明显变化。

(4) 耐磨和耐候性 耐磨性较差，耐候性良好。

(5) 密度、吸湿率及与橡胶粘接性 密度与棉纤维相近，吸湿率较高，与橡胶料粘接性较差。

(6) 化学稳定性 和棉纤维相比，易受酸的侵蚀（尤其是在温度较高时）：在短时间于常温下用稀酸处理，无多大影响；但如

经长时间处理，就易使纤维素巨分子发生裂解，物理力学性能也随之下降；如用浓无机酸处理，即使在常温下也能破坏纤维素，温度愈高，则破坏愈烈，甚至碳化；常温下受有机酸的影响较小。

能在稀碱液内剧烈地膨胀；当有氧存在时，或在高温下，则其机械强度随着膨胀而急剧下降。

能迅速地溶解在氢氧化铜铵溶液内；但对各种有机溶剂却是稳定的，特别是在非极性有机溶剂（汽油、苯等）内，几乎不发生膨化。抗虫蛀，不耐菌蚀。

黏胶纤维的性能指标如表 6-28。

表 6-28 黏胶纤维基本性能

纤维名称		短纤维		长丝		高湿模量	
		普通	强力	普通	强力	短纤维	长丝
纤维性能	干态	0.22~ 0.27	0.32~ 0.37	0.15~ 0.20	0.3~ 0.46	0.31~ 0.46	0.19~ 0.26
	湿态	0.12~ 0.18	0.24~ 0.29	0.07~ 0.11	0.22~ 0.36	0.23~ 0.37	0.11~ 0.17
扯断强度/(N/tex)		60~65	70~75	45~55	70~80	70~80	55~70
湿/干强度比/%		25~40	35~45	30~65	40~70	20~40	—
相对环扣强度/%		35~50	45~60	45~60	40~60	20~25	35~70
扯断伸长率/%	干态	16~22	19~24	10~24	7~15	7~14	8~12
	湿态	21~29	21~29	24~35	20~30	8~15	9~15
回弹率/%(延伸3%时)		55~80		60~80		60~85	55~80
初始模量/(N/tex)		2.6~	4.4~	5.7~	9.68~	6.2~	5.3~
		6.2	7.9	7.5	14.1	9.68	8.8
密度/g·cm ⁻³		1.50~1.52					
回潮率/%		12~14 25~30 13					
20℃,65%相对湿度							
20℃,95%相对湿度							
公定回潮率		13					
耐热性		不软化,不熔融,260~300℃开始变色分解					
耐日光性		强度下降					
耐酸性		热稀酸,冷浓酸能使其强度下降,以致溶解;5%盐酸、11%硫酸对纤维强度无甚影响					

续表

纤维名称	短纤维		长丝		高湿模量	
	普通	强力	普通	强力	短纤维	长丝
纤维性能						
耐碱性	强碱可使其膨润,强度降低;2%氢氧化钠溶液对其强度无甚影响			强碱能使其膨润、强度降低,4.5%氢氧化钠溶液对其强度无甚影响		
耐溶剂性 ^①	不溶于一般溶剂,溶于铜氨溶液、铜乙二氨溶液					
耐虫蛀、耐霉菌性	耐虫蛀性优良,耐霉菌性差					
耐磨性	较差					

① 一般溶剂:乙醇、乙醚、苯、丙酮、汽油和四氯乙烯等。

6.1.5 毛纤维

用于橡胶制品的毛纤维,主要是指羊毛纤维而言。毛纤维的组成物质主要是蛋白质。

毛纤维的主要特点:弹性好,吸湿率高,耐酸性好;但强度低,耐热和耐碱性较差(见表6-29)。

表 6-29 毛纤维的性能

扯断强度/(N/tex)	干态	0.088~0.156
	湿态	0.067~0.143
湿/干强度比/%		76~96
相对环扣强度/%		80
相对结节强度/%		85
断裂延伸率/%	干态	25~35
	湿态	25~50
回弹率(伸长2%)/%		99
初始模量/(N/tex)		0.97~2.1
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		1.32
吸湿率(标准状态下)/%		16
耐热性		100℃硬化,130℃分解
耐候性		良好
耐酸性		热硫酸能使其分解;耐其他强酸和弱酸
耐碱性		强碱能使其分解,弱碱对其有损伤
耐溶剂性		不溶于一般溶剂
耐磨性		差
耐虫蛀、霉菌性		不耐虫蛀,抗菌蚀
电绝缘性(65%相对湿度)		干态时电绝缘性能好;电阻率 $5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

毛纤维主要用于地毯、印刷胶版及某些鞋类。

6.1.6 石棉纤维

石棉是一种纤维状矿物。

石棉矿物一般可分为两类：一类是含有硅酸镁的蛇纹石（包括纤维蛇纹和硬蛇纹石）。另一类是含硅酸盐的角闪石（包括青石棉、铁石棉及直闪石等）。橡胶-石棉制品用的石棉纤维，基本上为温石棉（即蛇纹石石棉）。

温石棉纤维的化学组成，因其蕴藏地区不同而异，一般来说，大致是：二氧化硅 39%~43%，三氧化二铝 0~1.5%，三氧化二铁+氧化铁 0.2%~0.5%，氧化镁 40%~41.5%，氧化钙+氢氧化钠 0~0.3%，水 13%~14.5%。

温石棉纤维的特性是：绝热，能防火，电绝缘性好，防腐强度极高耐酸性较差等，但由于其捻线性能不好，石棉制的工业用品不能采用纯石棉来制造，一般宜和棉混纺（棉花含量约为 5%~20%）。

温石棉纤维的性能指标见表 6-30。

表 6-30 温石棉纤维性能

密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.2~2.4	最高使用温度极限/ $^{\circ}\text{C}$	600~800
柔软性	柔软	吸湿率/%	1~3
刚性	强	耐酸性	弱
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1200~1600	耐碱性	强
使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	400	铁质含量%	4.5 以下

6.2 聚酰胺纤维增强橡胶基复合材料

6.2.1 聚酰胺纤维的性能

聚酰胺纤维（锦纶）的品种很多，但它们的分子结构中都有一个相同的链节——酰氨基。因此，其学名统称聚酰胺纤维，我国的命名一般为锦纶纤维，俗称尼龙或耐纶。

聚酰胺纤维又可分为脂肪族、芳香族及脂肪族与芳香族混抽纤维三类。其中脂肪族聚酰胺纤维是常用的一类。

橡胶工业中主要是使用锦纶 6（聚己内酰胺）和锦纶 66（聚己二胺和己二酸）两种聚酰胺纤维。

由于聚酰胺纤维各品种的学名很长，为简便起见，通常是以它所含碳原子的数目来命名。如锦纶 6 就是指由含 6 个碳原子的己内

酰胺聚合而成的；锦纶 66 则是指由含 6 个碳原子的己二胺和 6 个碳原子的己二酸缩聚而成的。

锦纶纤维的性能如下。

(1) 强度 锦纶是目前已工业化生产的合成纤维中强度最高的一种纤维。与黏胶纤维相比，其单位质量强度约高 1.5~1.8 倍。由于锦纶纤维吸湿率较低，其湿强力也很高。

(2) 弹性 弹性高，屈挠性能好，其双折挠次，比黏胶纤维约高几十倍，比棉纤维高 7~8 倍，比其他合成纤维也高得多。初始模数低，延伸率大，在使用过程中易变形。

(3) 耐温性和热稳定性 耐热性不够好，当温度上升时，强度下降，而收缩却有规则地增加。如锦纶 6 纤维在 120℃ 时的强度约下降 50%；锦纶 6 和锦纶 66 纤维的临温度分别约为 90~95℃ 和 125~130℃。因此，在制品加工和使用过程中（尤其是用于飞机轮胎和载重汽车轮胎时），强度有所损失。但近几年来，由于耐热性已有较大的改进，其临界温度已提到 155~160℃。如耐热锦纶 6 纤维一般在 180℃ 热空气中热氧化 4h 后，尚能保持原强度的 90% 以上，而一般的锦纶 6 纤维，在此条件下仅能保持其强度的 30%。耐低温性可达 -70℃。热稳定性差。

(4) 耐磨性 耐磨性优于其他一切纤维，比涤纶纤维约高 4 倍，比黏胶纤维约高 10 倍。

(5) 耐光性 耐光性差，这是因为其分子中的酰胺键易受光的作用，而发生断裂，致使分子的聚合度下降。

(6) 密度 除聚丙烯纤维外，锦纶纤维是所有纤维中最轻者，比黏胶纤维和棉纤维轻 25% 左右。

(7) 与橡胶黏着性 由于锦纶纤维的极性很强，故不易与橡胶黏着。

(8) 化学稳定性 室温下，一般锦纶纤维能溶解于浓无机酸、浓蚁酸、卤代醋酸、苯酚及其同系物中；在加热时，可溶解于冰醋酸、甲酰胺、苯甲醇和氯乙醇中。对于稀酸，锦纶 6 比锦纶 66 纤维敏感。与烃类、卤代烃化合的、醇类、酮类和醚类等不起作用。室温下，耐碱性很好。耐虫蛀，抗菌蚀。

以上一般多指锦纶纤维的共性而言，具体到锦纶 6 和 66 纤维来说，它们又各有其优缺点。

锦纶 6 与锦纶 66 纤维相比，耐冲击，与橡胶粘接性好，耐疲劳和耐干热老化，强力稍高，成本低；但锦纶 66 比锦纶 6 纤维的尺寸稳定性和热稳定性及耐湿热老化性好，在高温下（如硫化温度下）热收缩较小，强力损失少。

锦纶 6 和锦纶 66 纤维性能指标如表 6-31。

表 6-31 锦纶纤维的性能

纤维类别		锦纶 6			锦纶 66		
		短纤维	长纤维		短纤维	长纤维	
			普通	强力		普通	强力
扯断强度/(N/tex)	干态	0.46~0.66	0.42~0.56	0.56~0.84	0.31~0.63	0.44~0.57	0.52~0.84
	湿态	0.33~0.56	0.37~0.52	0.52~0.70	0.26~0.54	0.40~0.53	0.45~0.70
湿/干强度比/%		83~90	84~92	84~92	80~90	90~95	90~95
相对环扣强度/%		65~85	75~95	70~90	65~85	75~90	75~90
相对结节强度/%		—	80~90	60~70	—	80~90	60~70
扯断伸长率/%	干态	25~60	28~45	16~25	16~66	25~38	15~22
	湿态	27~63	36~52	20~30	18~68	28~45	20~28
回弹率/(延伸 3%时)		95~100	98~100		—	98~100	
初始模量/(N/tex)		0.70~2.64	1.76~3.96	2.38~4.4	0.88~3.96	2.64~4.58	3.52~5.28
密度/ $g \cdot cm^{-3}$		1.14					
吸湿率/(标准状态下)		3.5~5.0					
耐热性		180℃ 软化, 215~220℃ 熔融			150℃ 发黄, 230~235℃ 软化, 250~260℃ 熔融		
耐候性		长期光照下易发黄, 强度下降					
耐酸性		耐弱酸性良好, 不耐强酸					
耐碱性		室温下耐碱性良好, 60℃ 以上碱对纤维有损坏作用					
耐其他化学药品性		良好					
耐溶剂性		不溶于一般溶剂; 溶于某些酚类化合物、浓蚁酸; 在冰醋酸里膨润, 加热可使其溶解					
耐磨性		极好					
耐虫蛀、抗菌蚀性		良好					

6.2.2 聚酰胺纤维织物的性能

6.2.2.1 聚酰胺纤维帘布

聚酰胺纤维（锦纶）帘线强力高，耐疲劳、耐冲击性能好，主要用于载重轮胎（尤其是 9.00~20 以上规格轮胎）、工程机械轮胎、飞机轮胎及严苛条件下使用的其他类型轮胎，也用于农业机械轮胎和乘用车轮胎；但由于其尺寸稳定性和热稳定性差，轮胎变形大，停车后产生“平点”现象，一般多用于替换轮胎，少用于原配轮胎，子午线轮胎几乎不用它。

（1）锦纶规格与性能 帘布的规格、性能应与轮胎的规格、性能相适应。一般工程机械轮胎及大型载重轮胎的胎体，应选用高强度粗旦锦纶帘线，例如：140.0tex/3、186.7tex/2 和 210.0tex/2 等，缓冲层宜采用 140.0 tex/2、93.3 tex/2。

载重胎、轻型载重胎、工业用轮胎及大型拖拉机轮胎的胎体，可选用 140.0tex/2 锦纶帘布，缓冲层宜采用 93.3tex/2。

轿车轮胎使用 93.3 tex/2 或 140.0 tex/2 的锦纶帘布。

锦纶帘布包括锦纶 66 和锦纶 6 两种帘布，各国轮胎及其他橡胶制品用帘布规格与性能如表 6-32~表 6-35 所示。

表 6-32 锦纶 6 轮胎浸胶帘布的规格（GB 9102—88）

规格		1870dtex/2		1400 dtex/2			930 dtex/2					
		V ₁	V ₂	V ₁	V ₂	V ₃	V ₁	V ₂	V ₃			
经线密度	根/10cm	88	74	100	74	52	126	94	60			
边经密度 ≤		92	78	105	78	55	130	98	64			
纬线密度		8	10	8	10	16	10	12	14			
纬纱(棉)规格/tex		28~30		28~30			28~30					
布长/m		l±2%		l±2%			l±2%					
幅宽/cm		145±3		145±3			145±3					
布头		棉纱(或其他收缩率较小的纤维)										
5~10 合股线												
纬线密度/(根/10cm)										40~45		
长度/cm										10		

注：V₁ 为内层帘布，V₂ 为外层帘布，V₃ 为缓冲层用帘布。

表 6-33 锦纶轮胎浸胶帘布规格与性能 (GB 9102—88)

项 目	1870 dtex/2			1400 dtex/2			930 dtex/2		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
扯断强力/(N/根) \geq	279.3	269.5	259.7	215.6	205.8	200.9	137.2	132.3	127.4
88.2N 定负荷伸长率/%	8 \pm 0.5	8 \pm 1.0	8 \pm 1.0	—	—	—	—	—	—
66.6N 定负荷伸长率/%	—	—	—	8 \pm 0.5	8 \pm 0.7	8 \pm 1.0	—	—	—
44.1N 定负荷伸长率/%	—	—	—	—	—	—	8 \pm 0.5	8 \pm 1.0	8 \pm 1.0
H 抽出力/ $N \cdot cm^{-1}$ \geq	156.8	137.2	127.4	137.2	117.6	107.8	107.8	98.0	98.0
扯断强力不均匀率/% \leq	3	4	5	3	4	5	3	4	5
扯断伸长不均匀率/% \leq	5	6	7	5	6	7	5	6	7
附胶量/%	5 \pm 1.0	5 \pm 1.5	5 \pm 1.5	5 \pm 1.0	5 \pm 1.5	5 \pm 1.5	5 \pm 1.0	5 \pm 1.5	5 \pm 1.5
扯断伸长率/%	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2	22 \pm 2
直径/mm	0.75 \pm 0.03	0.75 \pm 0.04	0.75 \pm 0.05	0.65 \pm 0.03	0.65 \pm 0.04	0.65 \pm 0.05	0.55 \pm 0.03	0.55 \pm 0.04	0.55 \pm 0.05
捻度/(捻/cm)									
初捻	33 \pm 1.5	33 \pm 1.5	33 \pm 1.5	39 \pm 1.5	39 \pm 1.5	39 \pm 1.5	46 \pm 1.5	46 \pm 1.5	46 \pm 1.5
复捻	33 \pm 1.5	33 \pm 1.5	33 \pm 1.5	37 \pm 1.5	37 \pm 1.5	37 \pm 1.5	46 \pm 1.5	46 \pm 1.5	46 \pm 1.5
干热收缩率/% \leq	6	8	8	6	8	8	6	8	8

表 6-34 日本锦纶帘布规格及性能

丝的型号		T—521				
		93.3 tex/1	93.3 tex/2	140 tex/2	186.67 tex/2	210 tex/2
帘线规格						
捻度/(捻/10cm)		30	47×47	38×38	34×34	33×33
白坯帘线						
直径/mm		0.31±0.03	0.50±0.03	0.61±0.03	0.72±0.03	0.77±0.03
扯断强力/(N/根)		74	144	221	289	314
定负荷伸长率/%						
44.1N		12.0±2.0	12.5±2.0			
66.15N				13.0±2.0		13.8±2.0
88.2N						
99.96N						
扯断伸长率/%		20.5	29.0	30.5	32.0	33.0
浸胶帘线						
直径/mm						
扯断强力/(N/根)		0.36±0.03	0.56±0.03	0.67±0.03	0.80±0.03	0.85±0.03
定负荷伸长率/%		78	147	221	294	323
44.1N		11.5±1.5	8.0±1.5			
66.15N				8.0±1.5		
88.2N					8.0±1.5	
99.96N						
扯断伸长率/%		21.0	22.2	23.5	23.5	9.0±1.5
干热收缩率(150℃×30min)/%		6.0	6.0	6.0	6.0	26.0
T 试验黏合力/(N/根)		64	142	186	225	6.0
						245

表 6-35 德国锦纶 66 轮胎帘线的规格与性能

帘线规格	dtex 1400×2	dtex 1400×2	dtex 1400×2
捻度(初捻/复捻)/(捻/m)	395/393	320/320	200/200
浸胶帘线			
扯断强力/N	200	200	200
韧度/(mN/dtex)	68.5	70	72
线细度/dtex	2900	2860	2740
45N 定负荷伸长率/%	6.3	5.8	5.2
干热收缩率(160℃×min)/%	3.2	3.1	3.2
屈挠强度损失/%	13.7	22.4	25.4

注：本表引自德国 Enka 公司。

(2) 锦纶帘布经处理后的性能变化 锦纶帘布经处理后，黏性、尺寸稳定性和热稳定性提高，帘布有效面积可增大，耐热性也有所改善，强力稍有提高（如原丝质量好的话），但耐疲劳性下降。

锦纶帘布处理前后的性能变化如表 6-36。

表 6-36 锦纶帘布处理前后的性能变化

名称	340 旦/2		1200 旦/2		1800 旦/2	
	未处理	已处理	未处理	已处理	未处理	已处理
捻数/(捻/10cm)	47.2 ² ×	45.4 ² ×	38.3 ² ×	36.6 ² ×	32.22 ² ×	30.2 ² ×
	47.4 ^s	45.4 ^s	37.7 ^s	36.9 ^s	39.5 ^s	30.5 ^s
断裂强力/N	161.6	152.5	221.4	222.8	329.7	330.1
中间延伸率/%	12.1	8.1	12	8.5	15.5	10.1
	(45N)	(45N)	(68N)	(68N)	(150N)	(150N)
断裂延伸率/%	28.4	23.5	29.3	24.1	80.1	22.2
沸水收缩率/%	15.1	5.7	14.8	5.3	15.0	6.7
干热收缩率/%	8.3	4.4	7.2	4.1	8.2	4.8
帘线直径/mm	0.51	0.55	0.61	0.66	0.76	0.80
纤度/旦	1899	1905	2440	2884	4259	4250

(3) 锦纶帘布应用注意事项

① 要掌握好帘布热处理条件对硫化后帘布性能的影响 出模

温度高时，可通过提高帘布热处理温度来减少帘布强力的下降；但不宜采用在高延伸下热处理。减小轮胎胀大（即降低帘线中间延伸率），不应采取在热处理条件下增大帘布延伸率的办法，否则，在硫化中要引起收缩，从而造成不良效果。

② 帘布含水量要低 经处理后，锦纶帘布最好是及时使用；如需贮存一段时间，则应严格控制其含水量；最宜为 1%，允许范围为 2%。使用前开包时，帘布的暴露时间亦不能太长，因停放 3h（于 20℃、65%相对湿度下），帘布的水分即接近平衡，停放 24h，含水量即达 35%。

③ 贮存期要短 一般可贮存半年，最长约 10 个月。在贮存期间，除严加防潮外，还应避免和阳光及大气接触，以防老化；对长期贮存的帘布，附胶量可适当提高一些。

④ 过期宜作补充处理 超过贮存期，帘布的黏着性和其他某些物理力学性能均有所下降。为此，宜进行第二次浸渍处理，或改变胶料配方，亦可将二者结合起来。

⑤ 要选用吸湿性小的垫布 聚丙烯织物吸湿性极小，质轻，不易打折，易与胶料剥离，且剥离后，橡胶表面光滑，毛边部分可用热加工办法封口，故宜作垫布使用。但使用这种垫布时，应予以热处理及防静电和表面平滑加工处理。

⑥ 帘布复胶后要尽快使用 复胶帘布仍能吸潮，并接触大气，因此，一般应在两天内裁断，从裁断到成型的时间，也宜控制为两天。

⑦ 压延温度要控制适宜 压延温度升高，胶料可塑性也随之提高，从而会促使帘布与橡胶黏合力增大；但温度过高，易使胶料焦烧。压延条件对帘布强力和尺寸稳定性等性能也有影响。

⑧ 水胎或胶囊不宜使用水分散体系的隔离剂 硫化时，一般多使用水分散体系的硅油等作水胎或胶囊及模型的隔离剂。此时，如剩有水分，可能使帘线强力下降，变形增大。因此，最好用炭黑、焦油及其他隔离效果较好的、由树脂组成的溶液喷到生胎内侧作隔离剂。

⑨ 硫化及其后处理条件要适宜 硫化时（特别是启模时），帘

线强力有所损失，尤其是胎圈部位。因此，启模前，模型宜预冷却。在有冷却工艺条件下，最高硫化温度允许达 180℃。后充气冷却，不仅可矫正轮胎出模后的胎面产生的变形，而且对减少轮胎胀大和改善其使用性能，也都是有效的。

6.2.2.2 聚酰胺纤维与聚酯纤维帆布

帆布常用于橡胶管带、胶鞋、胶布等制品其编织结构根据其用途不同而异，一般编织结构有以下几种。

(1) 平纹结构 单根经线与单根纬线交织。

(2) 牛津式结构 亦称变化平纹结构，即两根经线和一根纬线交织。

(3) 直经直纬结构 即在直经纱骨架层中，经纱呈直线状态承担拉力，在直经纱上下布置直线纬纱，经纱和纬纱又通过被称为捆绑系统的另一种经纱编织成一个整体。

(4) 紧密编织结构 亦称整体带芯结构，由经线、纬线的复合层构成。

使用的材料有锦纶、聚酯纤维、维纶、棉等。

各种锦纶和聚酯帆布规格与性能如表 6-37~表 6-44 所示。

表 6-37 输送带用 PN200 型浸胶帆布的规格与性能

性 能	规 格	111.1tex/3	140.0tex/2
		经 向	纬 向
扯断强力/ $N \cdot mm^{-1}$	\geq	245	88
扯断伸长率/%	\leq	22.0	65.0
10%定负荷伸长率/%	\leq	1.5	—
粘接强度/ $N \cdot mm^{-1}$	\geq	7.8	7.8
干热收缩率(150℃×30min)/%	\leq 干重	5.0	1.0
面密度/ $g \cdot m^{-2}$		660±25	
厚度(参考值)/mm		0.86±0.09	
密度(参考值)/(根/5cm)		61	22.5

注：PN 为聚酯、锦纶交织帆布。

表 6-38 锦纶帆布的规格与性能 (日本帝人公司)

帆布牌号		NN-100PEX		NN-120S		NN-150C		NN-200C	
		经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线
规格		93.3	93.3	93.3	93.3	140	140	186.7	186.7
帆布密度/(根/5cm)		tex/1 93.5	tex/1 38	tex/1 98	tex/1 39	tex/1 85	tex/1 34	tex/1 82	tex/1 30
扯断强力/N	平均值	1313	500	1372	510	1784	676	2293	794
	最小值	1156	441	1205	451	1578	588	2029	696
面密度/g·m ⁻²		284±12		300±12		390±16		490±20	
10%扯断强力伸长率/%	≤	2.5	—	2.5	—	2.5	—	2.5	—
扯断伸长率/%	≤	23.0	60.0	22.0	55.0	25.0	60.0	27.0	50.0
干热收缩率(150℃×30min)/%	≤	6.0	1.0	6.0	1.0	6.0	1.0	6.0	1.0
黏合力/N·cm ⁻¹	≥	77.2		77.2		77.2		77.2	
厚度/mm		0.47±0.05		0.46±0.05		0.56±0.06		0.72±0.07	
幅宽/cm		165		165		170		175	
编织方法		平纹组织		平纹组织		平纹组织		平纹组织	

帆布牌号		NN-250EX		NN-300		NN-400EXB		NN-500		NN-630	
		经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线	经线	纬线
规格		140	93.3	140	140	186.7	186.7	140	140	210	210
		tex/2	tex/2	tex/3	tex/2	tex/2	tex/1	tex/5×2	tex/3	tex/6×2	tex/2
帆布密度/(根/5cm)		68	30	60	22	56	27	27	17	20	18
扯断强力/N	平均值	2852	794	3783	872	4704	715	5664	1068	6968	1068
	最小值	2519	696	3332	764	4145	617	4998	882	6664	931
面密度/g·m ⁻²		555±23		700±28		820±33		1033±41		1384±55	
10%扯断伸长率/%	≤	2.5	—	2.5	—	3.0	—	3.0	—	3.0	—
扯断伸长率/%	≤	33.0	45.0	29.0	45.0	30.0	40.0	30.0	50.0	30.0	50.0
干热收缩率(150℃×30min)/%	≤	6.5	1.0	6.5	1.0	6.5	1.0	6.5	1.0	6.5	1.0
黏合力/N·cm ⁻¹	≥	77.2		77.2		77.2		77.2		77.2	
厚度/mm		0.82±0.08		1.02±0.10		1.16±0.12		1.36±0.14		1.46±0.15	
幅宽/cm		180		180		190		180		180	
编织方法		平纹组织		平纹组织		平纹组织		平纹组织		牛津组织	

表 6-39 直经直纬聚酯、锦纶帆布 E (P)
P 的性能 (德国 OLBO 公司)

标准	面密度 /g · m ⁻²	OLBO 型号	扯断强力/N · mm ⁻¹		扯断伸长率 /%	厚度 /mm
			经向	纬向		
E(P)P200	500	EPP053. 22A	220	45	19	1. 45
E(P)P250	800	EPP090. 14A	300	45	19	1. 60
E(P)P315	1060	EPP098. 22A	375	45	19	1. 80
E(P)P400	1340	EPP124. 08A	500	70	19	2. 00
E(P)P600	1600	EPP139. 07A	600	70	19	2. 30
E(P)P630	1750	EPP154. 06A	700	66	21	2. 80
E(P)P800	2100	EPP199. 02A	820	145	21	2. 95
E(P)P1000	2760	EPP250. 02A	1055	105	21	3. 70
E(P)P1200	3200	EPP300. 11A	1320	200	21	4. 10
E(P)P1400	3400	EPP301. 02A	1480	100	21	4. 15
E(P)P1600	4400	EPP372. 01A	1630	100	21	5. 40
E(P)P1800	4400	EPP380. 04A	1800	140	21	5. 40
E(P)P2000	6000	EPP511. 02A	开发中			

表 6-40 输送带用轻型 E 坯布和 EP 坯布的规格与性能
(德国 Höchst 公司)

项目	E50	EP63	EP80	E100	EP100
密度/(根/10cm)					
经向	90	119	103	178	125
纬向	82	88	90	132	75
纱线结构					
经线 型号	715	715	715	715	715
/dtex	1100	1100	1670	1100	1670
/(捻/m)	Z60	Z60	Z60	S/Z100	Z100
纬线 型号	715	尼龙 66	尼龙 66	Monofil900	尼龙 66
/dtex	1100	940/2	940	680	940
/(捻/m)	Z60	Z60	Z100	—	Z130
组织	L1/1	L1/1	L1/1	L1/1	L1/1
扯断强力/N · cm ⁻¹ ①					
经线	680	880	1120	1100	1350
纬线	580	520	530	320	500
扯断伸长率/%					
经线	11	10	13	30	18
纬线	12	20	21	35	22
面密度/g · m ⁻²	210	220	265	335	310
厚度/mm	0. 35	0. 40	0. 45	0. 62	0. 60

① E 为聚酯帆布, EP 为聚酯、锦纶交织帆布。

表 6-41 输送带用 EP 帆布的规格与性能
(德国 Hochst 公司)

项 目	EP125	EP160	EP200	EP250	EP315	EP400	EP500	EP630
密度/(根/10cm)								
经向	125	106	93	82	106	96	100	111
纬向	60	60	40	40	41	38	37	37
纱线结构								
经线 型号	715	715	715	715	715	715	715	715
/dtex	1100/2	1100/3	1100/4	1100/6	1100/6	1100/8	1100/9	1100/12
/(捻/m)	Z100	Z100	Z70	Z70	Z70	Z60	Z60	Z40
纬线 型号	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66	尼龙 66
/dtex	940/2	940/2	940/4	940/4	940/4	940/5	940/6	940/6
/(捻/m)	S100	S100	S80	S80	S80	S80	S50	S50
组织	L1/1	L1/1	L1/1	L1/1	牛津布 2 层	牛津布 2 层	牛津布 3 层	牛津布 3 层
收缩率(经向)/%	7.5	6.5	5.5	7.5	6.5	7.5	7.5	6.5
扯断强力	1700 1700	2200 2300	2500 2550	3200 3300	4400 4500	5200 5400	5900 6000	6400 6400
经线/N·cm ⁻¹	700 700	750 750	1000 1000	1000 1000	1000 1000	1200 1150	1200 1150	1400 1400
纬线/N·cm ⁻¹								
扯断伸长率/%	17.5 16.5	18 17	17.5 16	17.5 16	16.5 14	19 15	19 16	19 22
经线	23 35	24 35	27 40	29 40	35 50	37 45	39 50	39 45
纬线								
10%扯断伸长率/%	5	4.5	5	5	4	6.5	7	7.5
经线	420 445	510 550	600 670	730 820	940 1040	1170 1360	1380 1580	1870 2090
面密度/g·cm ⁻²	0.8 0.75	0.95 0.9	1.2 1.15	1.4 1.3	1.6 1.5	1.9 1.7	2.2 2.0	2.9 2.7
厚度/mm								

注: EP 为聚酯、锦纶交织帆布。

表 6-42(a) PVC 轻型输送带用单丝帆布性能
(EE—70/MO) (德国 WALRF 公司)

项 目	经 线	纬 线
纤维	聚酯纤维	聚酯单丝
规格/dtex	1100/1(100tpm ^① /1S:1Z)	直径 0.25mm
组织结构	平纹	平纹
密度/(根/10cm)	138±2	120±2
扯断强力/(N/5cm) >	4250	1250
扯断伸长率/%	30±3	42±4
面密度/g·m ⁻²	265±10	
厚度/mm	0.45±0.05	

① 100tpm=100 捻/m。

表 6-42(b) PVC 轻型输送带用单丝帆布性能
(EE—80/MO) (德国 WALRF 公司)

项 目	经 线	纬 线
纤维	聚酯纤维	聚酯纤维
规格/dtex	1100/1(100tpm/1S:1Z)	直径 0.28/0.30mm
组织结构	平纹	平纹
密度/(根/10cm)	172±2	128±2
扯断强力/(N/5cm) >	4600	1800
扯断伸长率/%	33±4	40±4
面密度/g·m ⁻²	340±15	
厚度/mm	0.50±0.05	

表 6-43 PVC 整体带芯规格系列及性能

级 别	型 号	整体扯断强度/N·mm ⁻¹		整体扯断伸长率/%	
		经向≥	纬向≥	经向≥	纬向≥
3	580S	580	245	10	18
4	680S	680	265	10	18
5	800S	800	280	10	18
6	1000S	1000	300	10	18
7	1250S	1250	350	10	18
8	1400S	1400	350	10	18
9	1600S	1600	—	—	—

表 6-44 整体带芯规格与性能（德国 OLBO 公司）

标准	规格	质量 /g · m ⁻²	扯断强度/N · mm ⁻¹		厚度 /mm	层数
			经向	纬向		
500	PBPb、EBPb	1860~2400	560~600	150~180	6~7	3
630	PBPb、EpBPb	2560~3200	720~800	280~450	7~8	3
800	PBPb	3300~3900	840~1060	430~560	8~9	3
	EBPb	3300~3900	840~1060	430~560	8~9	3
	EpBPb	3300~3900	840~1060	430~560	8~9	3
1000	PBPb	3600~4200	1050~1300	430~550	9~10	3
	EBPb	3600~4200	1050~1300	430~550	9~10	3
	EpBPb	3600~4200	1050~1300	430~550	9~10	4
1250	EBPb	4800~5600	1400~1600	500~600	10~11	4
	EpBPb	4800~5600	1400~1600	500~600	10~11	4
1600	EBPb	6000~7300	1900~2100	600~800	12~13	4
	EpBPb	6000~7300	1900~2100	600~800	12~13	5
2000	EBPb				14~16	4
	EpBPb	7500~8300	2300~2500	590~740	14~16	5

注：P 为锦纶，B 为棉，E 为聚酯，大号为经、纬线、小号为吊线。

6.2.2.3 聚酰胺纤维轮胎子口布

轮胎子口布，主要是锦纶子口布，其规格与性能见表 6-45 和表 6-46。

表 6-45 锦纶子口布规格与性能（一）

性能	规格	93.3tex/1		140tex/1	
		经向	纬向	经向	纬向
拉伸强度/N	≥	1058/15 根	1343/19 根	1588/15 根	2009/19 根
强力标准偏差/N	≤	19	29	29	39
扯断伸长率/%	≤	28	28	28	28
捻度/(捻/m)		20	20	17	17
热收缩率(150℃×30min)/%	≤	1.7	1.4	1.7	1.4
直径/mm	≤	0.57	0.57	0.7	0.7
剥离强度/N · cm ⁻¹		65.6		69.5	
附胶量/%		10		10	
含水率/%	≤	0.5			

表 6-46 锦纶子口布规格与性能 (二)

规格 性能	经纬		经纬		经纬		经纬		经纬	
	93/1	93/1	93/1	93/1	93/1	93/1	140/1	140/1	140/1	140/1
单线捻度/(捻/10cm)	20	20	20	20	20	20	18	18	18	18
织物密度/(根/5cm)	33	33	35	35	37	37	31	31	34	34
面密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	152		162		172		215		236	
织物厚度/mm	0.45		0.48		0.51		0.70		0.72	
扯断强力/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	480	470	510	500	535	529	637	627	696	686
扯断伸长率/%	33	38	34	40	35	43	37	40	38	42
干热收缩率/%	2.8	1.8	2.8	1.8	2.8	1.8	2.5	1.5	2.5	1.5
剥离力/N	96.5		104		108		116		127	

6.2.2.4 锦纶绳

锦纶线绳的规格与性能见表 6-47 和表 6-48。

表 6-47 普通多楔带用锦纶线绳的规格与性能 (德国 F+W 公司)

性能	规格	Z290	Z400	Z400
		S290	S400(a)	S400(b)
扯断强力/N		145	145	145
扯断伸长率/%		24	24	27.5
定负荷伸长率/%				
15N		2.8	3.2	5.4
30N		6.8	7.2	9.1
45N		9.2	9.6	11.6
60N		10.9	11.6	13.5
线密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$		0.23~0.25	0.23~0.25	0.23~0.25
热收缩率(150℃×3min)/%		2.4	2.7	2.3
粘接力/(N/10mm)	>	120	120	120

注：1. 织物组织规格：dtex940×1×2 Z290 S290；
dtex940×1×2 Z400 S400 (a)；
dtex940×1×2 Z400 S400 (b)。

2. RFL 浸油处理。

表 6-48 补偿胶管用锦纶线绳性能 (德国 F+W 公司)

性能	指标	性能	指标
扯断强力/N	> 200	线密度/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$	0.32
扯断伸长率/%	< 25	直径/mm	0.70
45N 定负荷伸长率/%	< 9	热收缩率(150℃×3min)/%	2.5
100N 定负荷伸长率/%	< 14		

注：1. RFL 浸油处理。

2. 组织结构：dtex940/1×3, Z130, S250。

6.2.3 聚酰胺纤维增强橡胶基复合材料的性能

6.2.3.1 聚酰胺6帘线/天然橡胶复合材料

以 1870dtex 聚酰胺 6 浸胶帘线增强天然橡胶，并加入相关助剂，经混炼硫化制成复合材料。

表 6-49 为浸胶帘线和非浸胶帘线的拉伸性能；表 6-50 为聚酰胺 6 帘线/天然橡胶复合材料的拉伸性能。

表 6-49 浸胶帘线和非浸胶帘线的拉伸性能

种类	指标					
	帘线直径 /mm	断裂强力 /N	断裂强度 /MPa	断裂伸长 率/%	弹性模 量/MPa	浸胶帘线 中纤维体 积含量/%
非浸胶帘线	0.457	251.6	1534.15	25.32	3244.44	37.15
浸胶帘线	0.750	252.2	571.15	27.20	1213.22	

表 6-50 聚酰胺 6 帘线/天然橡胶复合材料的拉伸性能

序号	纤维体积 含量/%	试样中帘 线根数 <i>n</i>	基体理论 拉伸断裂 强度/MPa	实测拉伸 断裂强度 /MPa	断裂伸长 率/%	基体理论 拉伸弹性 模量/MPa	实测拉伸 弹性模量 /MPa
1	0.00	0	—	—	—	—	6.57
2	1.61	15	25.69	23.81	43.9	58.86	53.50
3	3.65	34	56.91	53.29	37.0	125.12	104.70
4	5.74	53	89.02	66.37	38.8	193.01	166.67
5	7.21	67	111.38	74.15	24.0	240.75	200.95
6	9.84	95	151.73	96.98	20.0	326.17	257.79
7	纯帘线	—	—	1354.15	25.32	—	3244.44

6.2.3.2 聚酰胺短纤维增强丁苯橡胶复合材料

采用长度 3mm 聚酰胺纤维，以 15~30 份增强丁苯橡胶，再加入相关助剂混炼硫化制成复合材料，然后制样测试其性能。

(1) 尼龙短纤维的原始长度对复合材料力学性能的影响 当纤维为 3mm 时，复合材料的拉伸强度、100%定伸应力、横向撕裂强度均出现最大值，而扯断伸长率随纤维长度增加变化不大。各项性能均表现出明显的各向异性。这一结果是由于混炼后纤维长度

保持率和纤维分散状况两种因素的综合作用所引起的。原始长度为3mm、5mm、7mm的短纤维经混炼后纤维保留长度大都分布在2mm左右。这时原始长度为3~7mm的样品的性能应主要受纤维在胶中的分散程度影响，而纤维愈长，纤维在胶中的分散程度会愈差，性能随之下降。

经过合理的预处理后，复合材料的力学性能有两点值得注意的变化：①复合材料的性能有较明显的提高；②小形变下原始长度对定伸应力影响的规律发生了变化，此时，定伸应力随纤维长度增加而单调上升。这是由于预处理后改善了纤维的分散状况，提高了纤维加工后的长度保持率。同时经预处理后短纤维上的附胶保护了纤维，使其较少地被破坏，纤维的长度保持率提高，从而使5mm纤维的平均保留长度为3mm，这样纤维的实际有效长度变长，性能有所提高。那么，为什么在小形变下定伸应力能够随纤维长度单调增加，而拉伸强度却仍然出现最大值呢？这是由于在小形变与大形变下决定强度大小的主要因素有所不同，在小形变下强度主要取决于纤维与基质摩擦而产生的界面剪切应力的多少，纤维愈长，相对界面愈大，界面剪切应力愈大，小形变下定伸应力愈大；材料的拉伸强度反映了材料抗极限破坏的能力，主要取决于体系的均匀性。实验中5mm纤维的分散性不及3mm纤维好，致使拉伸强度有所降低。以往在分析纤维产生补强作用的临界长度时都以短纤维上承受的剪切应力达到纤维断裂应力为基准，这种分析更适于纤维-塑料体系。而在短纤维-橡胶复合材料体系中，基质模量与纤维模量相比是很小的，破坏更多地发生于基质和界面上，所以决定纤维最佳长度的首要因素是短纤维在橡胶中的分散性。

综合考虑复合材料的加工性能和补强效果，短纤维原始长度为3mm较好。

(2) 短纤维预处理对复合材料力学性能的影响 不同预处理方法对尼龙-丁苯非炭黑胶力学性能的影响如表6-51所示。由表6-51可以看出，经预处理后复合材料的力学性能有相当大的提高，L向20%定伸应力由未处理的5.5MPa提高到LF处理的8.6MPa和LB处理的8.4MPa，L向拉伸强度由未处理的6.4MPa提高到LF

表 6-51 预处理方法对尼龙-丁苯非炭黑胶力学性能的影响

预 处 理 方 法	性 能 ^①			
	20%定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹
未处理	5.5	6.4	30	25.8
LF 处理	8.6	14.1	40	24.4
LB 处理	8.4	11.7	50	35.4
未处理,直黏	6.3	8.2	40	—
共沉处理,直黏	9.7	12.1	40	—
LF 处理,直黏	9.3	16.4	40	45.8

① 除撕裂强度为 T 向外, 其他性能均为 L 向。

处理的 14.1MPa 和 LB 处理的 11.7MPa。LF 处理后, 再在胶料配方中添加少量胶黏剂, 尼龙-丁苯非炭黑胶的拉伸强度高达到 16.4MPa, T 向撕裂强度也由未处理的 25.8kN/m 提高到 45.8kN/m, 达到了未经处理的尼龙短纤维-丁苯炭黑胶的同样水平。说明当纤维与橡胶间存在较好的粘接时, 纤维便可起到炭黑的补强作用。

(3) 短纤维用量对复合材料力学性能的影响 在未经任何预处理时, 加入 30 份短纤维后, 加工性能很差。随着短纤维用量增大, 硬度、撕裂强度提高, 扯断伸长率下降, 拉伸强度在 15 份之前下降较多, 15 份之后趋于平缓。撕裂强度随短纤维用量增加而提高的原因是由于纤维用量增大时, 纤维与基质脱开的面积增大, 所需的能量增多。

拉伸强度随纤维用量变化的规律主要由体系中缺陷多少及应力集中的程度所决定, 纤维分散不均或体系中薄弱点会引起应力集中。一般来说, 在粘接欠佳的情况下, 在纤维-基质-界面三者中, 界面较为薄弱, 破坏裂纹易沿界面发展, 最终导致材料破坏。在这种情况下, 纤维用量愈多, 薄弱点愈多, 拉伸强度愈低。基于此种考虑, 从提高纤维在体系中分散度 (对纤维进行预处理) 及提高纤维与橡胶界面粘接强度 (直加黏合体系) 两个方面着手, 使复合材料的拉伸强度有所提高。

6.2.3.3 聚酰胺短纤维增强丁腈橡胶复合材料

(1) 力学性能 NBR 的拉伸强度随纤维用量的增多而呈线性增长。这与短尼龙纤维-NR 复合材料不同, 短纤维-NR 复合材料的拉伸强度-纤维的关系曲线呈非线性, 在纤维用量较低时强度有个最小值。这种现象主要是因为 NR 基质具有应变诱导结晶性能, 生胶强度较高, 而 NBR 具有较低的生胶强度。在 NR 的情况下, 当纤维用量较低时, 由于短纤维的稀释效应使拉伸强度降低, 而 NBR 呈线性变化。在任何给定的纤维用量下, 纤维纵向取向胶料的拉伸强度都高于纤维横向取向胶料的拉伸强度。当纤维横向取向时, 裂口易经过纤维-基质表面扩展, 试样容易破坏, 使其拉伸强度下降。

而纤维加入后扯断伸长率急剧下降。但随着纤维的继续增多, 扯断伸长率值趋于稳定。加入短纤维后, 基质更加受限, 在多处发生破裂, 使扯断伸长率值降低。

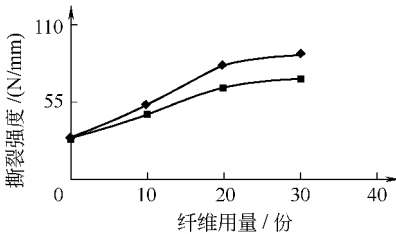


图 6-1 撕裂强度随纤维用量的变化
◆—纵向; ■—横向

随着纤维用量的增多, 两种取向纤维复合材料的撕裂性能都在提高 (图 6-1)。随着纤维用量的增多, 纤维对撕裂扩展产生了越来越多的障碍。因此, 其撕裂强度得以改善。在所有纤维用量

下, 纤维纵向取向复合材料的撕裂强度值较高。纤维横向取向时, 大多数横向取向纤维与裂口增长的前部是平行的, 其耐裂口增长性较差, 因此撕裂强度值也降低。

两种纤维取向的生热值都随纤维用量的增多而增大。在所有纤维用量下, 纤维纵向取向的生热值均高于纤维横向取向的生热值。纤维纵向取向试样的生热较多, 这可归因于试样在那个方向刚性度较高的缘故。在使用 30 份纤维的试样中, 纤维取向方向与应变方向垂直, 因为基质较软, 试样内部产生的裂口沿纤维-基质界面很快扩展。这引起含 30 份纤维的试样发生早期破坏。

纤维的加入对回弹性只有微弱的改善(图 6-2)。但随着纤维用量的进一步增大,回弹性保持不变。这可能是由于纯胶胶料弹性较低的缘故,NBR 中的丙烯腈部分使得 NBR 的回弹性较低。短纤维限制了基质,因而回弹性稍稍改善。

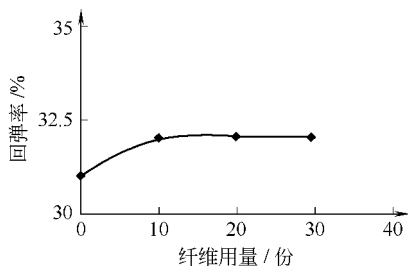


图 6-2 回弹率随纤维用量的变化

随着纤维用量的增加,压缩永久变形增大(图 6-3)。这种趋势与回弹性变化趋势相反。这是由于压缩永久变形试验是在高温下进行,而回弹性是室温下的试验。

图 6-4 示出了随着纤维用量的增加,耐磨性得到了改善。这是由于复合材料中基质受限程度较大的缘故。发现纤维横向的试样磨耗损失较高。因为与纤维纵向取向的情况相比,材料在磨料表面磨蚀时,纤维易于脱黏,并从基质中分离。

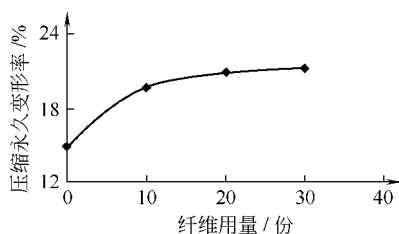


图 6-3 压缩永久变形率随纤维用量的变化

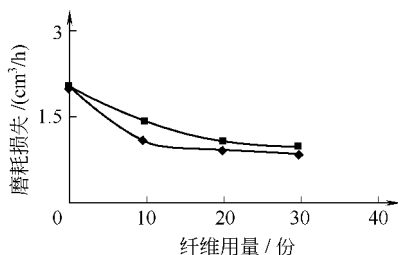


图 6-4 磨耗损失随纤维用量的变化
◆—纵向;■—横向

(2) 耐老化性能 该材料在老化前后(老化条件为 $70^{\circ}\text{C} \times 48\text{h}$)拉伸强度保持率高于 100% (表 6-52)。这是由后硫化效应造成的,因为是一种渐进硫化的类型。纤维填充的胶料(胶料 B-D)的拉伸强度保持率高于纯胶的拉伸强度保持率。这说明纤维基质界面黏合在硫化期间有所改善。

表 6-52 胶料老化前后的拉伸性能

胶料号	取向	拉伸强度/MPa		保持率/%
		老化前	老化后	
A		1.8	2.2	120
B	L	7.3	11.2	154
	T	3.3	3.8	114
C	L	10.4	12.8	123
	T	4.5	6.0	135
D	L	14.3	16.4	117
	T	5	6.2	123

注：L为纵向取向；T为横向取向。

所有胶料的扯断伸长率仅受到老化的轻微影响（见表 6-53）。

表 6-53 胶料老化前后的扯断伸长率

胶料号	取向	扯断伸长率/%		保持率/%
		老化前	老化后	
A		278.0	292.0	105
B	L	49.0	52.4	107
	T	58.8	61.9	105
C	L	41.6	41.3	99
	T	43.9	37.4	85
D	L	40.1	43.2	108
	T	41.8	41.3	99

注：L为纵向取向；T为横向取向。

高温下老化后，纯胶胶料（胶料 A）的撕裂强度下降了，而所有纤维填充胶料（胶料 B-D）的撕裂强度得到了改善（表 6-54）。这是因为基质在稍微欠硫时，弹性体的耐撕裂性能较好。由于老化引起 NBR 基质的进一步硫化，所以胶料 A 在老化后耐撕裂强度较低。对纤维填充的胶料来说，由于在硫化期间，纤维与基质的界面黏合得到改善，补偿了这些损失，所以其撕裂强度保持较好。

总之，当 NBR 基质中加入短纤维后，胶料的最小扭矩（最大扭矩—最小扭矩）和硫化速率都提高了。随着纤维用量的增加，焦烧时间和硫化时间都缩短。复合材料的力学性能随纤维用量和取向而变化。随着纤维用量的增加，拉伸强度、撕裂强度和耐磨性等性

表 6-54 胶料老化前后的撕裂性能

胶料号	取向	撕裂强度/(N/mm)		保持率/%
		老化前	老化后	
A		28.9	21.5	74
B	L	52.2	71.3	136
	T	45.3	48.2	107
C	L	80.3	87.2	108
	T	64.3	66.8	104
D	L	86.6	92.1	106
	T	70.2	75.2	107

注：L为纵向取向；T为横向取向。

能提高，在纤维纵向取向时更高。随着纤维用量的增加，回弹性和压缩永久变形降低。

6.2.3.4 废聚酰胺（尼龙）纤维增强丙烯酸橡胶复合材料

(1) 尼龙短纤维在复合材料中的分布 在复合材料的加工过程中，尼龙短纤维在橡胶基质中的分散及分布受短纤维长度、表面性质、橡胶黏度、硬度、混炼时间、辊温和辊距等因素的影响。废尼龙短纤维虽然未经预处理，也没有使用胶黏剂，但与 ACM 混炼后，短纤维仍然分散得比较好，每根纤维基本上由 ACM 包裹。

由于尼龙是强极性高分子，表面有大量的酰氨基，与 ACM 有较好的亲和性，在高剪切力的作用下，容易达到良好的分散。并且混炼胶经多次定向压延后，短纤维基本上沿压延方向取向。硫化胶片的力学性能因纤维取向而呈现各向异性，见表 6-55。

表 6-55 尼龙短纤维的取向方向对硫化胶片力学性能的影响

性能	纯胶片	尼龙短纤维补强	性能	纯胶片	尼龙短纤维补强
拉伸强度/MPa			撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$		
L 向	14.2	11.8	L 向	16.6	38.7
T 向	13.5	9.5	T 向	15.7	32.1

注：短纤维用量为 12 份。

从表 6-55 可以看出，由于短纤维取向方向的不同，使试样的拉伸强度和撕裂强度在平行与垂直于压延方向上的差别明显大于没有添加短纤维的试样。

(2) 短纤维用量对复合材料力学性能的影响 随短纤维用量的增大，硫化胶的硬度、100%定伸应力、扯断永久变形和撕裂强度均增大，拉伸强度和扯断伸长率下降。

撕裂强度随短纤维用量增大而升高的原因是由于纤维用量增大时，纤维与基质脱开的面积增大，并且纤维能有效阻止撕裂裂口的发展，使撕裂所需能量增大。

拉伸强度随纤维用量增大而减小的原因是由于试样在拉伸过程中，纤维与橡胶之间的界面层受到破坏，发生胶离，形成大量孔洞，造成许多应力集中点，而且单位面积上承受应力的橡胶基质的量小于未加短纤维的硫化胶。因此，短纤维用量越多，试样中应力集中点越多，单位横断面上承受应力的橡胶基质的量越少，故拉伸强度越小。

(3) 复合材料的抗溶胀性能 对于短纤维/橡胶复合材料，若纤维与橡胶间有良好的黏合作用，则会约束橡胶的体积膨胀。尼龙短纤维/ACM 复合材料的抗溶胀能力随短纤维用量的增大而增大。这说明在 ACM 胶料中添加废尼龙短纤维，可以有效地提高胶料的抗溶胀能力。当短纤维用量低于 16 份时，胶料体积溶胀比与短纤维用量的变化关系比较明显；短纤维用量超过 16 份，体积溶胀比的变化趋于缓慢。

由于绝大部分纤维沿压延方向取向，限制溶胀的能力大，则试样在平行压延方向上的溶胀尺寸变化最小；在垂直压延方向上，有纤维缠绕和未完全取向纤维的作用，可以约束溶胀，其尺寸变化次之；而在试样厚度方向上，溶胀时无纤维约束，再加上其他方向的溶胀对它的影响，导致厚度方向上的溶胀最大。

6.3 芳香聚酰胺纤维（芳纶）增强橡胶复合材料

6.3.1 芳纶的性能

这类纤维全是由亚甲基链构成的，因此存在延伸大、初始模数

低、尺寸稳定性和热稳定性不佳等缺点。为改进上述性能，考虑在其链中加入苯环，形成芳香族聚酰胺纤维，或将脂肪族与芳香族聚酰胺纤维混抽。属于这类纤维的还有如下。

(1) 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维 (HT-1) 是由间苯二甲酰氯和间苯二胺聚合而成的。它是芳香族聚酰胺纤维中的主要品种之一。

这种纤维的性能是强度较高，延伸率较低，初始模数高，耐热和热稳定性好（在 260℃ 下经 1000h 后，仍保留 65%~75% 的强度；沸水中收缩率为 1.5%~2%），化学稳定性好，耐辐射；但与橡胶料粘接性较差。

(2) 聚对苯二甲酰己二胺纤维 聚对苯二甲酰己二胺纤维（聚酰胺 6T）是由对苯二甲酰氯（或对苯二酰氯）和己二胺聚合而成的。

(3) 聚酰胺 6T 纤维 兼有锦纶和涤纶纤维的性能，其强度近于锦纶 6 和锦纶 66 之间（工业用长丝强度可达 85g/旦）；初始模数在锦纶 66 和涤纶之间；高温下强度及延伸性良好，尺寸稳定性与涤纶相同，回弹率与吸湿率近似锦纶 66；耐磨性与锦纶 66、涤纶相同；耐碱性好；耐紫线性好；耐热性：在 150℃ 加热 5h 强力保持不变，在 220℃ 加热 5h 强力保持 60%，适于和棉混纺。

(4) 聚己二酰间亚苯基二甲基胺纤维 聚己二酰间亚苯基二甲基胺纤维 (MXD-6) 是由间苯二胺与己二酸盐缩聚而成的。

MXD-6 纤维具有锦纶和涤纶纤维两者之间的性能，其强度较高，尺寸稳定性较好，耐热性在锦纶 6 和锦纶 66 之间，粘接性较好。

(5) 脂肪族-芳香族聚酰胺和脂肪族聚酰胺混抽的共聚酰胺纤维 基本原料是各种脂肪族、芳香族二酸和脂肪族、芳香族二胺。如由 72% 的聚酰胺 66 和 28% 的芳香族聚酰胺（以间苯二甲酸为基础）而制得的聚酰胺 N-44G 纤维及由 67% 的脂肪族聚酰胺和 23% 的芳香族聚酰胺而制得的聚酰胺 X-88 纤维等。

这种纤维的性能为初始模数较高，延伸率较低，强度比锦纶66稍低，其他性能不突出；缺点是受水份影响较大。

纤维的确切化学组成，杜邦公司及其他公司至今未正式公布，大致为两种类型：一类为聚对苯二甲酰对苯二胺，简称PPTA。国内称芳纶1414，美国杜邦公司的牌号有Kevlar、Kevlar-29、Kevlar-49，其结构式为： $\text{[-NH-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-NHCO-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO}]}_n$ 。

PPTA是一种刚性链聚合物，具有难熔和难溶的特点，不溶于一般有机溶剂，仅溶于某些无机强酸（如硫酸中），通常用99%以上的浓硫酸作溶剂，用于湿法纺丝制取纤维。

另一类为聚对苯甲酰胺，简称PBA。即美国杜邦公司的PRD491，国内称芳纶14，其结构式为： $\text{[-NH-}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{rangle\text{-CO}]}_n$ 。

它是以对氨基苯甲酸为单体在催化剂存在下于NMPLiCl体系中经溶液缩聚制得聚合体后，将其溶于含LiCl的DMA（二甲基乙酰胺）中，经湿法纺丝和高温热处理而制得。

芳纶的一般化学性能与其他纤维的比较列于表6-56。从表中可以看出芳纶比尼龙、涤纶更不活泼，水对芳纶性能没有影响，芳纶的标准回潮率为2%。芳纶熔点高、耐热性好，在升温的情况下虽然它与其他纤维一样，强度下降，但在相同温度下它的强度总是高于其他纤维，在200℃时它的强度保持率为80%，仍能使用。芳纶不燃烧，具有自熄性，其限氧指数（LOI）为29%，分解温度在500℃。芳纶耐碱，并能耐一般的酸，只是在沸腾的浓硫酸中溶解，许多有机溶剂、油类对芳纶都不起作用。

芳纶的缺点是：如不加保护，对紫外线的照射是敏感的。长期在阳光下暴露强度损失很大。因此所设计的橡胶制品外层复盖胶必须能吸收300~400μm光线。

表6-57列出了芳纶与各种纤维的主要物理力学性能，其中包括玻璃纤维和钢丝，从表6-57中可以看出芳纶具有较小的密度和极高的强度，即具有很好的强度/质量比，众所周知，比强度大的增强材料对于橡胶制品减轻质量、增大耐负荷能力具有很大的实用价值。

表 6-56 纺织纤维的一般化学性质

纤维类型	棉	人造丝	尼龙	聚酯	芳纶
回潮率/%	8.5	13.0	4.5	0.5	2.0
湿强力/干强力/%	120	近似 60	90	90	90
耐热	在 150℃ 时良好	在 150℃ 时良好	在 180℃ 时良好	在 180℃ 时良好	在 250℃ 时良好
熔点	200℃ 以上分解	210℃ 以上分解	尼龙 66 250℃ 尼龙 6 225℃	250℃	500℃ 以上分解
酸	受热稀酸和冷浓酸的腐蚀	受热稀酸和冷浓酸的腐蚀	在正常使用条件下良好,可溶于热浓酸中	在正常使用条件下良好,溶于热浓酸中	在正常使用条件下良好,溶于沸腾的浓硫酸中
碱	耐碱	耐碱	耐碱	一般良好,但与胺类反应时稍有分解	耐碱
燃烧	迅速燃烧烧纸味	迅速燃烧烧纸味	火焰中熔化但燃烧不快,芹菜味	火焰中熔化但燃烧不快	不燃烧或不熔融
在“锡拉”着色剂中冷热的颜色	紫色 黄色	粉红色 紫色	淡黄色 橘色	不着色 不着色	不着色 不着色

注：1. DMF 为二甲基甲酰胺。

2. “锡拉”是“锡拉”开发公司 (Didsbury、Manchester) 用作鉴别纤维的混合染料专利品。

表 6-57 纺织纤维的一般物理力学性能

纤维类型	棉	人造丝		尼龙		聚酯	芳纶	玻璃纤维	钢丝
		高强度	高模量	尼龙 66	尼龙 6				
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.54	1.52	1.52	1.14	1.14	1.38	1.44	2.54	7.85
单纤维平均直径/ μm	15	8	8	25	25	25	12	—	—
单纤维平均细度/dtex	1.6	1.8	1.8	6.7	6.7	5.7	1.7	—	—
断裂强度/MPa	230	685	850	950	850	1100	2750	2250	2750
强度/(CN/tex)	15	40	50	85	80	80	190	85	35
断裂伸长率/%	8	10	6	16	19	13	4	5	2.5
初始模量/(CN/tex)	225	600	800	500	300	850	4000	2150	1500
150℃ 下的收缩率/%	0	0	0	5	6	11	0.2	0	—

芳纶的另一个显著特点是模量高。高模量的纤维织物在负荷下不易伸长，制品尺寸稳定，刚性好。

芳纶的伸长小，不过应当指出过低的极限伸长在应用中也会产生一定的困难，当织物弯曲时低伸长的最外层就不适应弯曲。其次，芳纶的抗压缩性能也较差，因此在织物组织设计和产品设计时应予以考虑，不宜采用多层结构设计。

几种芳纶的技术性能列于表 6-58~表 6-62。

表 6-58 HT-1 纤维性能

断裂强度 (N/tex)	干态	0.35~0.47	耐光性	在日光下暴晒 60 星期后, 强度降低 50%
	湿态	0.26~0.36		
湿/干强度/%		90~95	耐酸性	耐大多数酸, 长期在盐酸、硝酸和硫酸中强度有些降低
相对环扣强度/%		最高 95		
相对结节强度/%		—		
断裂延伸 率/%	干态	20~30	耐碱性	耐碱性一般良好, 但长期于浓氢氧化钠中强度有些降低
	湿态	20~30		
密度/g·cm ⁻³		1.38	耐其他化学药品性	在次氯酸钠中强度略有损失
吸湿率(在 20℃、65% 相对湿度下)/%		6.5		
耐热性	不熔, 285℃ 时强度为室温下的 50%, 370℃ 分解		耐溶剂性	不溶于一般溶剂
			耐磨性	良好
			耐虫蛀、霉菌性	优

表 6-59 MXD-9 纤维的性能

	未处理	处理		未处理	处理
断裂强度/(N/tex)	0.69	9.2	粘接性	良	良
断裂延伸率/%	22	15	熔点		243
密度/g·cm ⁻³	1.22	1.22			

表 6-60 芳香聚酰胺纤维主要品种的性能


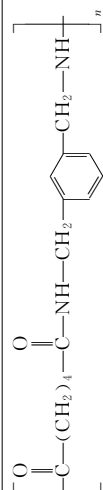
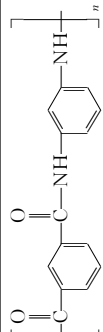
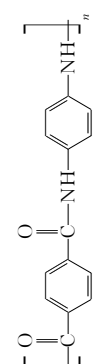
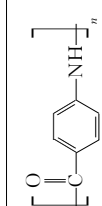
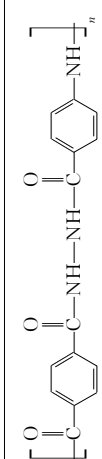
纤维名称	结构式	商品名	密度 /g·cm ⁻³	玻璃化 温度/°C	熔点或 分解温 度/°C	强性模量 /(N/tex)
聚对苯二甲酰己二胺纤维		尼龙 6T	1.21	180	350	4.05~7.29
聚己二酰间苯二胺纤维		MXD-6	1.22	90	243	6.43~7.23
聚间苯二甲酰间苯二胺纤维		芳纶 1313 Nomex	1.38	270	370	8.53~13.49
聚对苯二甲酰对苯二胺纤维		芳纶 1414 Kevlar	1.43	340	500	41.14~47.99
聚对苯甲酰胺纤维		芳纶 14 Kevlar 49	1.46	—	500	80.58~90.65
聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰胺纤维		X-500	1.47	—	525	58.7~70.7

表 6-61 芳纶 1313 纤维的性能

纤维性能		指标
扯断强度/(N/tex)	干态	0.35~0.47
	湿态	0.26~0.36
湿/干强度/%		90~95
相对环扣强度/%		最高 95
扯断伸长率/%	干态	20~30
	湿态	20~30
初始模量/(N/tex)		12.3~13.2
密度/ $g \cdot cm^{-3}$		1.38
回潮率(20℃,65%相对湿度下)/%		6.5
耐热性		不熔,285℃时强度为室温下的 50%,370℃分解
耐光性		在日光下暴晒 60 星期后,强度降低 50%
耐酸性		耐大部分酸,长期在盐酸、硝酸和硫酸中强度有些降低
耐碱性		耐碱性良好,但长期于浓氢氧化钠中强度有些降低
耐其他化学药品性		在次氯酸钠中强度略有损失
耐溶剂性		不溶于一般溶剂
耐磨性		良好
耐虫蛀、霉菌性		优

表 6-62 六种主要芳香聚酰胺纤维物理力学性能对比

项 目	尼龙 6T	MXD-6	芳纶 1313	芳纶 1414	芳纶 14	X-500
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.21	1.22	1.38	1.43	1.46	1.47
扯断强度/(N/tex)	0.4	0.69~0.85	0.48	1.8~1.9	1.4~1.5	1.3~1.5
扯断伸长率/%	18	15~22	17	3~5	1.6	3~4
模量/(N/tex)	44~79.2	70.4~79.2	13.2	42.2~47.5	90.60	57.2~70.4
回潮率/%	4.5	4.5~5.5	4.2~4.9	2.0	2.0	2.0
熔点/分解点/℃	370/350	243/—	410/370	600/500	550/500	—/525
零强度的温度/℃	—	—	440	455	—	—
常用最高使用温度/℃	175	80~85	200~230	240	240	240
极限氧指数	—	—	26.5~30	26	24.5	—
特征及应用	帘子线	帘子线	耐高温	高模量	高模量	高模量

6.3.2 芳纶织物的性能

(1) 芳纶帘布 芳纶帘布目前主要应用在赛车胎、高级轿车胎或载重胎的带束层。应用较多的帘布规格是 166.7tex/2 或 166.7tex/3, 其性能如表 6-63 所示。

表 6-63 芳纶帘线规格与性能

性能	规格	166.6tex/2	166.6tex/3
	扯断强力/N		482
67N 定负荷伸长率/%		1.2	—
88N 定负荷伸长率/%		1.52	—
20N 定负荷伸长率/%		—	1.9
扯断伸长率/%		5.7	5.9

(2) 芳纶线绳 (表 6-64~表 6-66)。

表 6-64 切割 V 带用芳纶线绳的规格
与性能 (德国 F+W 公司)

性能	规格	1×3	2×3	2×5	3×5
	扯断强力/N	>	700	1400	2000
扯断伸长率/%	<	4	5	6	5
定负荷伸长率/%	<				
200N		1.1	—	—	—
400N		—	1.6	—	—
800N		—	—	2.2	—
1000N		—	—	—	1.8
线密度/g·m ⁻¹		0.55	1.15	1.95	2.80
直径/mm		0.85	1.30	1.65	1.90
粘接力/(N/10mm)	>	250	280	300	350

注: 1. 织物组织规格: dtex1670/1680×1×3 S200 Z170;
dtex1670/1680×2×3 S190 Z90;
dtex1670/1680×2×5 S150 Z150;
dtex1670/1680×3×5 S130 Z100。

2. 也适用于齿形带。

表 6-65 V 带用芳纶线绳的规格与性能 (一)
(德国 F+W 公司)

性能	规格	1×3×3	1×3×4
	扯断强力/N	>	4000
扯断伸长率/%	<	5	5
1000N 定负荷伸长率/%	<	1.5	1.4
线密度/g·m ⁻¹		2.55	3.50
直径/mm		1.8	2.2
粘接力/(N/10mm)	>	300	350

注: 1. 织物组织规格: dtex2500/2520×1×3×3 S65 S90 Z85;
dtex2500/2520×1×3×4 S65 S90 Z70。

2. RFL 浸渍处理。

表 6-66 V 带用芳纶线绳的规格与性能 (二)
(德国 F+W 公司)

性能 \ 规格		1×2×3	1×2×4	1×2×5
扯断强力/N	>	3300	4400	5000
扯断伸长率/%	<	5	5	5
1000N 定负荷伸长率/%	<	1.7	1.5	1.4
线密度/g·m ⁻¹		225	310	400
直径/mm		1.85	2.20	2.50
粘接力/(N/10mm)	>	300	330	350

注: 1. 织物组织规格: dtex3300/3360×1×2×3 S60 S100 Z100;
dtex3300/3360×1×2×4 S60 S100 Z85;
dtex3300/3360×1×2×5 S60 S100 Z75。

2. RFL 浸渍处理。

6.3.3 芳纶增强橡胶复合材料的性能

芳纶纤维材料能否在橡胶制品中广泛应用其可粘接性具有非常重要的意义, 芳纶纤维经适当处理后与极性及非极性橡胶均可良好粘接, 但单用 RFL 浸渍液浸渍不能得到良好的粘接, 已经建立的聚酯粘接体系用来处理浸渍芳纶织物可以得到令人满意的结果, 表 6-67 是各种纤维线绳经浸渍处理后的粘接性能比较。

表 6-67 各种纤维线绳浸渍后的黏接性能比较

纤维名称	芳纶	人造丝	尼龙	涤纶
线绳结构	1670×1×3×4	1840×4×3	1880×5×3	1100×6×3
线密度/g·m ⁻¹	2.30	2.30	3.24	2.26
粗度/mm	1.82	1.78	2.27	1.83
捻度/(捻/m)	80(S) 170(S) 80(Z)	180(S) 80(Z)	100(S) 80(Z)	100(S) 70(Z)
强度/(N/根)	31	11.5	21.2	13.7
伸长率/%				
在 200N	—	0.8	—	—
在 300N	—	1.1	—	—
在断裂时	3.5	10	19.4	14.0
浸渍伸长率/%	10.0	3.5	4.5	5.0
粘接力/(N/cm)	3.8	2.8	5.0	4.0
热收缩率(150℃热油×3min)/%	—	—	3.2	1
热收缩力/N	—	—	52	20

注: 粘接力为 T 试验。

芳纶和天然橡胶、丁苯橡胶和异戊橡胶等非极性橡胶粘接处理的典型方法是环氧与 RFL 的二步浸渍法，第一步浸渍液为环氧树脂，基本上是氯甲代氧丙烷与丙三醇的反应产物；第二步为 RFL 标准液，为提高对胶料的适应性可加入炭黑的分散体。

芳纶对极性橡胶（如氯丁、丁腈）的粘接用二步处理法，所含增黏剂分环氧化物-异氰酸酯系统和环氧化物-RFL 系统，表涂中的乳液以氯丁胶乳或丁腈胶乳部分或全部取代乙烯基吡啶胶乳。

在国外，为便于使用和提高经济效益，橡胶工业用织物增强材料的供应厂商，多数是将所供应的织物如人造丝、尼龙、涤纶，事先进行粘接处理，然后进行密封包装便于橡胶工厂使用。芳纶织物的供应也是一样，因此对橡胶工厂来说无需过多的研究浸渍粘接工艺技术问题，而只需解决浸渍薄膜与橡胶之间的粘接。

橡胶胶料配方对经浸渍处理过的芳纶织物的粘接强度有一定的影响。由于芳纶具有较高的模量，故胶料的模量亦需与之适宜，这在选择胶料硫化系统，增强系统时需予以考虑。在胶料中加入某些活性增黏剂对增大芳纶-橡胶间粘接是有利的。

综合芳纶短纤维对橡胶性能的增强作用主要表现在以下几方面。

(1) 定伸强度 小份数芳纶短纤维增强橡胶可以提高材料的定伸强度。如 15 份的芳纶浆粕将氯丁胶压延方向的 20% 定伸强度由 1.65MPa 提高到 16.38MPa；10%（质量）的芳纶短纤维加入热塑性共聚酯使 5% 的定伸强度由 6.89MPa 提高到 34.96MPa。

(2) 撕裂强度 撕裂强度一般比基胶可提高 10%~30%。提高较大的是氟橡胶，5 份的芳纶浆粕就可在 29.42kN/m 的基础上提高到 58.67kN/m。

(3) 拉伸强度 拉伸强度在常温下并不表现出对基体的增强，而在高温下不仅拉伸强度可提高 10%~30%，撕裂强度也有大幅度提高。芳纶对氟橡胶高温性能的影响见表 6-68。这主要是芳纶纤维耐高温性能优异的贡献。

表 6-68 芳纶对氟橡胶高温性能的影响

性能	基 胶	加入 5 份芳纶浆粕
拉伸强度/MPa	3.14	5.76
撕裂强度/(kN/m)	8.93	17.51

注：测试温度 150℃。

(4) 摩擦性能 芳纶短纤维的加入可提高材料在纤维端面的耐磨性能，而其他纤维取向面的磨损将略有增大，同时，摩擦系数有所减少，10%（质量）Kevlar 49 短纤维使热塑性共聚酯和聚氨酯的磨损速率分别减为基胶的 1/400 和 1/60。

(5) 动态性能 芳纶短纤维或浆粕增强橡胶基复合材料在动态负荷下生热比基胶要小，其中芳纶短纤维比浆粕的增强橡胶基复合材料生热小；而在生热的方向性上，纤维取向方向的生热小于其他方向，仅只有轮胎胎面胶生热的 22%~30%。

表 6-69 列出了不同纤维增强丁腈橡胶复合材料的力学性能。表 6-70 为芳纶浆粕增强橡胶板的性能。

表 6-69 不同纤维增强丁腈橡胶（NBR）复合材料的力学性能

纤维种类	纤维体积含量/%	模量 /MPa		拉伸强度 /MPa		断裂伸长率 /%		撕裂强度 /(kN/m)		硬度 (邵尔 A)
		MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD	MD	CMD	
NBR 基胶	0	2.1		13.9		568		35.9		60
玻璃纤维	9.2	14.6	3.7	11.6	9.3	710	697	39.9	39.4	70
碳纤维	9.3	20.8	5.0	8.4	8.5	256	560	46.8	58.8	74
纤维素	9.3	34.3	6.1	7.7	6.3	120	533	52.2	53.4	80
尼龙	9.3	42.5	6.0	14.3	7.2	27	148	61.1	75.8	78
芳纶	9.3	69.8	13.9	14.4	8.5	30	70	81.8	80.6	84

注：MD 表示纤维取向方向；CMD 表示垂直于纤维取向方向。

表 6-70 芳纶浆粕增强橡胶板性能

芳纶浆粕含量	2.0	10.2	芳纶浆粕含量	2.0	10.2
压缩率/%	7.9	11.3	(CMD)	12.2	11.3
回弹率/%	54	63.5	气体泄漏量	0.4	—

注：175℃下初始应力 55MPa。

6.4 聚酯纤维增强橡胶复合材料

6.4.1 聚酯纤维的性能

聚酯纤维多由二元酸和二元醇为原料而制得的。因其分子结构中含有酯基，所以学名叫聚酯纤维，我国命名涤纶，俗称的确良。目前，这类纤维的主要品种是聚对苯二甲酸乙二酯纤维。它是由对苯二甲酸与乙二醇缩聚制得的。

涤纶纤维的性能如下。

- (1) 强度 强度较高，湿强度与干强度大致相等。
- (2) 弹性 回弹性接近羊毛，延伸 5%~6% 时几乎可完全恢复原长，耐疲劳性良好。
- (3) 初始模数较高，尺寸稳定性较好。
- (4) 耐热性 耐热性高于一般纤维，在 150℃ 下经 168h，强度仅降低 30%；在此温度下经 1000h，强度损失不超过 50%，而一般纤维在此情况下，200~300h 即分解。
- (5) 耐磨性 仅次于锦纶和维纶纤维，而比其他天然纤维及聚丙烯纤维等都好。
- (6) 耐光性 耐间接日光，不耐直接日光。
- (7) 密度和吸湿率 密度较其他合成纤维高，吸湿率极低。
- (8) 与橡胶粘接性 涤纶纤维因具有很少活性基团，所以很难与橡胶料粘接。
- (9) 化学稳定性 耐酸碱性良好，但不耐浓酸碱；对氧化剂及还原剂也很稳定；耐三氯乙烷、四氯化碳、丙酮、苯、甲苯、酒精、汽油及大多数石油产品，但氯仿溶液会稍使其溶胀，苯酚及其衍生物会使其显著溶胀，甚至溶解。抗虫蛀，耐菌蚀。

涤纶纤维的性能指标如表 6-71。

由 70% 聚酰胺 6 (或 66) 与 30% 聚对苯二甲酸乙二酯组成的聚酰胺/聚酯混抽纤维 (Source)，是这类纤维中具有代表性的品种。

Source 纤维的性能如下：强度高，初始模量为锦纶的 6 倍；

耐酸碱、耐日光、耐磨性与普通聚酰胺纤维相近。其性能指标如表 6-72。

表 6-71 聚酯（涤纶）纤维的性能

纤维类别		短纤维	长纤维	
			普通	强力
断裂强度/(N/tex)	干态	0.41~0.57	0.38~0.44	0.55~0.79
	湿态	0.41~0.57	0.38~0.44	0.55~0.79
湿/干强度比/%		100	100	100
相对环扣强度/%		75~95	85~98	75~90
相对结节强度/%		—	40~70	约 80
断裂延伸率/%	干态	20~50	20~32	7~17
	湿态	20~50	20~32	7~17
回弹率(延伸 3%时)/%		90~99	95~100	
初始模量/(N/tex)		2.2~6.16	7.92~14.08	
相对密度		1.38		
吸湿率/(标准状态下)		0.4~0.5		
耐热性		238~240℃软化,255~260℃熔融		
耐候性		良好		
耐酸性		耐浓盐酸、浓硝酸和 75%硫酸,在 96%硫酸中分解		
耐碱性		耐弱碱,室温下耐碱性中等,可为沸腾强碱分解		
耐其他化学药品性		良好		
耐溶剂性		不溶于一般溶剂;溶于热间甲酚、热邻氯化苯酚、热硝基苯、热二甲基甲酰胺及 40℃苯酚和四氯乙烷混合液中		
耐磨性		良好		
耐虫蛀、耐霉菌性		良好		

表 6-72 Source 纤维性能

断裂强度 (N/tex)	干态	0.79	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 吸湿率/% 耐热性 耐酸性	1.22 2.7 252℃熔融
	湿态	—		
断裂延伸率/%	干态	最高 45	耐碱性 耐磨 耐虫蛀、霉菌性	耐弱酸,在强无机酸中分解 良好 优 良好
	湿态	最高 55		
回弹率(伸长 3%时)/%		100		
初始模量/(N/tex)		3.96~6.60		

6.4.2 聚酯纤维织物的性能

6.4.2.1 聚酯纤维（涤纶）帘布

涤纶帘布的特点是耐热和热稳定性好，延伸率较低，湿强度高。因此，涤纶轮胎的尺寸稳定性、乘坐舒适性及燃料经济性等，都较锦纶轮胎好。但由于这种帘线的耐疲劳性及强力不及锦纶帘线，耐老化（特别是热老化）性较差，成本也较高，故主要用于乘用车轮胎，飞机轮胎也有应用，还适用于经常在潮湿条件下使用的轮胎。

常用的帘线规格有 111.1 tex/2、122.2 tex/2、166.6 tex/2、144.4 tex/3 等，另外还有 111.1 tex/3、222.2 tex/2 用于乘用车子午线轮胎的带束层。

在胶管和 V 带中也有使用聚酯帘布的，但使用量所占比例较小。

各国轮胎及其他橡胶制品用聚酯帘布规格及性能见表 6-73～表 6-75。

表 6-73 轮胎用聚酯帘线技术指标

规格		111.1 tex/2	166.6 tex/2
性能			
扯断强力/(N/根)	≥	132	201
44N 定负荷伸长率/%		5.5±1.0	
67N 定负荷伸长率/%			5.5±1.0
扯断强力不匀率/%	≤	4.0	4.4
扯断伸长率不匀率/%	≤	6.0	6.0
粗度/mm		0.55±0.03	0.66±0.03
捻度/(捻/10cm)			
复捻		45±1.5	40±1.5
初捻		45±1.5	40±1.5
干热收缩率(150℃×30min)/%	≤	5.0	5.0
H 抽出力/(N/根)	≥	118	127

表 6-74(a) 聚酯帘线规格与性能 (日本帝人公司)

性能	规格				白坯帘线				浸渍处理后帘线			
	111.1 tex/2		166.7 tex/2		111.1 tex/2		166.7 tex/2		111.1 tex/2		166.7 tex/2	
	指标	平均值	指标	平均值	指标	平均值	指标	平均值	指标	平均值	指标	平均值
直径/mm		0.54		0.67		0.55		0.68		0.55		0.68
扯断强力/N	≥ 142	> 154	≥ 206	> 227	≥ 132	> 145	≥ 196	> 218				
44N 定负荷伸长率/%		6.0		7.2		5.3		5.6				
67N 定负荷伸长率/%				19.0		17.0		18.6				
扯断伸长率/%												
捻度/(捻/10cm)												
复捻	48 \pm 1.5	48.2	40 \pm 1.5	40.1		48.7		40.0				
初捻	48 \pm 1.5	48.5	40 \pm 1.5	40.5		50.5		42.5				
捻缩/%		11.2		11.3		8.5		8.6				
干热收缩率(150℃ \times 30min)/%					≤ 5.0	3.7	≤ 5.0	4.1				
T 试验黏合力/(N/根)					≥ 98	144.1	≥ 137.2	186.2				

表 6-74(b) 聚酯帘线规格与性能 (日本帝人公司)

规格	活化处理白坯帘线				浸渍处理后帘线			
	111.1tex/2		111.1tex/3		111tex/2		111.1tex/3	
	指标	平均值	指标	平均值	指标	平均值	指标	平均值
直径/mm		0.53		0.67		0.56		0.68
扯断强力/N	≥ 137	147	≥ 196	224	≥ 127	139	≥ 176	198
44N 定负荷伸长率/%		6.6			5.5 ± 1.0	5.3		
67N 定负荷伸长率/%				7.0			5.5 ± 1.0	6.0
扯断伸长率/%		15.2		16.9		15.0		16.5
捻度/(捻/10cm)								
复捻	48 ± 1.5	48.7	40 ± 1.5	39.3		48.3		40.3
初捻	48 ± 1.5	48.2	40 ± 1.5	41.8		50.5		43.1
捻缩/%		11.6		12.9		8.0		10.4
干热收缩率(150°C×30min)/%					≤ 5.0	4.0	≤ 5.0	3.7
T 试验黏合力/(N/根)					≥ 98	134	≥ 137	181

表 6-75 浸渍聚酯帘线的性能

(规格为 111.1 tex/2)

帘线性能	国产聚酯帘布			荷兰 Akzo 公司	韩国考龙公司指标	上海正泰橡胶厂提出指标
	1号	2号	3号			
扯断强力/(N/根)	136.71	135.93	138.77	135.85	151.9	≥ 137
44N 定负荷伸长率/%	5.2	4.3	4.7	4.56	4.5	5.5 ± 1.0
扯断伸长率/%	15.7	13.4	14.9	15.06	16.0	
扯断强力不匀率/%	2.8	2.7	2.8	0.8		
扯断伸长不匀率/%	6.9	4.5	8.0	2.9		
厚度/mm	0.56	0.56	0.56	0.54	0.54	0.55 ± 0.05
捻度/(捻/10cm)						
复捻	43.1	41.6	41.8		45	45 ± 1.5
初捻	40.3	39.2	39.4		45	45 ± 1.5
干热收缩率(150℃×30min)/%	2.7	2.8	2.5		4.0	≤ 5.0
H 抽出力/(N/根)	124.5	116.6	127.0	130.52	127.4	≥ 118
疲劳 6h 强力保持率/%	74.3					

聚酯纤维帆布见聚酰胺纤维织物一节所述。

6.4.2.2 橡胶工业用涤纶垫布

垫布（称衬布）的作用是保存未硫化胶料或覆橡胶的骨架材料，使橡胶表面新鲜，防止灰尘污染。

垫布一般分为织物型和薄膜型两种。织物型有棉垫片、丙纶垫片、维纶垫布；薄膜型由聚乙烯薄膜表面压成凹凸花纹制成。

垫布的性能要求：防皱折性能好，表面光滑；回潮率低；与各种橡胶有优良的隔离性；静电效应小；耐热性能好，而且具有较高的强度和耐磨性。

橡胶工业用涤纶垫布的规格与性能见表 6-76。

6.4.2.3 涂覆制品用布

按涂覆材料分为二大类产品，一类为涂胶布，一类为涂塑布。按制品用途分为防雨布、防火布、篷盖布、遮阳布、容器胶布、建筑物胶布、隔膜布、合成革布等。

涂覆布的材料有棉、锦纶和聚酯纤维，由于聚酯纤维强度高、尺寸稳定并具有优良的防霉性、耐化学性，已广泛应用于各种涂覆

表 6-76 涤纶垫布规格与性能

牌 号	TFF-55		WP-1001	
	经纱 长丝	纬纱 长丝	经纱 变形纱	纬纱
丝的形狀				
规格/tex	55.6	55.6	50	50
扯断强力/(N/5cm)	530	470	353	294
扯断伸长率/%	30	22	52	44
干热收缩率(150℃×30min)/%	1.0	0	1.0	0
织物厚度/mm	0.32		0.41	
面密度/g·m ⁻²	220		200	

制品。

聚酯涂覆布根据其制品用途及所用涂覆胶种的不同而有不同的结构。强度要求较高的制品使用紧密织物，强度要求较低的制品使用稀松织物。具体织物结构类型有：平纹布、席纹布、格子布、针织布、无纺布等。

聚酯纤维涂覆布规格与性能见表 6-77 和表 6-78。

表 6-77 聚酯纤维紧密织物规格与性能

纤度/单丝根数/捻度/型号	经纬密度 支数(经/ 纬)/cm	组织 图形	面密度 /g·m ⁻²	扯断强力 (经/纬) /(N/5cm)	扯断伸长 率(经/ 纬)/%
经 dtex 140/24/VZ 150/T 710	28/28	LA1/1	80	1100/1100	22/24
经 dtex 140/24/V/T 710					
经 dtex 280/48/VZ 120/T 710	17/15	L1/1	95	1300/1150	22/24
纬 dtex 280/48/V/T 710					
经 dtex 550/96/VZ 60/T 710	11/10	L1/1	120	1650/1500	22/24
纬 dtex 550/96/V/T 710					
经 dtex 1100/200/Z 60/T 710	9/9	L1/1	205	3350/3350	16/18
纬 dtex 1100/200/Z 60/T 710					
经 dtex 1100/200/Z 60/T 710	12/12	P2/2	280	4500/4500	16/18
纬 dtex 1100/200/Z 60/T 710					
经 dtex 1670/200/Z 60/T 710	10.5/10.5	P2/2	370	5900/5900	17/19
纬 dtex 1670/200/Z 60/T 710					
经 dtex 1670/200/Z 60/T 710	14/14	P3/3	490	8000/8000	17/19
纬 dtex 1670/200/Z 60/T 710					
经 dtex 2200/400/Z 100/T 710	14/14	P4/4	620	10500/10500	17/19
纬 dtex 2200/400/Z 100/T 710					

表 6-78 聚酯纤维格子布规格与性能

纤度/单丝根数/捻度/型号	经纬密度 支数(经/ 纬)/cm	图形	面密度 /g·m ⁻²	扯断强力 (经/纬) /(N/5cm)	扯断伸长 率(经/ 纬)/%
经 dtex 280/48/VZ 120/710 型	7/7	L1/1	44	500/450	20/22
纬 dtex 280/48/VZ 120/710 型					
经 dtex 550/96/VZ 60/710 型	6/6	L1/1	85	800/700	20/22
纬 dtex 550/96/VZ 60/710 型					
经 dtex 1100/200/Z 60/710 型	3/3	L1/1	104	1000/900	17/19
纬 dtex 1100/200/TO/710 型					
经 dtex 1670/200/Z 60/710 型	4.5/4.5	L1/1	260	2470/2200	18/20
纬 dtex 1670/200/TO/710 型					
经 dtex 2200/400/Z 60/710 型	4/4	P2/2	368	2800/2600	18/20
纬 dtex 2200/400/Z 60/710 型					

6.4.2.4 胶管用聚酯线绳和聚酯帘线

胶管用聚酯线绳和聚酯帘线规格和性能见表 6-79~表 6-81 所示。

表 6-79 胶管用聚酯线绳规格与性能
(德车 F+W 公司)

性能	规格	dtex 1100/1	dtex 1100/2	dtex 1100/3
	扯断强力/N	>	80	160
扯断伸长率/%	<	15	15	16
30N 定负荷伸长率/%	<	9	3	—
45N 定负荷伸长率/%	<	11	—	3
60N 定负荷伸长率/%	<	—	7	5
100N 定负荷伸长率/%	<	—	10	8
线密度/g·m ⁻¹		0.115~0.125	0.23~0.24	0.34~0.36
直径/mm		0.30	0.40	0.60
热空气收缩率(160℃×min)/%	<	1.0	1.0	1.0
黏合强力/(N/10mm)	>	40	50	60

注：RFL 浸渍。

表 6-80 压力胶管用高定伸聚酯线绳的性能 (德国 F+W 公司)

性能		指标	性能		指标
扯断强力/N	>	75	线密度/ $g \cdot m^{-1}$		0.11~0.125
扯断伸长率/%	<	12	直径/mm		0.30
10N 定负荷伸长率/%	<	2.5	热空气收缩率(160℃×		
30N 定负荷伸长率/%	<	5.5	3min)/%	<	1.0
45N 定负荷伸长率/%	<	7.5	黏合强力/(N/10mm)	>	40

注: 1. RFL 浸渍。

2. 组织规格: dtex1100/1 Z125。

3. 聚酯纤维为高定伸、低收缩型。

表 6-81 胶管用聚酯帘线规格与性能 (日本帝人公司)

规格	S530R				
	111.1tex/1	166.6tex/1	111.1tex/2	111.1tex/3	111.1tex/2
复捻度/(捻/10cm)	10±1	10±	10±1	10±1	
扯断强力/N					
平均值	77.42	116	154	226	
最小值	64	98	132	196	
定负荷伸长率/%					
19.6N	4.0±1.0				
44.1N		6.5±1.0	4.5±1.0		
66.6N				4.5±1.0	
扯断伸长率/%					
平均值	16.5	17.5	17.5	17.0	
干热收缩率(150℃×					
30min)/%					
平均值	1.2	1.2	1.2	1.5	
最大值	1.7	1.7	1.7	2.0	
帘线直径/mm					
平均值	0.29	0.43	0.42	0.53	
黏合强力/ $N \cdot cm^{-1}$					
平均值	39	59	69	88	
最小值	29	39	49	69	

6.4.2.5 传动带用线绳

传动带包括 V 带、齿形带等,所使用的线绳纤维有黏胶纤维、聚酯纤维、锦纶、芳纶和玻璃纤维等。

各种传动带用聚酯线绳的规格与性能如表 6-82~表 6-86 所示。

表 6-82 切割 V 带用聚酯浸胶硬绳的规格与性能

规格		111. Itex/2×3	111. Itex/3×3	111. Itex/2×5	111. Itex/4×3	111. Itex/6×3
性能	捻度/(捻/10cm)					
	复捻	1.00±1.0	9.0±0.9	8.5±0.9	8.0±0.8	6.5±0.7
	初捻	1.9±1.0	15±1.0	19±1.0	13.5±1.0	10±1.0
	扯断强力/N	400	600	660	820	1220
	定负荷伸长率/%					
	176N	3.3				
	196N		2.3			
	294N			2.9		
	392N				3.7	
	490N					4.0
扯断伸长率/%	≤	8.3	9.1	9.8	9.8	9.2
黏合强度(H抽出)/(N/mm)	≥	23	28	29	32	35
干热收缩率(150℃×30min)/%	≤	4.4	3.9	4.5	4.4	4.3
直径/mm		0.93	16.1	1.26	1.30	1.62

表 6-83 切割 V 带用聚酯绳规格与性能 (日本帝人公司)

牌 号	型 号	规 格	捻度/(捻度/10cm)		扯断强力/N	定负荷伸长率/%	
			初 捻	复 捻		176.4N	196N
AS-23	S503R	111.1tex/2×3	19.0±1.0	10.0±1.0	399	3.3	—
AS-33	S503R	111.1tex/3×3	15.0±1.0	9.0±0.9	606	—	2.3
AS-25	S503R	111.1tex/2×5	19.0±1.0	8.5±0.9	656	—	2.8
AS-43	S503R	111.1tex/4×3	13.5±1.0	8.0±0.8	823	—	—
AS-63	S503R	111.1tex/6×3	10.0±1.0	6.5±0.7	1220	—	—
牌 号	定负荷伸长率/%		扯断伸长率 /%	直 径 /mm	干热收缩率/% (150℃×30min)	粘接力/N·cm ⁻¹	
	294N	392N					
AS-23	—	—	8.3	0.93	4.4	225	
AS-33	—	—	9.1	1.16	4.16	274	
AS-25	—	—	9.8	1.26	4.5	284	
AS-43	3.7	—	9.8	1.3	4.4	314	
AS-63	—	4.0	9.2	1.62	4.3	314	

表 6-84 聚酯绳规格与性能 (日本帝人公司)

牌号	型号	规格	捻度/(捻/10cm)		扯断强力/N		定负荷伸长度/%	
			初捻	复捻	平均值	最小值	176N	196N
PS-23	S-503R	11L. 1tex/2×3	19.0±1.0	10.0±1.0	447	392	4.0±0.5	—
PS-33	S-503R	11L. 1tex/3×3	15.0±1.0	9.0±0.9	663	590	—	3.0±0.5
PS-25	S-503R	11L. 1tex/2×5	19.0±1.0	8.5±0.9	686	611	—	2.8±0.5
PS-43	S-503R	11L. 1tex/4×3	13.5±1.0	8.0±0.8	879	782	—	—
PS-35	S-503R	11L. 1tex/5×3	15.0±1.0	7.0±0.7	1032	918	—	—
PS-63	S-503R	11L. 1tex/6×3	10.0±1.0	6.5±0.7	1311	1167	—	—
PS-54	S-503R	11L. 1tex/4×5	12.0±1.0	6.0±0.6	1372	1221	—	—
PS-93	S-503R	11L. 1tex/9×3	9.0±0.9	5.5±0.6	1862	1658	—	—

牌号	定负荷伸长度/%		直径/mm	干热收缩率 (150°C×30min)/%	粘接力/N	
	294N	400N			平均值	最小值
PS-23	—	—	0.92	3.0±0.7	184	147
PS-33	—	—	1.11	2.0±0.7	208	167
PS-25	—	—	1.17	3.0±0.7	216	173
PS-43	4.0±0.5	—	1.22	3.0±0.7	233	185
PS-35	3.5±0.5	—	1.49	3.0±0.7	255	204
PS-63	—	3.2±0.5	1.56	2.0±0.7	278	222
PS-54	—	3.4±0.5	1.71	3.0±0.7	294	235
PS-93	—	3.4±0.5	1.98	3.0±0.7	349	279

表 6-85 V 带用高定伸聚酯硬线绳的性能
(德国 F+W 公司)

性 能		指 标	性 能		指 标
扯断强力/N	>	650	线密度/g·m ⁻¹		1.10~1.14
扯断伸长率/%	<	7.50	直径/mm		1.22
定负荷伸长率/%			热收缩率(150℃×30min)/%		3
50N		0.30	热收缩力/N		50
100N		0.70	黏合力/(N/10mm)		450
200N		1.65			

注：1. 组织规格：dtex1100/3×3 S100 Z100。

2. 聚酯纤维为高定伸、低收缩型（HMLS）。

表 6-86 切割 V 带与多楔带用聚酯硬纸绳的
规格与性能（德国 F+W 公司）

性 能		规 格		
		dtex1100/2×3	dtex1100/3×3	dtex1100/3×5
扯断强力/N	>	450	670	1050
扯断伸长率/%	<	9.0	9.5	11.0
定负荷伸长率/%				
100N		1.3	—	—
200N		—	2.0	—
400N		—	—	3.5
线密度/g·m ⁻¹		0.74	1.10	1.96
直径/mm		1.0	1.25	1.8
热收缩率(150℃×3min)/%		3	3	3
热收缩力(150℃×3min)/N		20	30	40
黏合力/(N/10mm)	>	350	450	500

注：组织规格：dtex1100/2×3 S150 Z125；

dtex1100/3×3 S100 Z100；

dtex1100/3×5 S120 Z60。

6.4.3 聚酯纤维增强橡胶复合材料的性能

为使聚酯短纤维在其复合胶体中更有效地发挥其优化胶体性能

的作用，对其聚酯短纤维具体配料掺量比应有一个规律性的认识，这是把握实现其复合胶体所需强化某项主要性能或综合性能的关键。通过在具体产品（高强度波形挡边输送带）的胶料配方（见表 6-87）固定不变条件下只改变聚酯短纤维的掺量比（ R ），探索其影响复合胶体性能的规律性。通过对复合胶体聚酯短纤维掺量比的改变，可绘出图 6-5 中的（a）拉伸强度变化曲线；（b）撕裂强度变化曲线；（c）硬度变化曲线。三条主要胶体性能变化曲线较为直观地展示了聚酯短纤维的掺量比（ R ）对其复合胶体主要性能的影响关系（规律）。

表 6-87 胶料配方及物理力学性能

配 料 名 称	质量份	配 料 名 称	质量份
丁苯橡胶(SBR)	50.0	石蜡	1.0
天然橡胶(NR)	20.0	聚酯短纤维	30.0
顺丁橡胶(BR)	30.0	合计	210.0
硫黄	2.0	硫化胶性能(150℃×20min)	
促进剂	1.5	拉伸强度/MPa	20
活性剂	8.0	扯断伸长率/%	140
软化增塑剂	25.0	邵尔 A 硬度	62
补强剂	40.0	阿克隆磨耗/(cm ³ /1.61km)	0.4
防老剂 RD	2.5		

注：聚酯短纤维掺入量为 14.3%。

聚酯短纤维/氯丁橡胶/丁腈橡胶复合材料的性能见表 6-88。

表 6-88 聚酯短纤维/氯丁橡胶/丁腈橡胶复合材料性能

性 能	4.5MPa×15min 硫化	120℃×24h
拉伸强度/MPa	28.4	25.6
扯断伸长率/%	65	—
扯断永久变形/%	3	2
撕裂强度/kN·m ⁻¹	92	75
邵尔 A 型硬度	82	87
回弹率/%	30	—

注：测试方向与短纤维的取向一致；产品耐压试验的爆破压力为 24MPa。

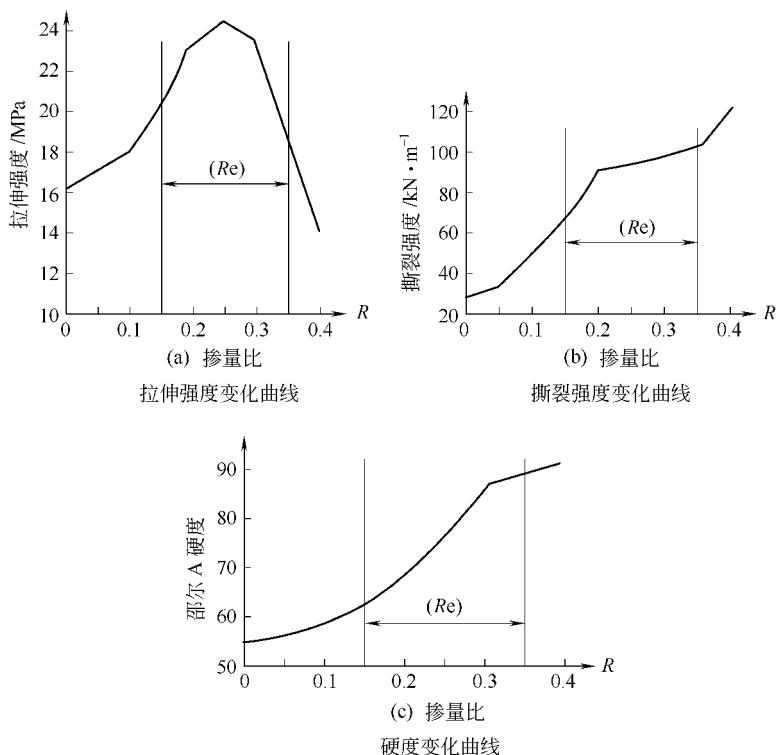


图 6-5 三条主要胶体的变化

6.5 玻璃纤维增强橡胶复合材料

6.5.1 玻璃纤维的性能

玻璃纤维（简称玻纤）的类型，主要是按化学组成来划分。一般可分为：含碱玻璃纤维（含碱量为 10%~12%），中碱玻璃纤维（含碱量为 6%~10%），低碱玻璃纤维（含碱量为 2%~6%），无碱玻璃纤维（含碱量为 0.5%~2%）及含有特种成分的特种玻璃纤维。也有按玻璃纤维直径和长度来划分的。橡胶工业中主要是使用无碱玻璃纤维和低碱玻璃纤维。无碱玻璃纤维的

典型成分如表 6-89。

表 6-89 不同种类无碱玻璃纤维的化学组分 /质量分数

组 分	C 玻璃纤维	E 玻璃纤维	S 玻璃纤维
二氧化硅	0.65	0.54	0.65
氧化铝	0.04	0.15	0.25
氧化钙	0.15	0.17	0
氧化镁	0.03	0.05	0.10
氧化硼	0.05	0.08	0
氧化钠	0.08	0.006	0
氧化钾	0.01	0.006	0

玻璃纤维具有如下性能。

(1) 强度 强度很高(若按比强度计算,则高于其他一切纤维)。

(2) 初始模量 玻璃纤维初始模量很高,延伸率很低。

(3) 耐屈挠性 耐屈挠性一般比有机纤维差。涂上合适的润滑剂,屈挠性可大大提高;玻璃组成中若含有氧化铜,则制成的纤维除具有纤维材料所需的其他性能外,还具有较好的耐屈挠和耐磨性。

(4) 耐热性 无碱玻璃纤维的耐热性很好:在 300℃时,于短时间内性能不受影响,经 24h,强度下降 20%;在 480℃,强度仅下降 30%;846℃熔融。

(5) 耐磨性 耐磨性差,但涂上涂层后可改进此性能。

(6) 密度和吸湿率 密度较大,不吸湿。

(7) 与橡胶粘接性 与橡胶粘接性不良,但涂上适宜的复层后,亦能取得很好的粘接性。

(8) 化学稳定性 除了对氢氟酸和热磷酸发生作用外,不受油类、大部分酸类和腐蚀性蒸汽的影响;但弱碱的热溶液与强碱的冷溶液对其有腐蚀作用。它不溶于有机溶剂。耐虫蛀,抗菌蚀。

(9) 电绝缘性 无碱玻璃纤维的绝缘性极好。

无碱玻璃纤维的性能指标如表 6-90。

表 6-90 无碱玻璃纤维性能

纤维性能	指标	纤维性能	指标
扯断强度/(N/tex)	0.57~1.3	耐酸性 耐碱性 耐其他化学药品性 耐溶剂性 耐磨性 耐虫蛀、霉菌性	而在 480℃ 下则下降 30% ; 846℃ 熔融在氢氟酸、浓盐酸、浓硫酸及热磷酸中受腐蚀 受强碱侵蚀, 但耐弱碱 良好 不溶于有机溶剂 差 良好
湿/干强度/%	85~95		
相对环扣强度/%	30~60		
相对结节强度/%	12~25		
延伸率/%	3~5		
初始模量/(N/tex)	19.4		
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.52~2.55		
吸湿率(在 20℃, 65% 相对湿度下)/%	0		
耐热性	在 300℃ 下经 24h 后强力下降 20%		

6.5.2 玻璃纤维织物的性能

玻璃纤维帘线强力高, 延伸率小, 耐热, 导热性能好; 但屈挠性差。因此, 目前仅用于受屈挠作用较小的带束斜交轮胎的缓冲层; 在子午线轮胎中的应用 (包括胎体和缓冲层), 仍处于试验研究中。此外, 还将短玻璃纤维用于胎面基部胶和翻新胎面胶等。

玻璃纤维直径为 $9\mu\text{m}$, 帘线的规格主要有 ECG 150 10/0、1.5 S 捻/in, 及 ECG 150 10/3, 2.5Z+1.5S 捻/in 两种。其性能如表 6-91 所示。

表 6-91 玻璃纤维帘线性能

规格	纤维 ECG	帘线	
		ECG 150 10/0	ECG 150 10/3
性能			
扯断强度/(N/tex)	1.35	1.06	0.99
扯断强力/N	—	351	977
扯断伸长率/%	4.76	4.83	4.84
模量/(N/tex)	28.40	22.840	20.37
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.55	2.55	2.55

国外广泛使用的玻璃纤维帘线, 有 128 支 5 股不加捻 (128N 5/0=75S 5/0) 和 256 支 10 股不加捻 (256N 10/0=150S 5/0) 两种结构 (表 6-92); 正在研究试验的有 25.6 支 5 股不加捻 (25.6N

5/0=15S 5/0) 结构等。新结构帘线的主要特点是耐动态疲劳性能好。

表 6-92 玻璃纤维帘布的结构和性能

经线	256 10/0 或 128 5/0 ^①	纬密	2
纬线	20 或 30	面密度/g·cm ⁻²	250~320
帘线强力/N	30	幅宽/mm	1300~1500
密度/(根/25mm)		扯断强力/(N/25mm)	4000~5000
经密	16~20	附胶量/%	20~30

① 单丝纤维直径为 9 密尔，总根数为 2000。

6.5.3 玻璃纤维增强橡胶复合材料的性能

(1) 玻璃纤维增强天然橡胶基复合材料的性能 (表 6-93)

表 6-93 使用不同胶黏剂的天然橡胶^①/玻璃纤维
粘接件的剥离强度

玻璃纤 维类型	玻璃纤 维处理	试片模压压力 /MPa	胶粘接剂 类型 ^③	剥离强度 /kN·m ⁻¹	损坏形式 ^②
1584	甲苯	1.38	220	6.4	AT
1584	甲苯	1.38	402	1.4	RA
1584	甲苯	3.45	220	7.1	AT
1584	甲苯	3.45	402	1.0	RA
1584	甲苯	3.45	无	0.3	RT
1584	无	3.45	220	4.0	RA
1584	无	3.45	402	2.5	RA
3784	甲苯	1.38	220	6.0	AT
3784	甲苯	1.38	402	2.2	RA
3784	甲苯	3.45	220	5.0	AT
3784	甲苯	3.45	402	2.6	RA
1584	加热	3.45	205/220	5.2	AT
1584	加热	3.45	220	5.0	AT
1584	加热	3.45	402	2.8	RA

① 天然橡胶配方：天然橡胶 (SMR CV) 100；N 330 高耐磨炭黑 45；Fina 操作油 4.5；氧化锌 5；硬脂酸 2；Flectol H (聚 1,2-二氢-2,2,4-三甲苯喹啉) 2；硫黄 2.5；N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 0.6。

② AT 为胶黏剂与玻璃纤维之间的分离；TR 为橡胶与胶黏剂之间的分离。

③ Chemlok 220、402 和 205/220 型；

(2) 玻璃纤维增强丁腈橡胶基复合材料的性能

玻璃纤维增强丁腈橡胶复合材料的性能见表 6-94。

表 6-94 玻璃纤维增强丁腈橡胶垫片材料与
中低压石棉橡胶板主要性能比较

试样	横向拉伸 强度/MPa	密度/(g· cm ⁻³)	柔软性	压缩 率/%	回弹 率/%	泄漏率 /(cm ³ /s)	应力松弛 率/%
1	10.8	1.534	合格	12.6	64.8	$<10^{-8}$	37.9
2	7.9	1.789	合格	7~17	>50	$<5.5 \times 10^{-2}$	40.2
3	12.7	1.816	合格	7~17	>50	$<5.5 \times 10^{-2}$	36.4

注：1. 为玻璃纤维增强橡胶垫片材料；

2. 为 XB-200 国产低压石棉橡胶板；

3. 为 XB-350 国产中压石棉橡胶板。

(3) 玻璃纤维增强丁苯橡胶基复合材料的性能

玻璃纤维增强丁苯橡胶基复合材料的性能见表 6-95 和表 6-96。

6.5.4 玻璃纤维/橡胶复合材料的应用

(1) 在同步齿形带和无级变速带上的应用 玻璃纤维帘线主要用于增大传动皮带的强度，其特点是在同步传动过程中没有惯性损失。其应用范围包括汽车发动机的齿轮皮带、工业动力传动带、洗衣设备、家用电器、园艺机具、装卸设备、办公设备、烟草机械和电动工具等的传动带。目前汽车发动机是由多缸汽油机和多缸柴油机构成，这种多缸内燃机进气阀和排气阀的开启及闭合在多缸之间传动必须严格地按时间顺序动作，这就要求发动机上使用的传动带在传动过程中具有很小的断裂伸长率及较高的断裂强度和模量。玻璃纤维帘线具有断裂强度大、断裂伸长率小、温度系数小、价格便宜等优点，因此成为汽车同步传动带的首选材料而被广泛应用。

目前，国外现有的和新研制的轿车发动机凸轮轴上几乎全部采用同步带，小型柴油机上也基本采用同步带传动。日本 3.0L 以下的汽车几乎 100% 采用同步带传动，欧洲的使用范围也在不断扩大。我国引进及合资的轿车生产线除广州标致外均采用同步带传动。“八五”以来，我国自行开发及改进的新型轿车绝大多数也采用了同步带传动。可见玻璃纤维帘线应用于同步带的市场应用前景广阔。

表 6-95 SBR/SGF、SBR/PP 和 SBR/SGF/PP 复合材料的性能对比

性能	正硫化时间 /min	拉伸强度 /MPa	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	定伸应力/MPa		硬度 (邵尔 A)	扯断伸长率 /%	磨耗 /(cm ³ /1.61km)
				100%	300%			
复合材料								
SBR/SGF(100/30)	36	15.5	36	6.2	11.5	70	385	1.12
SBR/PP(100/30)	51	25.0	34	5.7	16.6	72	470	0.67
SBR/SGF/PP(100/18/12)	35	26.7	36	3.9	12.3	69	511	0.82

表 6-96 SBR/PE 和 SBR/SGF/PE 复合材料的性能对比

性能	正硫化时间 /min	拉伸强度 /MPa	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	定伸应力/MPa		硬度 (邵尔 A)	扯断伸长率 /%	磨耗 /(cm ³ /1.61km)
				100%	300%			
复合材料								
SBR/PE(100/30)	59	29.0	55	5.5	13.4	71	552	0.135
SBR/SGF/PE(100/18/12)	54	27.3	38	4.3	12.3	69	511	0.550

近年来，随着轿车生产技术的发展，对同步带的要求也越来越高。由于汽车发动机周围环境条件较为恶劣，除要求橡胶必须具有耐高低温、耐热老化、耐臭氧老化、抗撕裂、耐动态疲劳、耐油及耐水等性能外，对相应的增强帘线也提出了较高的要求。今后同步带基体橡胶将选用耐温度变化及耐老化性能优良的氢化丁腈橡胶，这就要求玻璃纤维线今后要朝着增强氢化丁腈橡胶的方向发展。现在，国外一些高档轿车已经开始使用氢化丁腈同步带，国内也已出现进口氢化丁腈橡胶和玻璃纤维帘线委托加工的同步带产品，但由于氢化丁腈橡胶价格昂贵，还未能大规模使用。

采用玻璃纤维帘线代替人造丝帘线制成的无级变速带可使无级变速带断裂伸长率从8%~9%减小到3.3%，使用寿命从3个月提高到1年以上。而且，采用玻璃纤维帘线作增强层可以简化制带工序、减少污染、节约成本，可大量使用。

(2) 在V带和橡胶胶管中的应用 V带中使用的是中碱玻璃纤维，断裂强度较E玻璃纤维小，而且浸渍体系的耐老化性能和耐疲劳性能均较低，因此今后需要进一步提高玻璃纤维帘线的断裂强度、浸透性能、抗老化性能以及帘线与橡胶的黏合性能等，使玻璃纤维帘线在增强风扇带和气泵带方面得到更广泛的应用。

采用玻璃纤维帘线为软芯的骨架制成的玻璃纤维橡胶复合软芯可减小胶料用量，胶芯不易断裂，使用寿命提高4倍以上，而且玻璃纤维帘线断裂伸长率小，不易发生拉脱变形，使用寿命可达4年以上，具有较高的实用价值。

(3) 在其他领域的应用 ①短切玻璃纤维的应用最新研究成果表明，将短切玻璃纤维掺入胎面胶中可以减小弯曲和冲击变形，而且将短切玻璃纤维加入胎面胶中的效果比只加橡胶层或橡胶涂覆层更优良，只是在使用玻璃纤维增强层时注意不要与有机纤维帘线层直接相邻，而须在其中加一个低收缩层，以避免将有机纤维层的收缩传递给玻璃纤维层，引起玻璃纤维帘线与橡胶层脱黏和分离。短切玻璃纤维几乎可在任何橡胶基体中用作补强材料，纤维添加量适当时可在不降低材料强度的情况下大大提高材料的模量，降低制品的成型收缩率，提高制品的抗屈挠性和疲劳寿命。②由于玻璃纤维

帘线使用了能与很多橡胶相容的组分进行处理，因此它能与大部分橡胶和热塑性塑料很好地结合，起到增强作用。玻璃纤维帘线也可用于加强窗户封条和汽车门及建筑物门上的橡胶和热塑性塑料外形，并防止它们拉伸和变形，这个潜在市场有待进一步开发。此外，玻璃纤维补强硅橡胶、玻璃纤维补强氟橡胶、玻璃纤维补强聚氨酯等在耐温、防腐及密封材料等方面也得到了广泛应用。

6.6 碳纤维与石墨纤维及其橡胶复合材料

6.6.1 碳纤维和石墨纤维的性能

碳纤维和石墨纤维的区别取决于纤维内的含碳量，一般含碳量在 90%~99% 为碳纤维，含碳量在 99% 以上为石墨纤维。

碳纤维按原材料不同可分为聚丙烯腈基碳纤维、人造丝基碳纤维和沥青基碳纤维；按力学性能可分成高性能和低性能两大类。高性能碳纤维又有高强型（HT）、高弹型（HM）、普通型（AS）、超高强型（UHT）、超高弹型（UHM）等。

碳纤维和石墨纤维具有各种优良性能，如密度小、比模量高、导电性高、线膨胀系数低、摩擦系数低和优越的耐化学腐蚀性、耐高温、耐疲劳、抗蠕变和耐环境性等。在应用时，除可单独使用外，还可和其他纤维混合使用。例如和凯芙拉 49 纤维、玻璃纤维或硼纤维等，得到的混杂纤维增强塑料能体现两种纤维的优点。

6.6.1.1 聚丙烯腈基碳纤维与石墨纤维

聚丙烯腈（PAN）碳纤维和石墨纤维是将 PAN 原料经预氧化、碳化和石墨化等工艺制备而成，其中含碳量在 99% 以上者为石墨纤维。

PAN 的结构形态为纤维的截面，呈圆形，纤维直径为 25~100nm，每根纤维由众多约 5nm 的石墨微晶组成，而微晶的基面沿着纤维中心轴呈现非常有规则的排列。

将聚丙烯腈原丝经预氧化、碳化、石墨化等阶段制得高强度、高模量纤维。石墨化的温度不高，在 1000~1500℃ 制得的称碳纤维，在 3000℃ 下制得的称石墨纤维，但常常也将二者统

称为碳纤维，其生产流程如下：丙烯腈聚合→纺丝→聚丙烯腈原丝→预氧化→碳化→碳纤维→石墨化→石墨纤维。

(200~300℃)(1000~1500℃) (2800℃以上)

碳纤维是纤维状的碳素材料，所以具有碳素材料的特性，如密度小、导热性、导电性、自润滑性等。此外碳纤维是纤维材料中比模量最高的纤维，拉伸强度与玻璃纤维相近，弹性模量是玻璃纤维的4~5倍。

聚丙烯腈基碳纤维和石墨纤维的各种性能分述如下。

(1) 力学性能 由于原丝制备方法不同，碳纤维力学性能也不同，国产碳纤维性能见表6-97和表6-98。

表 6-97 国内不同原丝生产的碳纤维性能

生产厂家	兰化化纤厂	吉林化工研究院	辽源化工厂
原丝工艺路线	MaSCN 一步法 AN/MA/ITA	HNO ₃ 一步法 AN/MA	HNO ₃ 二步法 AN/ITA
拉伸强度/GPa	2.68	2.58	2.68
拉伸弹性模量/GPa	223	223	215
伸长率/%	1.2	1.2	1.3
生产厂家	上海合纤所	辽源特种纤维厂	吉林碳素厂
原丝工艺路线	MaSCN 二步法 AN/MA/ITA	硝酸法	
拉伸强度/GPa	2.50	>2.00	>2.00
拉伸弹性模量/GPa	200	170	180
伸长率/%	1.0		1.2

注：1. 原丝工艺路线中一区张力8%；二区张力2%。

2. 表中 AN 为丙烯腈；MA 为丙烯酸甲酯；ITA 为衣康酸。

表 6-98 上海碳素厂碳纤维性能

纤维型号 ^①	密度 /g·cm ⁻³	含碳量 ^② /%	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa	伸长率 /%
HCF-1	≥1.73	92	≥2.3	≥210	>1.2
MCF-1	≥1.73	92	≥2.0	≥180	>1.2
MCF-3	≥1.73	92	≥2.0	≥180	>1.2

① HCF-1 为 1K 高强 I 型碳纤维；MCF-1 为 1K 中强型碳纤维；MCF-3 为 3K 中强型碳纤维。

② 质量分数。

国外碳纤维性能见表6-99~表6-102。

表 6-99 国外 PAN-CF 的主要性能

国别	生产公司	商品牌号	碳纤维性能			
			密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa	伸长率 /%
日本	东丽	トフガ				
		M40	1.81	2.3	400	0.5
		T-500	1.74	3.2	250	1.3
		T-300	1.75	3.0	230	1.2
		T-200	1.78	2.3	230	1.0
日本	日本碳	カーボロン				
		Z-1	1.7~1.9	2.0	340~420	0.5
		Z-2-1	1.7~1.8	3.0	180~200	1.5
		Z-3	1.7~1.8	3.0	220~260	1.6
		バスファイブ				
美国	东邦贝丝纶	CA	1.7~1.8	2.1~2.6	230	1.0~1.2
		サーモロン-S		1.4~2.1	350~630	
		Thornel				
		300	1.75	3.1	230	
		400	1.76	2.8	240	
美国	联合碳化物	700	1.80	4.5	240	
		50(PAN)	1.81	2.4	380	
		T40-12K		5.654	289	
		Hercules				
		HMS	1.86	2.34	340	
美国	赫克里斯	HTS	1.80	2.76	250	
		AS	1.77	3.10	220	

国别	生产公司	商品牌号	碳纤维性能				
			密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa	伸长率 /%	
美国	五大湖碳	3T	1.73	2.48	180	表面未处理经 表面处理	
		3T	1.71	2.48	210		
		4T	1.70	2.42	260		
		5T	1.80	2.76	330		
		6T	1.90	2.90	400		
		RAE					
英国	皇家飞机研究所 (RAE)	I	1.99	1.4~2.1	380~450		
		II	1.74	2.45~3.15	240~310		
			Grafil				
	库陶尔茨	HMS	1.94	1.7~2.1	350~420		0.5
		HTS	1.84	1.6~2.6	250~280		1.0
		AS	1.73	2.0	200		
		Modmor					
	玛格尼特	I	1.99	1.4~2.1	370~460		
		II	1.74	2.45~3.15	240~320		
	法国	塞罗菲姆	Rigilor				
AGT				1.7~2.2	350~430		
ACT				2.1~2.3	180~230		
德国	吉柯利人造石墨 公司	Sigrifil					
		HM		2.0	350	1.8	
		HF		2.4	220		
		NF		2.0	180		

表 6-100 俄罗斯通用型碳纤维的性能

牌 号	基体	拉伸强度 /MPa	拉伸弹性 模量/GPa	断裂伸 长率/%	纤维直 径/ μm	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
УКН-П(2.5K,5K)	PAN	2600	230	0.8	8	1.73
УКН-М(3K,6K)	PAN	3000	230	0.8	7	1.78
ВМН-4	PAN	2500	250	0.4	8	1.70
ЧРАД-Н24	沥青基	1400	100	0.4	2~4	1.45~1.50

表 6-101 俄罗斯高强度型 PAN 基碳纤维

牌 号	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模 量/MPa	牌 号	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模 量/GPa
ЛУ-3	3.0	250	УКН-380	3.5	230
ЛУ-4	3.5~4.0	300~350	УКН-350	2.5~3.0	240
ЛУ-11	3.5~4.0	300~350	ВМН-4	3.0	300
УКН-250	2.8	230	ВМН-5	3.0~3.5	300

表 6-102 俄罗斯高模型 PAN 基碳纤维

牌 号	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性 模量/GPa	备注	牌 号	拉伸强 度/MPa	拉伸弹性 模量/GPa	备注
Чранит-30	3.0	300		Кулон-50	2.0	500	加硼
Чранит-40	2.5	400		УКН-3000	3.5~4.0	300	加硼
Чранит-45	2.0	450	加硼	УКН-5000	3.5~4.0	500	加硼

(2) 电学性能 碳纤维和石墨纤维具有较好的导电性能，电阻率为 $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(3) 热性能 碳纤维和石墨纤维的线胀系数小，在纤维轴方向，高模型是 $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，高强度型为 $-0.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ；在横向约为 $16.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。纤维在 300°C 非氧化气氛的高温下不熔化，不软化。此外，碳纤维的热导率高，在纤维轴方向的热导率是 $83.7 \sim 125.6 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，纤维的横方向热导率低为 $0.84 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，并随着温度上升而下降，在 1500°C 时的热导率为常温时的 $15\% \sim 30\%$ 。

(4) 化学性能 碳纤维和石墨纤维能被强氧化剂氧化。但耐酸、碱性很好，如将纤维置于酸液中 200d 后，测其弹性模量、纤

维直径和拉伸强度时，发现在质量分数为 50% 盐酸、硫酸和磷酸中无明显变化；在质量分数为 50% 硝酸中略有膨胀；在次氯酸溶液中仅仅直径减小。此外，还能耐油、苯、丙酮等介质。

(5) 摩擦和磨损性能 碳纤维和石墨纤维具有自润滑性，它的摩擦系数小，耐磨性能好。在铜中混入 25%（质量分数）碳纤维可以使磨损率降低到 1%，加在塑料制品中，磨损率可降低到 1%，摩擦系数也降低至 0.2~0.3。

此外，它还具有防原子辐射、吸收气体和使中子减速等特性。

6.6.1.2 黏胶基（或人造丝基）碳纤维与石墨纤维

黏胶基碳纤维在碳化活化之间要进行脱水处理，使羟基脱水，转化为耐热的梯形结构。黏胶基碳纤维含碳率为 90%（质量分数）以上，石墨纤维含碳量接近 100%（质量分数），其截面呈无规则形或锯齿形态。

由人造丝制造碳纤维和石墨纤维的基本工艺路线示于图 6-6 中。

黏胶基碳纤维密度小，导热性差，碱金属含量低，一般仅为 28~60mg/kg，这些都使其作为烧蚀材料很有利。

黏胶基碳纤维的密度 1.3~1.9g/cm³，拉伸强度 0.69~3.40GPa。

它的电导率与弹性模量有非常直接的关系，即随着弹性模量的提高，几乎是线性增加的。当弹性模量为 70GPa 时，电导率为 400S/cm，弹性模量为 760GPa 时，电导率约为 1900S/cm。其他性能与聚丙烯腈基纤维相似。

不同牌号的 Rayon-CF 性能见表 6-103~表 6-106。

表 6-103 吉林碳素厂碳纤维及其制品性能

产品名称	牌 号	性 能		
		密度/g·cm ⁻³	碳含量/%	热导率/[W/(m·K)]
黏胶碳丝	TSX-121	≥1.62	≥90	—
黏胶碳布	TSX-122	≥1.62	≥90	—
黏胶碳毡	TSX-124	0.05~0.08	≥90	0.035~0.105

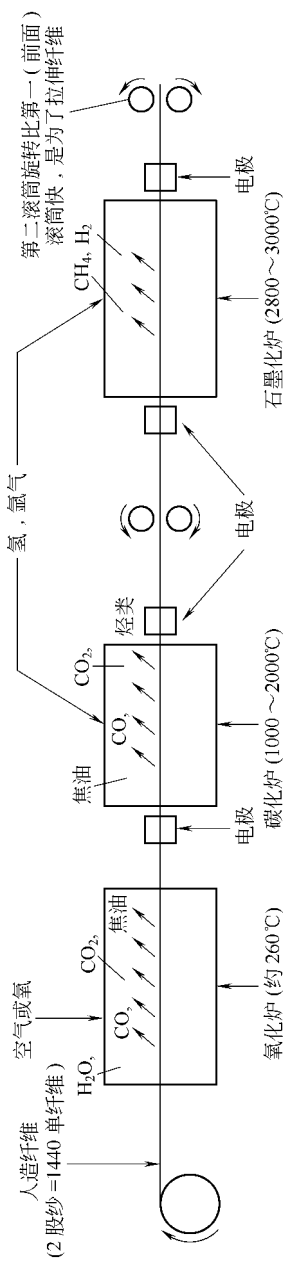


图 6-6 由人造丝制造碳纤维和石墨纤维的基本工艺路线

表 6-104 俄罗斯黏胶基碳纤维的主要性能

型 号	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	伸长率/%
ВИСКУМ-Н(长丝)	1200~1500	30~60	0.4~0.8
ВИСКУМ-НШ(缝丝)	1200~1500	60	—
ВИСКУМ-ЦО	1500~2000	80~100	0.4
ВИСКУМ-Т	1200	30~50	—

表 6-105 俄罗斯黏胶基碳纤维布的特性

材 料	织物组 织类型	10cm 根数		厚度 /mm	撕裂强度 (条宽 5cm)/kN		面密度 /g·m ⁻²
		经向	纬向		经向	纬向	
		УУТ-2 布	斜纹 2/2	140	90	0.6	1.0~1.5
УУТ-2/4	平纹经循环接合层	270	290	1.3~1.6	2.0~3.0	1.5~3.5	800~850
УУТ-4	平纹经循环接合层	260	220	2.3~2.6	2.5~3.5	2.5~3.0	1200~1250
ВТ 布	斜纹 2/2	150	100	0.5~0.6	0.6~1.4	0.6~1.0	320~420
ВТ 丝束	斜纹 2/2	160	—	0.3~0.6	0.4~0.55	—	300

表 6-106 美国各公司 Rayon-CF 的性能表

生产公司	牌 号	性 能		
		密 度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa
联合碳化物公司	Thornel			
	25	1.42	1.24	190
	40	1.56	1.72	280
	50	1.67	2.20	390
	60	1.70	2.27	420
	70	—	2.27	490
	75	1.82	2.65	520
希特科公司	100	1.79	3.5	700
	Hitron			
	HMG50	1.71	2.10	350
汤普森公司	HMG40	1.70	1.75	280
	HMG			
	40	1.70	1.75	280
碳化硅公司	50	1.71	2.10	350
	GSGY-2(石墨)	1.50	0.966	27
	GSGY-2(碳)	1.50	0.966	27

6.6.1.3 沥青基碳纤维与石墨纤维

沥青基碳纤维是由 PVC 热解沥青、木质素沥青和煤油沥青为基料制成的碳纤维。这种碳纤维含碳量较高，即使热处理温度达 1000℃，其含碳量也在 99% 以上，纤维的横断面结构如图 6-7 所示，有径向结构、洋葱皮结构和无规结构。一般情况下纤维为混合结构，其中以径向和无规结构为主，洋葱皮结构较少。

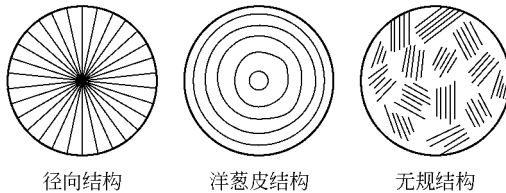


图 6-7 沥青纤维横断面结构图

沥青基碳纤维的制备方法有：通用型（低性能）各向同性法；中间相沥青制取碳纤维；预中间相法制取碳纤维；潜在中间相沥青制取碳纤维。

沥青基碳纤维的拉伸强度与弹性模量受热处理温度影响较大。如热处理温度为 1700℃ 时，强度为 1.38GPa，模量是 210GPa；热处理温度为 3000℃ 时，强度为 2.20GPa，模量为 700GPa。

不同工艺路线，纤维的性能不同，见表 6-107，各国的沥青碳纤维 Pitch-CF 的性能见表 6-108。

表 6-107 四种工艺路线所制碳纤维的性能

纤维种类	类型 ^①	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa	伸长率 /%
各向同性沥青碳纤维	LM	1.0	40	2.2
	HM	2.0	500	0.4
中间相沥青碳纤维	LM	2.0	300	
	HM	2.4	700	
预中间相沥青碳纤维	LM	3.0	200	1.8
	HM	3.5	600	0.7
潜在中间相沥青碳纤维	LM	2.5	200	
	HM	2.0	400	

① LM 为低模量，HM 为高模量。

表 6-108 各国沥青碳纤维的性能

国别	生产单位	牌号	密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度/GPa	拉伸弹性 模量/GPa	热导率 /(W/m·K)	
中国	山西煤炭化学研究院	纤维直径 2~8 μ m		0.8~1.2	40~50		
美国	联合碳化物公司	VSA-11(VS-0032)	2.02	2.06	380		
		Thornel					
		P55S	2.02	1.89	396	108.8	
		75S	2.06	2.07	517	184.2	
		100S	2.15	2.24	690	523.4	
日本	吴羽化学工业公司	KCF-100(碳)	1.61	1.104	45		
		KCF-200(石墨)	1.62	1.104	47		
	三菱化成	日本石油公司	纤维直径 10.1 μ m		3.0~5.0	179	
					3.1~3.5		
	三井焦炭公司	大日本油墨化学工业公司	纤维直径 10.1 μ m		3.1	179	
					5.3	490	
	九州工业技术试验所	富士标准研究公司	纤维直径 10 μ m		3.18	200	
					2.50	280	
					2.30	200	
					2.60	333	
新日本制铁	日铁化学工业						
鹿岛石油							

其他性能与聚丙烯腈基碳纤维相似。

6.6.2 碳纤维增强橡胶复合材料的性能

(1) 碳纤维增强丁苯橡胶的性能

① 力学性能 碳纤维增强橡胶后可使其强度和模量得到提高。纯橡胶承受外力的能力很低；当用碳纤维增强后，承受外力的能力随着碳纤维（CF）含量的增加而增大。同时，碳纤维量增加，应变也随之减小，这意味着CFRR的模量增加。

② 热性能和使用寿命 碳纤维和橡胶的热导率相差两个数量级。碳纤维增强橡胶后，在CFRR中形成热传导网络，使其热性能得到显著改善（表6-109）。由表6-109知，当轮胎的弯曲变形为5mm时，CFRR到剥离时的寿命是未增强品的4倍；当弯曲变形为7.5mm和10.5mm时，寿命是未增强品的2~3倍。显然，CFRR轮胎性能显著优于未增强品。

表 6-109 碳纤维增强橡胶的性能（轮胎）

性 能	种 类			A ^①			B ^①			C ^①		
丁苯橡胶				100			100			100		
炭黑				44			44			51.5		
碳纤维(短)				—			7.5			—		
弯曲变形/mm	5.0	7.5	10.5	5.0	7.5	10.5	5.0	7.5	10.5	5.0	7.5	10.5
至剥离时的转数/ $\times 10^5$ 次	7.9	3.1	1.4	28	6.3	2.5	8.0	2.1	1.1			
产生剥离的个数/个	3	1	4	3	1	2	1	2	1			
平均每个剥离面的面积/cm ²	3.1	6.2	4.5	3.3	3.2	1.3	6.7	12.0	16.3			
湿度传导率/ $(\times 10^{-3} \text{cm/s})$	1.39			1.54			1.35					

① A、B、C的其他填料相同。

③ 导电性能 碳纤维是电的良导体，体积电阻为 $10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ；橡胶是绝缘体，体积电阻率为 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 。用碳纤维增强橡胶，将赋予CFRR导电性。如，聚硫橡胶中加入2%~15%（质量）的碳纤维时，体积电阻率下降到 $10^8 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这样使橡胶由绝缘体转变为半导体。

(2) 碳纤维增强氯丁橡胶的性能

① 加工性能（表6-110和表6-111）。

表 6-110 用开炼机混炼的高温硫化和普通硫化的胶料配方及工艺特性

胶料号	CV(0) _m	TV(0) _m	TV(10) _m	TV(20) _m	CV(20) _m	TV(25) _m	TV(30) _m	TV(40) _m
氯丁橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100
氯化锌	5	—	—	—	5	—	—	—
硬脂酸	1	—	—	—	1	—	—	—
氯化镁	4	—	—	—	4	—	—	—
碳纤维	—	—	10	20	20	25	30	40
NA-22	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—
工艺特性								
门尼黏度(ML 1+4, 120℃)	25.0	23.5	24.5	26.0	31.0	27.5	29.0	32.0
门尼焦烧时间 t_5 /min	8.0	80.0	75.0	52.0	6.0	46.0	42.0	34.0
流变计转矩(160℃, 60min)/dN·m	56.5	17.0	18.0	20.5	68.0	24.0	26.5	30.5
纤维长径比(L/D)	—	—	30	30	30	25	25	25

注：TV 为高温硫化；m 为普通硫化；CV 为开炼机混炼法；括号内数字代表碳纤维含量。

表 6-111 “浆”法制备的高温硫化和普通硫化胶料的配方及其工艺特性

胶料号	TV(2.5) _c	TV(5) _c	TV(10) _c	TV(15) _c	TV(20) _c	CV(20) _c	TV(25) _c	TV(30) _c	TV(40) _c
氯丁橡胶	100	100	100	100	100	100	100	100	100
氯化锌	—	—	—	—	—	5	—	—	—
硬脂酸	—	—	—	—	—	1	—	—	—
氯化镁	—	—	—	—	—	4	—	—	—
碳纤维	2.5	5	10	15	20	20	25	30	40
NA-22	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—
工艺特性									
门尼黏度(ML 1+4, 120℃)	24.5	25.0	28.0	30.0	32.5	32.0	34.0	35.5	37.0
门尼焦烧时间 t_5 /min	76.0	75.0	70.0	58.0	50.0	6.0	42.0	38.0	32.0
流变计转矩(160℃, 60min)/dN·m	17.5	18.5	19.0	20.0	22.0	71.0	26.0	29.0	36.0
纤维长径比(L/D)	110	110	100	100	100	100	100	100	100

注：TV 为高温硫化；c 为“浆”法混炼。

② 电性能 在 100~2000MHz 和 8~12GHz 两个频率范围内对金属氧化物-亚己基硫脲体系硫化的碳纤维填充氯丁橡胶的电磁干扰屏蔽和返回损失进行实验研究, 结果如下。

a. 在两频率范围内, 导电胶料的屏蔽效应都随频率增大而增大。由此可见, 随着讯号频率的增加, 吸收能 (A) 的增加速度要比反射损失 (R) 的下降速度大。

b. 屏蔽效应 SE 与频率的关系还表明, 在低频范围内 (100~2000MHz) SE 值产生波动/振荡, 发现这种振荡是由吸收值小于 10dB 的样品中所形成的驻波引起的, 吸收值 (A) 随频率不断增大, 使校正项 (B) 实际上可忽略掉时, 振荡便逐步消失。

c. 纤维长径比大, 纤维含量高且试样厚度大的胶料要比纤维含量和样品厚度相同纤维长径比小的胶料的屏蔽效应大, 返回损失小。

d. 电磁干扰 (EMI) 屏蔽效应与电阻率/CF 含量的关系表明, 在渗透极限区域内, 电阻率急剧下降, 而屏蔽效应逐步增加。

e. 调整 CF 用量及试样厚度可适当控制材料的屏蔽效应。厚 3.5mm, CF 用量为 40 份的试样在 X-频带区域内, 屏蔽效应值可增至 70dB 及其以上。

f. 两种混炼方法成功地用于获得宽变化范围的 SE 值和返回损失 (RL) 值。

g. 该材料若适当模压成型可用作消音室的微波吸收材料, 这些材料在低频下还可用作电磁设备的垫片, 可提供良好的电磁适应性。

(3) 碳纤维增强丁腈橡胶的性能 添加若干质量份的短切 CF 便能使丁腈橡胶的力学性能发生明显变化。弹性模量可提高 1 倍以上。硬度 > 80, 断裂伸长虽略有下降但仍可大于 150%, 高于同等硬度通用丁腈胶的伸长率, 且不会发生龟裂。老化性能极为优良, 100°C × 24h 的拉伸老化系数为 99.3%。

由于 CF 热膨胀系数小, 并且有优异的耐热性能, 因而尺寸稳定性高。添加有 CF 的丁腈胶经 100°C、72h、10# 机油浸泡, 体积变化率仅为 -0.74%、硬度变化值为 +1, 拉伸强度变化率为

+2.67%。特别是降低了材料与光滑金属表面的摩擦系数。从而提高了材料的耐磨性（表 6-112）。

表 6-112 CF 增强丁腈橡胶与通用丁腈橡胶摩擦系数

试 验 条 件	试 样 名 称	摩 擦 因 数
MM-200 试验机 200r/min, 200N 对摩材料 45# 钢(干摩擦) 20# 机油润滑, 其他条件同上	通用丁腈胶	0.63
	CF 增强丁腈胶	0.13
	通用丁腈胶	0.13
	CF 增强丁腈胶	0.015

6.6.3 碳纤维和石墨纤维增强橡胶复合材料的应用

(1) 抗静电传送带 当材料的体积电阻率为 $10^4 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 具有抗静电性。当 CFRR 中含碳纤维量为 10% 左右时, 可满足上述要求。这种 CFRR 制的传送带, 可用于煤矿和其他防静电场所。同时, CFRR 抗拉、耐磨, 可延长传送带的使用寿命。

(2) 防静电鞋 胶鞋在行走时易产生静电, 不适用于防静电场所。当用 CFRR 制作鞋底时, 可消除静电。日本已研制出 CFRR 防静电鞋。它作为特种防静电劳动保护鞋, 颇受工业界的欢迎。

(3) 防静电导辊 纺织工业用的导丝辊多为橡胶制品。在纺织过程中, 纤维与导丝辊接触摩擦而产生静电, 使纤维蓬松散乱, 影响正常生产。用 CFRR 制成的导辊可克服上述弊端, 同时, 也可用于印染等工业。

(4) 电磁干扰屏蔽材料 随着电子仪器设备和家用电器的日益普及, “电子公害” 也愈来愈严重, 直接危及人们的生产和生活。当材料的体积电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 左右时, 可屏蔽 30dB 以上的电磁干扰。因此, 当 CFRR 中的碳纤维含量为 15%~30% 时, 可作为屏蔽电磁干扰的新材料, 用于舰船通讯室、发报机壳、计算机壳等方面。

(5) 高性能密封材料 橡胶是常用的密封材料, 但因橡胶的强度、模量低和伸长率大, 不宜制作苛刻条件下、特别是动密封用的密封件。CFRR 的强度、模量、耐疲劳和导热性能都得到改善, 密封用途扩大。

(6) 高性能耐磨材料 橡胶中加入碳纤维后,利用碳纤维的自润滑性、耐磨性和导热性,使CFRR的耐磨性能得到显著改善。例如,橡胶轮胎的胎面胶中加入碳纤维后,可提高使用寿命。CFRR还可制造优异的汽车刮水板、刹车制动材料等。

(7) 导电橡胶制品 利用CFRR的导电性、柔软性和物理亲和性;可制作医用特种导电制品;还可制作计算器、电子琴、电子玩具及家用电器的导电触点。

(8) 大面积发热体 由于CFRR具有一定的导电能力,可制作暖房的面状发热体、发酵容器的加热套、抛物型喇叭天线的防结冰装置及其他低温保温器。

(9) 特殊性能的软管 CFRR具有抗静电性,可用来传送易燃易爆的气体和液体。它不仅可用来传送易燃易爆的气体避免液体传递过程中因静电引起的事故,而且使用寿命长。

(10) 非磁性导线 碳纤维属于非磁性纤维。用它可制成非磁性导线,用于特殊场所。

综上所述,碳纤维增强橡胶不仅是传统橡胶制品更新换代的新型复合材料,而且能赋予其新的性能,使其应用范围得到扩大。特别是作为导电材料、防静电材料和电磁屏蔽材料有着广泛的应用前景。

第7章 纳米橡胶

7.1 纳米天然橡胶

7.1.1 纳米黏土天然橡胶

选用有机膨润土、钠基膨润土、天然橡胶和相关试剂为原料。经分散、过滤、沉淀等步骤制备出干土含量约 20% 的水悬浮液，在超声波作用下，使悬浮液在离心机中离心沉降。并分别以 2%、4%、6%、8%、10%、12%、15% 含量的黏土与天然橡胶共沉、压片、干燥制取纳米天然橡胶。

材料的力学性能及热空气老化性能如表 7-1 所示，可以看出，随黏土含量的增加，材料的拉伸强度也逐渐提高，至含量达到 10% 左右时，则拉伸强度不再提高，表明到达 10% 填充量后，由于黏土粒子的聚集，对材料的性能产生了不利的影响。而撕裂强度与定伸应力则随填充量增大而增加，说明黏土粒子与橡胶基体具有良好的结合状态。扯断伸长率随黏土含量变化呈先上升后下降趋势，但变化幅度不大，显示复合材料仍保持橡胶的高弹性。

复合材料的热空气老化性能研究表明，在 10% 含量之下，黏土填充对材料耐热空气老化性能影响不大；而更高含量下，则材料老化后拉伸强度的下降变缓。可以推测，在大填充量下，分散于橡胶中的黏土纳米粒子增多，对气体具有良好的抗渗透性能，隔阻了氧的进一步作用。进一步可认为有机膨润土层片间的天然橡胶分子链与层片表面通过离子键的相互作用对黏土形成强有力的界面键合，使纳米黏土/NR 复合材料具有良好的力学性能及耐热氧老化性能。

有机膨润土复合材料热氧老化后只有少量的孔洞，而钠基膨润

表 7-1 材料的力学性能及老化后性能变化率

填充量 /%	500%定伸应力 /MPa		拉伸强度 /MPa		扯断伸长率 /%		撕裂强度 /kN·m ⁻¹		硬度(邵尔 A)	
	老化前	老化后变 化率/%	老化前	老化后变 化率/%	老化前	老化后变 化率/%	老化前	老化后变 化率/%	老化前	老化后变 化率/%
	0	2.29	-40.17	13.82	-77.79	829	-19.90	23.24	-45.61	30
2	2.18	-8.72	16.00	-71.44	869	-21.29	26.88	-39.96	32	-43.75
4	2.24	2.68	15.86	-75.22	833	-26.65	26.31	-31.70	32	-37.50
6	3.02	23.51	19.90	-71.81	829	-32.45	30.59	-21.51	33	-21.21
8	3.57	16.25	22.89	-72.35	781	-27.27	31.57	-27.78	34	-17.65
10	3.86	19.95	22.84	-68.52	816	-29.41	33.01	-23.75	34	-17.65
12	6.60	-19.24	23.00	-63.96	730	-20.41	34.89	-35.05	35	0.00
15	8.25	-24.73	22.70	-60.93	711	-22.22	40.43	-48.38	36	-5.56

土则出现较多的孔洞界面。有机膨润土复合材料虽然有微小的孔洞，但界面平滑，且整个断面形成较平整的有机整体；钠基膨润土的扯断面粗糙，凹凸不平，并出现明显的孔洞，界面清晰。可以认为，有机膨润土经超声剥离后，天然橡胶与黏土粒子片层表面形成强有力的界面作用，以及阻隔气体的渗透作用，使复合材料具有优良的热氧老化性能。

7.1.2 纳米二氧化硅改性彩色天然橡胶

众所周知，单纯的天然橡胶的各项性能指标并不令人满意。为了使其产品各项性能指标达到所要求，通常在胶料中加入炭黑来提高强度、耐磨性和抗老化性，这种工艺比较成熟，但制品均为黑色。当前随着人们对色彩要求的不断提高，越来越多的科研人员从事彩色橡胶制品的开发、生产，但一直找不到合适的材料替代炭黑作为补强剂和抗老化剂，故使研制出来的彩色橡胶制品强度、抗老化性能均较差，这就限制了彩色橡胶的使用和推广。在橡胶工业中，人们一般从加工和使用两方面考虑橡胶制品的各种性能。而合成橡胶的补强、增韧、抗老化则是加工过程中的重要课题，它可以用多种方法解决，最常用最有效的就是加入结构化的聚合中心作用的高分散性固体粒子。当所使用的粒子尺寸减小时，类似的改性剂的活性就会大大增强。基于这一观点，科研工作者利用我国新近开发成功的高科技产品——纳米 SiO_2 作为改性剂来改性传统橡胶制品。

(1) 纳米 SiO_2 改性机理 研究表明，任何材料进入纳米尺寸 (1~100nm) 时都会具有奇异或反常的特性，如小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等。这些特性使纳米微粒结构表现出奇异的物理、化学特性，具有卓越的光、力、电、热、放射、吸收等特殊功能。作为橡胶改性剂的纳米 SiO_2 ，是无定型白色粉末（指团聚体），表面存在不同饱和残键及不同键合状态的羟基，分子状态呈三维硅石结构，具体性能指标见表 7-2。

改性传统的橡胶制品正是利用纳米 SiO_2 这些反常特性和特有的硅石结构，其改性机理如下。

① 纳米微粒的尺寸效应和表观效应使其本身具备大颗粒材料

表 7-2 纳米 SiO₂ 产品性能指标

品 名	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	表面羟基 /%	平均粒径 /nm	物 相	纯度 /%
S-SiO ₂	160±5	36	15	非晶白色粉末(团聚体)	>99.9
P-SiO ₂	640±5	48	20	非晶白色粉末(团聚体)	>99.9

注：S-SiO₂ 是一种球状粒子；P-SiO₂ 是一种多孔状粒子。

杂质含量 (%)：Fe≤0.001，Ca≤0.015，Sn≤0.015，Al≤0.002，Mg≤0.001，Ti≤0.010，Cu≤0.003，Cl≤0.027。

所不具备的光学特性，普遍存在“带移”现象，即光吸收带移向短波方向。经分光光度仪测试表明，纳米 SiO₂ 具有紫外线吸收、红外光反射的光学特性，对波长在 400nm 以内的紫外线吸收率可达 70% 以上，对波长在 800nm 以上的红外光反射率也达 70% 以上。基于纳米 SiO₂ 的这种光学特性，将其添加在橡胶材料中作抗老化剂，可以达到抗紫外线老化和热老化的目的。

② 纳米 SiO₂ 的小尺寸效应和宏观量子隧道效应使其产生淤渗作用，可以深入到橡胶不饱和键附近，并和不饱和键的电子云发生作用，从而大大改善橡胶的热稳定性、光稳定性和化学稳定性，达到提高产品的抗老化性能及耐化学性等目的。

③ 利用纳米 SiO₂ 在高温下仍具有高强、高韧、稳定性好等特性，通过一定的分散手段，使纳米 SiO₂ 团聚体充分、均匀地分散在材料中，形成“链状”，进而与橡胶大分子互相结合成为立体网状，从而大幅度提高橡胶制品的强度、弹性、耐磨性，减小橡胶热老化后性能降低率，增加其耐候性。

④ 由于纳米 SiO₂ 特有的三维硅石结构，庞大的比表面积，表面严重的配位不足，表现出极强的活性，以至对色素粒子的吸附作用很强，紧紧包裹在色素粒子的表面，形成屏蔽作用，大大降低了因紫外线的照射而造成的色素衰减。当纳米 SiO₂ 粒子被充分、均匀地分散在介质中，形成的分散相是透明的，对材料中染色剂的染色效果无丝毫影响，从而使橡胶制品的色彩可根据用户的要求进行调配。

(2) 纳米 SiO₂ 在改性橡胶中的应用

① 纳米 SiO₂ 改性彩色防水卷材 现已成功开发出彩色防水卷材，各项性能指标均达到或优于三元乙丙防水卷材，具体见表 7-3。

表 7-3 改性彩色防水卷材与三元乙丙橡胶防水卷材性能指标对比表

性能名称	改性彩色防水卷材	三元乙丙橡胶防水卷材	性能名称		改性彩色防水卷材	三元乙丙橡胶防水卷材
			热空气老化(80℃×168h)降低率	拉伸强度/% 扯断伸长率/% 300%定伸强度/% 撕裂强度/%		
色彩	彩色	黑			0	≤20
透水性 0.3MPa×2h	不透水	不透水			≤20.3	≤30
拉伸强度/MPa	≥10.1	≥7.35			0	≤20
扯断伸长率/%	≥661	≥450			—	≤50
300%定伸强度/MPa	≥6.1	≥2.9			无裂纹	—
撕裂强度(直角)/kN·m ⁻¹	≥42.5	≥24.5			无裂纹	有细小裂纹

注：改性彩色防水卷材主体材料为 CPE-S、SBR。

表 7-4 纳米 SiO₂ 改性场地材料与乙丙橡胶对比表

项目 名称	硬度 (邵尔 A)	扯断强度 /MPa	伸长率 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	热老化后性能保持率/%				紫外老化(1000W 紫外波长 365nm) 700~800h	抗折次数
					强度	伸长	撕裂	硬度		
改性场地材料	53	5.3	552	22.4	168	101	113	108	无变化包括色彩 有细小裂纹	≥1万
乙丙橡胶材料	57	5.2	432	21.4	90	89	—	102		100多

② 纳米 SiO₂ 改性场地材料 利用纳米 SiO₂ 改性场地材料 (主体材料采用溶液丁苯等), 其各项性能指标均得到大幅度提高, 见表 7-4。

③ 彩色轮胎 在欧洲, 随着五颜六色汽车越来越多地涌现, 彩色轮胎也已进入市场, 日益受到人们的喜爱。目前, 这种彩色轮胎在法国、德国和意大利都十分畅销。而在我国, 仍是黑色轮胎一统天下。为改变这种状况, 利用纳米 SiO₂ 代替炭黑作补强剂和抗老化性来改性轮胎侧面胶, 生产出的彩色侧面胶较传统黑色轮胎侧面胶, 各项性能均有大幅度提高, 如抗曲挠次数由 10 万次提高到 50 万次以上。

7.1.3 纳米氧化锌/天然橡胶

(1) 配方与制备

国产天然橡胶 (NR); 丁二烯橡胶 (BR); 纳米氧化锌 (粒度 10~20nm)。

A1 (试验配方):

NR	50	硫黄	1.5
BR	50	纳米氧化锌	3
炭黑	53	操作油	7
防老剂	3	硬脂酸	3
促进剂	0.8	其他	3.5

A2 (生产配方): 除使用普通氧化锌等量替代纳米氧化锌外, 其他配方组分和用量均与试验配方 A1 相同。

B1 (试验配方):

NR	80	促进剂	0.8
BR	20	硫黄	2.2
纳米氧化锌	5	操作油	5
炭黑	42	硬脂酸	2.5
防老剂	3		

B2 (生产配方): 除使用普通氧化锌等量替代纳米氧化锌外, 其他配方组分和用量均与试验配方 B1 相同。

采用 XK-160 型开炼机进行混炼, 车间大料混炼分两段在 GK-270 密炼机上进行。

(2) 性能分析 小配合试验结果如表 7-5 所示。

表 7-5 不同试验配方中纳米氧化锌对胶料物理性能的影响

项 目	配 方 特 征							
	A1		A2		B1		B2	
门尼黏度(ML 1+4, 100℃)	84.2		84.1		59.0		60.1	
门尼焦烧(120℃)/min	49.5		50.5		28.1		28.8	
硫化仪数据(143℃)								
t_{10} /min	11.9		12.7		10.0		10.5	
t_{90} /min	25.7		26.5		22.0		22.5	
硫化时间(143℃)/min	30	40	30	40	30	40	30	40
硬度(邵 A)	66	66	65	65	64	64	62	62
拉伸强度/MPa	22.5	23.8	21.1	22.0	25.1	25.4	24.6	24.5
300%定伸应力/MPa	9.9	10.8	9.0	9.3	9.1	9.7	8.2	8.6
扯断伸长率/%	600	587	564	572	621	598	590	583
扯断永久变形/%	16	14	16	16	26	26	26	26
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	103	107	92	95	86	88	77	76
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/N	—	—	—	—	213	—	194.7	—
回弹值/%	44	—	45	—	58	—	58	—
压缩疲劳试验 ^①								
永久变形/%	—	—	—	—	10.2	—	11.5	—
温升/℃	—	—	—	—	15.5	—	16.0	—
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.076	—	0.090	—	—	—	—	—
100℃×24h 老化后								
拉伸强度变化率/%	-8	-7	-10	-9	-14	-13	-17	-12
扯断伸长率变化率/%	-24	-23	-26	-25	-18	-19	-22	-21
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	91	90	71	74	83	87	78	73
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/N	—	—	—	—	178	—	156	—
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.127	—	0.151	—	—	—	—	—

① 负荷为 1.1MPa, 冲程为 5.7mm, 恒温室温度为 5.5℃。

从表 7-5 可以看出, 对于未硫化胶, 使用纳米氧化锌胶料的焦烧时间较正常生产配方有所缩短, 硫化速度加快, 这主要是由于同普通氧化锌相比, 纳米氧化锌粒径小, 比表面积大, 配位严重不足, 因而具有较高的高活性所致; 胶料的门尼黏度基本保持一致。硫化胶的拉伸性能较正常生产配方有所提高, 特别是胶料的撕裂强度、H 抽出力 and 磨耗性能较正常生产配方有明显提高, 硫化胶的压缩永久变形和生热低于正常生产配方, 这主要是由于纳米材料所特有的小尺寸效应以及由此产生的其他效应所致, 同时与大颗粒材料相比, 纳米材料由于尺寸小, 可以深入到橡胶不饱和键附近, 并与橡胶分子的不饱和键的电子云发生淤渗作用, 从而提高了橡胶的

稳定性；纳米氧化锌由于比表面积大，表面严重配位不足，导致具有很高的活性，同时由于纳米材料与橡胶大分子之间以及橡胶大分子与尼龙 66 分子之间可以实现分子水平上的结合，即纳米材料与橡胶分子的接枝作用，达到了提高橡胶性能的目的。

为进一步验证纳米氧化锌对胶料性能的影响，选用试验配方 A1 和 B1 进行车间大料试验并与正常生产配方 A2 和 B2 进行对比。混炼采用与正常生产配方相同的生产工艺，车间大料性能测试结果见表 7-6，从表 7-6 可以看出，车间大料物理性能与小配合试验基本一致。

表 7-6 车间大料物理性能

项 目	配 方 特 征							
	A1		A2		B1		B2	
门尼黏度(ML 1+4,100℃)	72.2		74.1		55.0		56.1	
门尼焦烧(120℃)/min	50.5		52.5		26.1		27.8	
硫化仪数据(143℃)								
t_{10} /min	12.6		13.1		11.5		12.3	
t_{90} /min	26.7		27.5		23.1		23.5	
硫化时间(143℃)/min	30	40	30	40	30	40	30	40
硬度(邵尔 A)	63	63	62	62	62	62	60	60
拉伸强度/MPa	21.9	225	21.5	21.9	25.8	25.2	24.8	24.5
300%定伸应力/MPa	10.1	10.5	9.6	9.8	8.9	9.5	8.3	8.8
扯断伸长率/%	632	602	598	586	654	632	612	598
扯断永久变形/%	18	16	18	18	24	24	24	24
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	113	117	102	105	96	98	89	84
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/N	—	—	—	—	198	—	165	—
回弹值/%	44	—	44	—	56	—	56	—
压缩疲劳试验 ^①								
永久变形/%	—	—	—	—	9.8	—	10.5	—
温升/℃	—	—	—	—	15	—	16	—
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.087	—	0.095	—	—	—	—	—
100℃×24h 老化后								
拉伸强度变化率/%	-7	-8	-10	-9	-10	-11	-14	-13
扯断伸长率变化率/%	-20	-21	-24	-25	-22	-21	-24	-25
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	98	95	86	83	88	83	75	78
H 抽出力(尼龙 66 帘线)/N	—	—	—	—	168	—	146	—
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.137	—	0.147	—	—	—	—	—

① 负荷为 1.1MPa，冲程为 5.7mm，恒温室温度为 55℃。

通过小配合及车间大料试验结果可以看出, 纳米氧化锌可以有效提高胶料的综合性能, 为此在轮胎配方中全部使用纳米氧化锌替代普通氧化锌进行了 9.00—20 16PR 外胎的成品试制, 并与正常生产的同规格轮胎进行对比试验, 结果见表 7-7。

从表 7-7 可以看出, 使用纳米氧化锌的试验轮胎胎冠胶物理性能明显优于正常生产轮胎, 成品性能好于正常胶料生产的轮胎。

表 7-7 成品性能试验结果

项 目	试验配方	正常配方	项 目	试验配方	正常配方
硬度(邵尔 A)	62	61	阿克隆磨耗量/cm ³	0.091	0.102
拉伸强度/MPa	24.1	23.5	耐久性能/h	118	110
300%定伸应力/MPa	10.8	9.8	高速试验		
扯断伸长率/%	598	563	通过速度/km·h ⁻¹	110	100
扯断永久变形/%	16	16	累计行使时间/h	12.5	11.0

(3) 轮胎里程性能试验 用纳米氧化锌等量替代普通氧化锌试制了一批 9.00—20 16PR 轮胎进行轮胎里程试验, 结果见表 7-8。从表 7-8 可看出, 使用纳米氧化锌的试验轮胎累计平均磨耗高于正常生产的轮胎。

表 7-8 9.00—20 16PR 轮胎里程试验结果

项 目	试 验 轮 胎	正 常 生 产 轮 胎
平均行使里程/km	69647	65548
累计平均磨耗/km·mm ⁻¹	5804	5462

7.2 纳米通用合成橡胶

7.2.1 纳米丁腈橡胶

7.2.1.1 纳米黏土丁腈橡胶

在强烈的搅拌下将黏土分散于水中, 静置 24h 后, 除去沉淀物, 使其固形物质量分数为 2%~4%。在此水悬浮液中, 黏土晶层在层间阳离子的水化作用下而彼此分离。取一定量的黏土水悬浮液, 与一定量的 NBR 胶乳混合, 在助剂和相容剂的作用下搅拌一

段时间,此时的黏土晶层与胶乳粒子彼此穿插,相互隔离。随后加入电解质溶液,使二者微观纳米分散结构“固化”下来,最后干燥即可得到纳米黏土/NBR 复合材料。

(1) 性能与结构分析

① 分散相结构 分析结果表明在复合材料中,分散着以下 3 种基本单元: a. 黏土单晶层,其厚度约为 1nm; b. 黏土单晶层的聚集体,其层间距基本上保持着原始状态,即没有聚合物插入其中; c. 黏土单晶层的聚集体,但其层间距较原始状态有所增大,这是胶乳表面活性物质和少量大分子在混炼过程中向晶层间渗透的结果。后两种聚集体的厚度尺寸约为 10~30nm。这 3 种基本单元又组成了一系列的松散聚集体。随黏土用量的减小,分散也更精细,更重要的是,黏土晶层在复合材料中会发生取向行为,黏土晶层的长度和宽度约为 100~300nm。从 X 光衍射谱图可见纳米复合材料中的黏土晶层没有达到完全单晶层分散的水平,存在周期性排列的晶层聚集体。黏土用量越高,这种聚集体的数目越多。黏土在橡胶中的纳米分散结构取决于所采取的纳米复合材料技术和黏土、NBR 胶乳的性质。虽然加入了助剂和相容剂,但由于胶乳粒子的体积效应,混合液中的胶乳粒子数目不足以完全地隔离黏土单晶层。纳米黏土/橡胶复合材料的分散度主要取决于黏土的种类。黏土的种类不同,其所含的蒙脱石质量分数也不同,阳离子交换量也有较大差异,阳离子类型也不一致。这些性能指标对最终的分散结构会产生一定的影响。分散度取决于胶乳粒子的大小以及它们与黏土晶层间的作用程度。胶乳粒子粒径越小,与黏土晶层间的作用力越强,分散度就越高。黏土晶层在橡胶基体中的分散度越高,即黏土单晶层的数目越多,则复合材料的模量就越高,弹性越小,硬度和强度也越大。由于绝大多数橡胶制品需要的是高伸长性能与高弹性兼顾的材料,故要求黏土在纳米橡胶中的分散度不必太高。

② 力学性能 纳米黏土 NBR 的分散结构决定了它的力学性能。纳米黏土/NBR (湿混黏土)、炭黑 N330 补强 NBR 胶料和黏土与 NBR 直接混炼混合(干混)胶料的性能对比结果如图 7-1、图 7-2 所示。从图 7-1 可以看出,纳米橡胶的定伸应力远高于炭黑

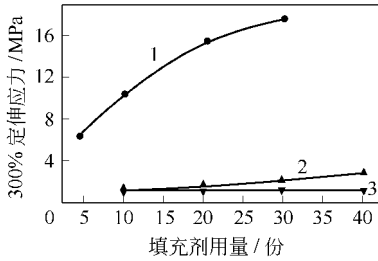


图 7-1 材料的 300%定伸应力

1—湿混黏土；2—高耐磨炭黑；
3—干混黏土

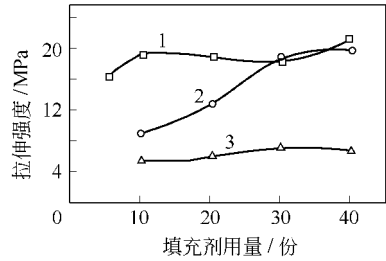


图 7-2 材料的拉伸强度

1—湿混黏土；2—高耐磨炭黑；
3—干混黏土

N330 补强胶料和干混黏土胶料。这是由于片层结构能够较球形颗粒更显著地限制高分子链的活动能力，从而大大提高橡胶的定伸应力。在干混黏土胶料中，由于黏土呈颗粒形态，而且粒径较大，因此干混黏土的定伸应力最小。从图 7-2 可以看出，黏土用量小于 30 份时，纳米橡胶的拉伸强度就达到一个相当高的水平，明显高于炭黑 N330 补强的硫化胶。其主要原因在于黏土晶层具有精细的分散结构和阻碍裂纹扩展的能力。随着黏土用量的增大，黏土聚集体数目增多，已分散的黏土晶层间距减小（由此造成晶层界面剪切应力大大提高），从而导致纳米橡胶的拉伸强度上升趋势减缓。黏土晶层及其聚集体对高分子链强烈的限制是导致纳米橡胶具有较小扯断伸长率的主要原因，这种限制作用是随黏土用量的增大而加剧的（见图 7-3）。从图 7-4 可以看出，随着黏土用量增大，纳米橡胶耐

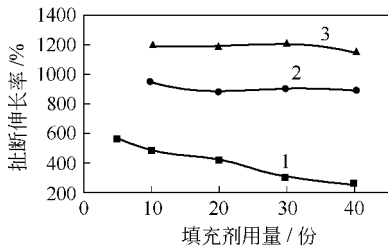


图 7-3 材料的扯断伸长率

1—湿混黏土；2—高耐磨炭黑；
3—干混黏土

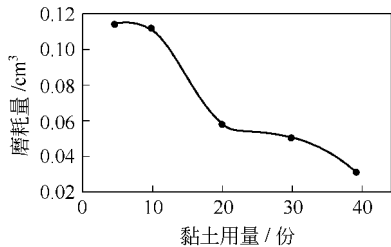


图 7-4 纳米橡胶的耐磨性

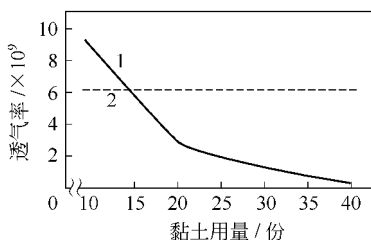


图 7-5 纳米橡胶与 CIIR 胶料的气密性对比

1—纳米黏土/NBR 纳米橡胶；
2—CIIR 胶料

磨性迅速提高，达到相当耐磨的水平。

③ 气密性 纳米黏土/NBR 与 CIIR 气密层胶料的气密性对比见图 7-5。从图 7-5 可以看出，随着黏土用量的增大，复合材料的气密性迅速提高，当黏土用量达到 20 份时，气密性便超过了 CIIR 无内胎子午线轮胎气密层胶料。黏土

晶层的比表面积和面积/厚度比均非常大，强烈地阻碍了气体分子在胶料中的扩散行为，使其运动路径大大延长。同时，黏土晶层也降低了高分子的热运动，减小了气体在橡胶中的扩散和渗透系数。纳米复合材料优异的拉伸性能和极高的气密性，可望使其在气密层胶料和内胎胶料中得以应用。纳米黏土/NBR 复合材料的价格不足 CIIR 的 1/2。

④ 纳米黏土/NBR 的加工性能 由于黏土已在混炼前均匀地分散于橡胶中，因此纳米橡胶的混炼加工时间明显缩短，且其他配合剂的吃入性能和分散性能也很好。纳米橡胶具有良好的包辊性能、很低的收缩性和较大的黏度，半成品挺性也很好。

⑤ 热氧老化性能 将纳米黏土（20 份）/NBR 的热氧老化性能与纯 NBR 硫化胶和白炭黑（20 份）/NBR 硫化胶进行对比，试验结果如图 7-6 所示。由图 7-6 可见，随着老化时间的延长，3 种硫化胶的 100% 定伸应力呈增大趋势，扯断伸长率下降，这表明 NBR 体系的老化属再交联型。纳米黏土/NBR 的拉伸强度随老化时间的延长而呈增大趋势是由于再交联后网络的均匀性提高所致。总体来看，纳米黏土/NBR 的热氧老化性能略优于白炭黑/NBR 硫化胶，即黏土不会降低硫化胶的耐老化性能。

⑥ 阻燃性能 对纳米黏土/尼龙、黏土/聚乙烯等阻燃性能的研究结果表明，黏土可降低材料的热释放速度，提高阻燃性能。有关纳米黏土/纳米橡胶阻燃性能的研究极少。填料用量对材料氧指

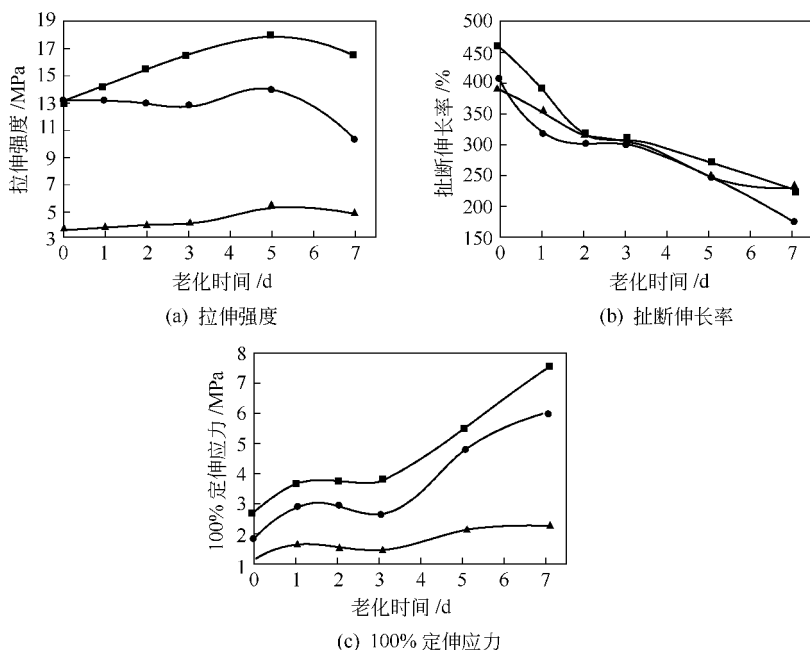


图 7-6 纳米黏土/NBR 的老化性能曲线

■—黏土/NBR; ●—白炭黑/NBR; ▲—纯 NBR;

数的影响如表 7-9 所示。由表 7-9 可见，随着黏土用量的增大，黏土/NBR 胶料的氧指数略有提高，与白炭黑/NBR 胶料类似。但是氧指数不是评价阻燃性能的唯一指标，因此能否通过加入纳米黏土的方式来提高胶料的阻燃性能还有待进一步研究。

表 7-9 填料用量对材料氧指数的影响 /%

项 目	填 料 用 量			
	0	10 份	20 份	30 份
白炭黑/NBR	18.4	19.2	19.5	20.7
黏土/NBR	18.4	19.2	20.2	21.2

7.2.1.2 纳米甲基丙烯酸锌/丁腈橡胶

以 100 份 NBR，40 份纳米 ZDMA；Saret634 增强剂，N220 炭黑和适量的 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷为原料，在

160×320 型双辊开炼机上混炼。硫化温度 170℃，用国产 LH-Ⅱ 型硫化测试仪测定硫化特性，用 25t 电热平板硫化纳米 NBR 材料。

(1) 性能与结构分析

① 应力-应变特性 由图 7-7 可以看出，从拉伸开始至完全断裂，ZDMA/NBR 体系的定伸应力始终高于 N220/NBR 的，前者的扯断伸长率也较高。在硫化过程中，ZDMA 在过氧化物自由基的引发下产生 ZDMA 自由基，不仅可引发原位聚合反应生成聚甲基丙烯酸锌（PZDMA）纳米粒子，还可与 NBR 大分子进行交联反应生成离子交联键，大大提高硫化胶的交联程度，具有比炭黑体系更高的交联密度。其次，纳米粒子极可能与橡胶大分子间存在化学接枝和物理吸引作用。在拉伸应变的全过程中，两种效应的并存，使其具有较炭黑胶料更高的定伸应力。由于离子键具有类似于多硫键在应力作用下可沿烃链滑动松弛的特性，所以复合材料较单纯的过氧化物交联胶料具有更好的强度和伸长率，但交联结构的差异不足以造成橡胶强度的明显上升，更不可能超过 N220 炭黑增强胶料的。因此，体系中大量纳米粒子的存在才是其强度卓越的主要原因。纳米粒子与丁腈橡胶既可以化学接枝连接，也可以离子吸引方式联系，或以孤立方式存在。

② 耐热性能 高分子的物理结构和弱化学结构（特别是前者）对温度有明显的依赖关系。考察温度对高分子的物理力学性能的影响，有助于明晰材料的结构特征。随着温度的上升，橡胶分子链段活动能力大大提高，大分子之间、大分子与增强剂颗粒表面之间、

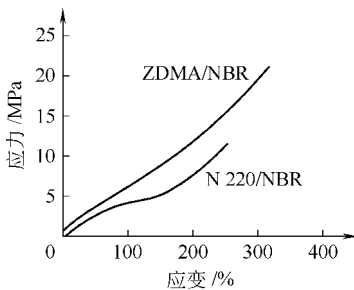


图 7-7 ZDMA/NBR 与 N220/NBR 硫化橡胶应力-应变曲线

以及增强剂颗粒之间的化学作用和物理吸附也都随之减弱。因此高聚物材料的高温强伸性能与常温下相比，一般下降都较多。从图 7-8 中 a、b 可以看出，这两种材料也是如此。但 ZDMA/NBR 体系在 60℃ 之前强度衰减更快。从图 7-8 中 c、d 和 e、f 可以看出，在较低温

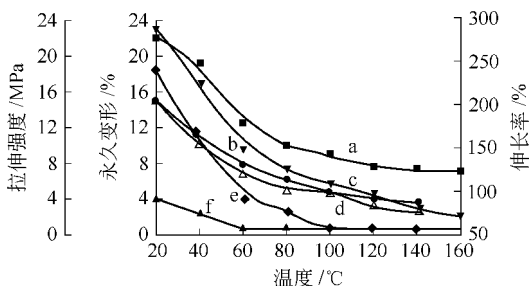


图 7-8 ZDMA/NBR 和 N220/NBR 温度与力学性能的关系

拉伸强度：a、b；伸长率：c、d；永久性变形：e、f
ZDMA/NBR：a、c、e；N220/NBR：b、d、f

度（小于 40℃）下，ZDMA/NBR 体系较 N220/NBR 体系有更强的伸长能力和更大的永久变形。随温度升高，两者的差别逐渐缩小。说明 ZDMA/NBR 体系存在更多的弱结构，在温度作用下被迅速削弱，60℃似乎是一个转折点。从图 7-8 还可看出，N220/NBR 体系在 140℃时，扯断强度只有 3.4MPa，而 ZDMA/NBR 体系的扯断强度仍高达 7.2MPa，是前者的两倍多，体现出 ZDMA/NBR 体系优异的耐高温性能。原因是体系中纳米离子网络更均匀以及橡胶大分子与 PZDMA 纳米离子间存在较强的化学作用（化学接枝）。

③ 动态压缩疲劳性能 ZDMA/NBR 和 N220/NBR 的动态压缩疲劳性能对比测试结果列于表 7-10。从表 7-10 看出 ZDMA/NBR 胶料的抗压模量显著高于相同填充量 N220/NBR 胶料的，表现为 ZDMA/NBR 体系试样在动态压缩实验各阶的压缩率均较低。但是 ZDMA/NBR 胶料的压缩永久变形较大，终动压缩率与初动压缩率的相对差值也较大。初步分析，高抗压模量来源于高的交联密度，较高的压缩永久变形来源于离子交联键的不可逆流动。

④ 丙烯酸金属盐原位增强高聚物结构成因分析 ZDMA 单体在过氧化物自由基的引发下，可产生自由基，所产生的自由基在橡胶基质中，主要发生交联（交联橡胶基体）、接枝和原位聚合反应。

表 7-10 ZDMA/NBR 与 N220/NBR 动态压缩性能结构

组成体系	N220/NBR	ZDMA/NBR
静态压缩比/%	24.2	11.2
原始动态压缩比/%	13.0	2.2
最终动态压缩比/%	11.0	4.0
永久性压缩变形/%	1.5	5.4

生成的复合体系如图 7-9 所示。从图 7-9 可以看出，经过交联和原位反应，ZDMA 单体主要生成两大结构，即非自聚体结构和 PZDMA 结构。ZDMA 的非自聚体结构在图中分别为结构 I、II、III 三种；对于 PZDMA 结构，根据其与聚合物主链间是否有共价键相连，可分成两大类，即接枝型结构 IV、V、VI 及不与主链共价键相连的孤立型结构 VII。结构 I、II、III 与结构 IV、V、VI 的结构没有明显界限。前三种结构中可能是单个的 ZDMA 分子，也包括 ZDMA 单体的低聚物。实际上这两大类结构在单体的聚合度上是连续的。另外在纳米橡胶中还存在着过氧化物直接引发交联橡胶的 C—C 交联键。由于 ZDMA 是一种离子化合物，所以该单体形成的化学结构中必然会有大量的正负离子对。这些离子对由于相互间的静电吸引作用，有相互靠拢、聚集的倾向。这种离子对间的静电作用力，在所研究的复合体系中是一种非常重要的力。这种力在 ZDMA 增强橡胶体系中，还存在 2 种比较特殊的结构，如图 7-10 和图 7-11 所示。从图 7-10 可看出，基质高分子主链通过共价键接有 ZDMA 单体，

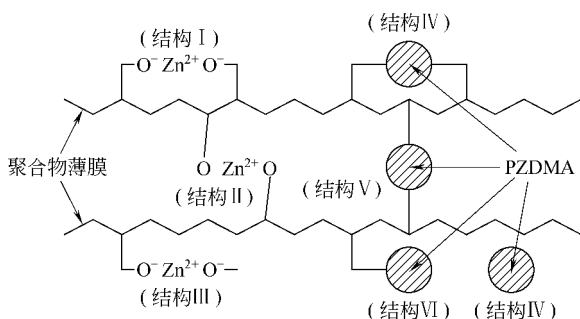


图 7-9 原位聚合 ZDMA/NBR 的结构示意图

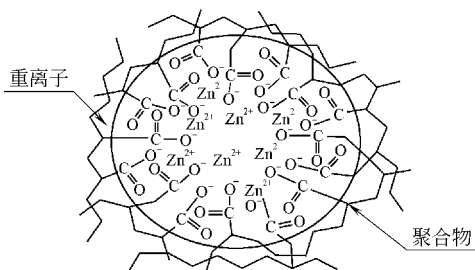


图 7-10 重离子结构图

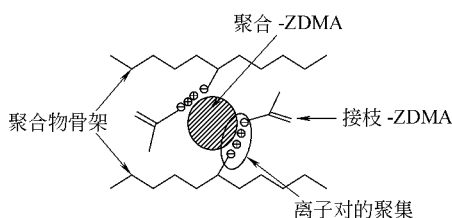


图 7-11 PZDMA 与离子对接枝聚合物的插层

这些单体都含有羧酸根和锌正负离子对。由于基质分子链在几何空间上的相互交叠，使得一些离子对的间距变小。当离子对间的间距小到一定程度时，离子对就会因它们之间的强烈的静电吸引作用聚集，最终结合生成多重离子对（如图 7-10 圆形内部所示）。这些多重离子的进一步聚集，将构成离子簇。此类结构在离子交联高聚物（如 ZnO 交联的羧基丁腈或羧基丁苯橡胶）中普遍存在。对离子交联高聚物的大量研究表明，这种多重离子簇的结构将显著限制其周围基质高分子链的运动，具有交联和增强的作用。由图 7-11 可看出，ZDMA 原位聚合生成的 PZDMA 粒子，也是一个正负离子对富集的区域。这些离子对可能和其粒子周围基质高分子主链上的离子对间有强烈的吸引作用，使 PZDMA 表面的离子对和接在主链上的离子对相互聚集、结合，在 PZDMA 粒子表面形成一个离子对聚集区域。在该区域内，离子对间的相互作用十分强烈，使 PZDMA 粒子与基质高分子主链间具有强烈的作用，限制了 PZDMA 粒子周围高分子主链的运动，起到增强橡胶及交联橡胶的作用。

由上述分析可知，ZDMA/NBR 体系的物理及化学结构非常复杂，但可以确信该体系中存在这些结构，这些结构也被其他研究者提到。限于手段和研究的重点，目前不对各种结构进行量化。

⑤ ZDMA/NBR 的结构性能关系分析 离子键和离子簇的松弛性、离子簇和 PZDMA 纳米粒子的补强性是材料常温拉伸强度、撕裂强度、伸长率高的主要原因。离子键、离子簇、PZDMA 纳米粒子与 NBR 大分子间的交联型化学接枝、PZDMA 纳米粒子表面与离子键间的吸引效应是材料交联密度、模量、硬度高的主要原因。离子键、离子簇以及它们与 PZDMA 离子间的相互吸引效应，在一定条件（如高温，应变）下会遭到削弱或破坏，表现为易松弛性和不可回复性，是材料永久变形较大、高温强度削弱的主要原因。

纳米 ZDMA/NBR 的永久变形随温度变化的原因主要有以下两点。

a. ZDMA/NBR 体系中的离子簇及离子键结构在低温应变下遭到破坏后，其重建能力很强，但建立在新的位置上，因而对大分子链的松弛回复有较大的束缚作用。

b. 比 N 220/NBR 体系有较大的扯断伸长率。可以看到，当温度升高，两种结构对大分子的束缚作用减弱直至基本消失，加上分子链的热运动能力加强和扯断伸长率的大幅度减小，永久变形也就基本不存在了。在高温时，N 220/NBR 体系中的大分子间作用力以及大分子链与炭黑粒子间的物理吸附和弱键作用减弱，对材料强度起主要作用的是 C—C 交联键以及少量分子链与炭黑间结合的强键；在 ZDMA/NBR 体系中除了比 N 220/NBR 体系较少的 C—C 交联键外，PZDMA 粒子与 NBR 大分子的交联型结构（也应属于纳米增强的一部分）以及 PZDMA 粒子微细分散结构的纳米增强作用是其扯断强度远高于 N 220/NBR 体系的主要因素。

ZDMA/NBR 复合体系中增强体的尺寸为纳米级，并且由于是原位生成，因而相当均匀；另外 ZDMA 增强胶料还有较高的交联密度，这是 ZDMA/NBR 增强胶料抗压模量较大的原因。ZDMA/NBR 胶料的动态压缩永久变形较大，进一步证明了在该体系中存

在具有热松弛特性的离子簇和离子键结构。这些离子簇的结合作用在试样温度达到一定值后，遭到不可恢复的破坏，使胶料发生动态压缩疲劳。当动态压缩测试结束后，试样温度下降，这些离子簇在其新的位置上重新产生结合作用，大大限制了基质大分子主链的弹性恢复，导致其胶料的压缩永久变形较大。

(2) 丙烯酸金属盐对 NBR 的增强作用 从表 7-11 可看出，未增强 NBR 硫化胶的物理力学性能很差。经 30 份炭黑 N 220 增强后，其拉伸强度由 3.2MPa 提高到 14.7MPa，撕裂强度由 7.3kN/m 提高到 27.8kN/m，邵尔 A 型硬度、100%定伸应力及扯断伸长率也有较大提高。4 种丙烯酸金属盐增强 NBR 的扯断伸长率均比炭黑 N220 增强的高一些，撕裂强度的提高幅度较大。值得注意的是，丙烯酸金属盐增强的复合材料在邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力显著增加的同时，扯断伸长率也有较大的提高。这表明丙烯酸金属盐可以提高橡胶的综合物理力学性能。这种增强特性来源于其独特的相结构和内在的一些物理化学作用。

表 7-11 填充不同填料 NBR 硫化橡胶的物理力学性能

填 料	硬度 (邵尔 A)	100%定伸 应力/MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸 长率/%	永久性 变形/%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹
无填充	60	2.3	3.2	180	0	7.3
N 220	68	3.2	14.7	220	2	27.8
Xi'an ZDMA	82	8.4	18.7	280	14	48.3
Saret 634	80	7.5	21.6	300	16	52.0
Saret 633	84	11.2	16.2	240	12	39.1
Xi'an MDMA	78	7.3	20.1	290	14	50.1

从表 7-11 还可看出，Saret 633/NBR 增强体系的物理力学性能最差，Saret 634/NBR 体系的最好。这是因为甲基丙烯酸金属盐的 α 电子比丙烯酸金属盐的更活泼，所以前者的反应活性较大，更易被过氧化物自由基引发，参与原位自聚合及交联等反应，从而具有较高的增强性能。另外，由于西安 ZDMA 和 MDMA 粒子尺寸较大且分布不均匀，故在混炼胶中粒子较粗和分散性较差，从而影响了进一步的原位自聚合、交联和接枝等反应，因而它对 NBR 的

增强能力稍差一些。

7.2.1.3 纳米碳酸钙/丁腈橡胶

分别称取配方中的各组分，纳米碳酸钙在 120℃ 下烘干 4h 方可使用。先在开放式炼胶机上进行 NBR 和 DOP 的塑炼，有效塑炼时间达到 30min 后再进行混炼和薄通，薄通次数不少于 25 次，陈放 1 周后，轧出片子，制成 2mm 厚的试样。使用橡胶平板压机硫化，在硫化温度 150℃、压强 5MPa 下，硫化 30min 后，冷却至室温取出试样进行性能测试。

(1) 纳米级碳酸钙对丁腈橡胶工艺性能的影响 在制备过程中，如何保证纳米碳酸钙大量和均匀分散在丁腈橡胶中，这是一个比较困难的问题。由于碳酸钙粒径越小，其比表面积越大，表面能的增大，粒子容易凝聚，与丁腈橡胶互相浸润的比表面积也就越大，因此对橡胶的浸润以及粒子的分散变得困难，尤其当碳酸钙添加量比较大时非常困难。试验中发现，常规碳酸钙的添加比较简单和容易，不仅添加量比较大，炼胶也比较容易，并且分散均匀。纳米级碳酸钙添加比较困难，混炼时间比较长，通过断面观察和均匀性分析，其分散性比较差。因此在混炼和薄通时必须给予充分的剪切力，使凝聚的碳酸钙粒子打开，并长时间的存放，使其产生充分的迁移。在试验中，采用二段法塑炼、大量降低丁腈橡胶分子链、提高丁腈橡胶分子的活性、增加薄通次数、延长存放时间等技术措施，具体工艺状况见表 7-12。表 7-12 数据所示，随着存放时间和薄通次数的增加，纳米级碳酸钙的添加量大大增加，均匀性也达到了 99%，使纳米碳酸钙在丁腈橡胶中得以大量均匀地分布。

(2) 碳酸钙用量对丁腈橡胶性能的影响 碳酸钙用量对丁腈橡胶性能影响的试验结果见表 7-13。

由表 7-13 测试的数据可知，对于常规碳酸钙，随着用量的增加，硬度明显大幅度地提高，拉伸强度和伸长率下降，300% 的定伸应力略有上升。对于纳米碳酸钙，同等用量的条件下，拉伸强度、伸长率和 300% 定伸应力都高于常规碳酸钙，硬度接近。随着用量的增加，硬度略有提高，幅度小于常规碳酸钙；拉伸强度逐步上升，后略有下降；伸长率下降，下降幅度小于常规碳酸钙；300%

表 7-12 纳米级碳酸钙对丁腈橡胶工艺性能影响

编号	添加量 ^① /g	薄通次数/次	存放时间/d	均匀性 ^② /%
1	50	15	4	68
2	50	20	4	79
3	50	25	4	84
4	50	20	7	94
5	50	25	7	99
6	100	25	7	99
7	100	25	10	99
8	150	25	7	99

① 添加量是 100g 丁腈橡胶中碳酸钙的量。

② 均匀性的表征是测定任意 3 个取样点中碳酸钙的含量与理论值之比。

表 7-13 碳酸钙^①用量对丁腈橡胶性能的影响

编号	用量/g	硬度	拉伸强度/MPa	300%定伸应力/MPa	伸长率/%
1	50	51	7.6	2.8	440
2	75	52	6.5	2.9	430
3	100	54	5.4	3.1	400
4	125	58	5.0	3.2	370
5	150	61	4.7	3.2	350
6	50	50	9.6	5.4	610
7	75	51	12.6	5.6	602
8	100	52	14.4	5.6	600
9	125	53	14.5	5.4	590
10	150	54	13.7	5.7	578

① 1~5 为常规碳酸钙，6~10 为纳米级碳酸钙。

定伸应力基本不变。当纳米级碳酸钙用量为 100g 时，性能最佳。具体变化趋势见图 7-12~图 7-15。

显然，不同规格的碳酸钙对丁腈橡胶的性能及其性能变化起到了如此之大的影响，其关键因素在碳酸钙粒子的状态和结构。当粒子达到纳米级之后，存在着粒子与橡胶分子的接触面积增大，接触距离减小的有利因素，提高了粒子与橡胶分子的结合。同时，通常粒子有球状、立方体状的等向性状态，也有针状、板状等非等向性状态。等向性状态对于结晶性的丁腈橡胶具有较强的作用，当碳酸钙被粉碎至纳米级时，其状态是等向性的。

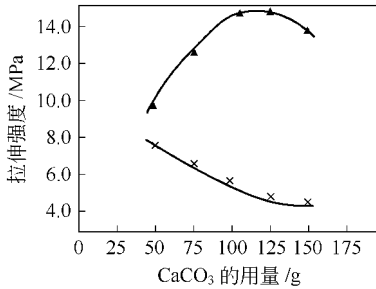


图 7-12 拉伸强度变化

▲—纳米级 CaCO₃；×—常规 CaCO₃

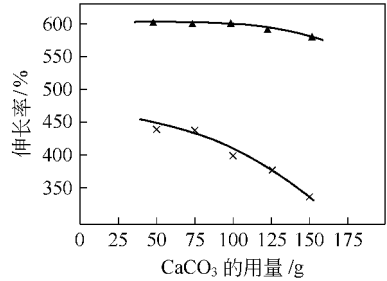


图 7-13 伸长率变化

▲—纳米级 CaCO₃；×—常规 CaCO₃

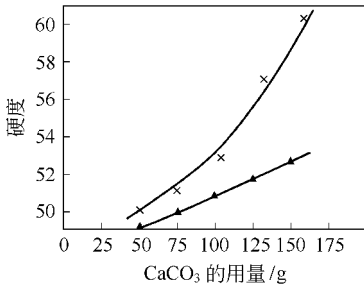


图 7-14 硬度变化

▲—纳米级 CaCO₃；×—常规 CaCO₃

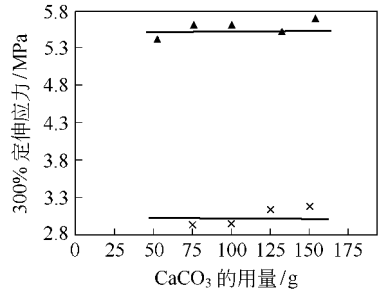


图 7-15 300%定伸应力变化

▲—纳米级 CaCO₃；×—常规 CaCO₃

(3) 混合使用对丁腈橡胶性能的影响 将纳米级和常规碳酸钙进行混合使用，其性能测试结果见表 7-14。

表 7-14 纳米级和常规碳酸钙混合使用性能测试结果

编号	$m(\text{纳米级 CaCO}_3) :$ $m(\text{常规 CaCO}_3)$	硬 度	拉伸强度 /MPa	300%定伸应力 /MPa	伸长率/%
1	0 : 150	65	4.7	3.2	350
2	25 : 125	63	5.6	3.1	370
3	50 : 100	61	7.8	4.1	390
4	75 : 75	55	10.4	4.8	450
5	100 : 50	53	14.1	5.3	550
6	125 : 25	54	13.7	5.4	560
7	0 : 150	54	13.7	5.7	578

由表 7-14 测试的数据可知,当纳米级碳酸钙和常规碳酸钙混合使用时,随着纳米级碳酸钙与常规碳酸钙比例的增大,即纳米级增加,常规减少,丁腈橡胶的硬度减小,拉伸强度、伸长率和 300%定伸应力增加,这是符合前面论述的规律。这表明,纳米级碳酸钙与常规碳酸钙具有良好的相容性,混合使用时,并不会改变纳米级碳酸钙的优越性能,因此在工程应用过程中,为了减少费用,降低成本,可以将它们混合使用。

7.2.2 纳米丁苯橡胶

7.2.2.1 纳米黏土/丁苯橡胶

将黏土在强烈搅拌下配置成一定浓度的悬浮液,取适量黏土液,搅拌 10min 后加入界面剂,搅拌 5min 后加入胶乳。搅拌 15min 后,将黏土/胶乳混合液移至絮凝容器中,在搅拌状态下絮凝,取出絮凝物,水洗,烘干,按照常规橡胶加工工艺在开炼机上加入配合剂,混炼约 20min。

按照常规橡胶加工工艺在开炼机上分别加入黏土或炭黑以及配合剂,制得混炼胶。

(1) 性能影响因素分析

① 填料用量的影响 填料表面的自由能与橡胶的自由能相差很大,基于热力学驱动力,填料粒子在聚合物中为了降低表面过剩的自由能要自发地聚集,从而形成三维网络结构,特别是在具有较好分子链运动能力的混炼胶中,这种结构的形成对聚合物的流动性有显著的影响。研究了炭黑填充丁基橡胶后发现,炭黑在聚合物中存在着网络结构的形成与破坏现象,网络结构的形成使料的弹性模量显著增加,给胶料施加一定的应变时,最初网络结构随着应变的增加而发生形变,网络破坏很少,但当变形达到一定值后,网络结构的破坏速率大于形成速率,导致弹性模量骤减,此现象被人们称为 Payne 效应。用 RPA 测试混炼胶的 Payne 效应可以反映填料在基体中的形态和结构,也可以作为研究胶料流变性的手段。

纳米黏土橡胶与传统填充体系的黏弹性规律基本一致。一定的剪切形变下,弹性模量均随着填料用量的增加而增加;形变增大,弹性模量逐渐降低,最后趋于一致。说明这 3 种材料中都存在着网

络结构，材料在低应变下的流变性能取决于这种网络结构，随着形变量的增大逐渐表现出基体的流变性能。填料的用量越多，网络结构化程度越高。从 TEM 照片可以看出，纳米黏土/丁苯橡胶（SBR）中黏土在基体中形成一定程度的搭接，其片层的厚度尺寸远小于 100nm，是一种单维的纳米橡胶；而直接混炼黏土的聚集体很大，虽然在剪切作用下有部分黏土分散尺寸较小，但数量很少，是一种微米橡胶；N330 填充 SBR 体系中，炭黑虽然由于彼此吸附而形成二次聚集，但仍属于纳米橡胶，为了区别黏土纳米橡胶，仍称其为填充体系。

② 填料种类的影响 固定填充量（20 份），在小形变下纳米黏土橡胶的弹性模量最高，炭黑填充体系次之，微米黏土填充体系弹性模量最小；3 种填充体系之间的差距随着形变量的增加逐渐减小，形变很大时，3 种体系的模量基本趋于一致。

对于炭黑填充体系来说，N330 属于纳米粒子，它在橡胶中同样会由于一次结构的聚集而形成网状结构。这种结构的作用力为范德华力。橡胶中的这种填料网状结构能够抵抗橡胶的流动变形，提高动态模量。当形变增大时，这种结构被破坏，导致弹性模量下降，继续增大形变，网状结构几乎完全被破坏，模量趋于定值。

黏土是一种层状的硅酸盐，层间存在着偶极力、离子-静电力，表面不具有可直接与橡胶结合的化学基团。将其直接在双辊开炼机上混入橡胶中后，虽然在机械剪切力的作用下，片层有一定程度的分离，但多数为多晶层的聚集体，分散粒径较大，因此提高体系黏度主要是体积效应，而不能有效地限制橡胶分子的运动；因此黏土形成的拟网络结构的相对密度较低，对体系的弹性模量提高贡献较小。

纳米黏土/橡胶中，微米黏土被解离，在橡胶中达到了纳米级分散，其比面积显著增加，导致黏土与橡胶之间的作用力大大加强，同时增强单元的数目明显增多，黏土的各向异性也得到了充分的体现（由球形变为薄片），容易形成网络结构，有效地抵抗了外力作用下的黏性流动，因此在同样的剪切变形下，弹性模量与其他两种体系相比最高。

用 G'_0 表示小形变下的弹性模量, G'_{∞} 表示高形变下的平衡弹性模量, 则 G'_0 与 G'_{∞} 的差值可以表示网状结构的数量, 能够看出, 黏土橡胶纳米中的网络结构数量比炭黑和直接混炼黏土体系的网络结构多。剪切变形越大, 所有填充剂体系的网络被破坏的越多, 各向异性的黏土还会沿受力方向取向, 填料间以及填料与大分子间的作用力均减弱, 体系的模量急剧降低。三者的模量最终趋于一致。

③ 制备工艺的影响 材料的制备工艺对材料的结构有很大的影响。在纳米黏土/橡胶的制备过程中, 是否加入界面剂以及混合工艺的变化会影响黏土在橡胶中的纳米分散(解离)程度与黏土与橡胶的结合程度(见图 7-16)。图 7-16 表明, 加入界面剂材料的弹性模量高于未加界面剂材料, 这是由于界面剂可以改善黏土的表面性能, 在一定程度上提高了黏土的解离度。图 7-17 为两种制备工艺对弹性模量的影响, 其中用工艺 A(对黏土进行细化), 比用工艺 B 制备的材料分散更好。采用工艺 A 时, 相同黏土用量情况下, 材料中的增强单元更多, 可以形成更完善的网络结构。无论是采用界面剂, 还是改变制备工艺, 只要是能够强化微米黏土的纳米化程度, 则一定填料用量下, 形成的增强单元数目增加, 必然会形成较致密的网络结构, 增强了抵抗外力作用下产生流动的能力, 表现出弹性模量较高。因此与传统炭黑填充体系不同, 自制的纳米复合材料中, 分散度越高, 未来的网构化程度反而越高。

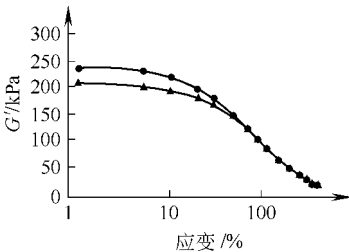


图 7-16 G' 与应变在 80°C 、 1Hz 下的关系

●—带界面改性剂;
▲—不带界面改性剂(20份填料)

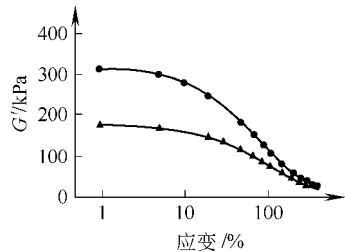


图 7-17 G' 与应变在 80°C 、 1Hz 下的关系

●—用工艺 A 制备;
▲—用工艺 B 制备(20份填料)

(2) 纳米橡胶的相态结构

表 7-15 为纳米橡胶中黏土的晶层间距的数据。根据这些数据可以看出用乳液法制备的纳米橡胶中黏土的晶层间距从 0.98nm 扩大到 1.46nm，单链高分子可能嵌入到黏土层间；而溶液法制备的纳米橡胶中黏土的晶层间距从 1.90nm 增大到 4.1nm，可能有多层高分子嵌入到黏土层间。

表 7-15 纳米橡胶中黏晶层间距

材 料	黏土/橡胶(质量比)	晶层间距 d_{001} /nm
黏土	—	0.98
改性黏土	—	1.90
黏土在丁苯胶中(乳液法)	0.4	1.46
黏土在丁苯胶中(溶液法)	0.2	4.16

从橡胶的电子显微镜照片中可以看出，在橡胶基体中有一些“黑线”和“黑线束”，这分别为黏土晶层与黏土晶层聚集体。黏土晶层厚度约为 1nm，长度在 100~1000nm 之间，聚集体为几个黏土晶层，而在这些聚集体之间和晶层之间为高分子。在乳液法中，黏土晶层分散于水中，胶乳加到水中，胶乳粒子与黏土晶层及聚集体均匀混合。加入盐酸后，胶乳粒子与黏土晶层发生共凝，同时黏土晶层间的阳离子被氢离子取代。而在溶液法中，橡胶大分子与黏土晶层之间的有机长链阳离子具有亲和性而嵌入黏土晶层之间，同时溶剂化作用使黏土晶层在甲苯中实现膨润，晶层均匀分散于甲苯中，脱除甲苯后，黏土晶层均匀分散在橡胶基体中。对比黏土、对比改性黏土、陶土、半补强炭黑 (SRF)、高耐磨炭黑 (HAF)、白炭黑 (Silica) 等是通过直接混炼的方式填入 SBR 的。其中，直接混炼黏土和直接混炼改性黏土，最终在橡胶中是以微米级的颗粒形式存在的，混炼时的机械剪切力无法使黏土晶层分开。

(3) 纳米橡胶的力学性能 纳米橡胶中的黏土和高耐磨炭黑一样是一种良好的补强剂。其关键在于黏土在橡胶基体中达到纳米级分散，黏土以晶层或多个晶层的形式分散于橡胶基体中，黏土晶层与橡胶之间具有很大的界面作用，基本解决了二者之间的界面黏合

问题。纳米橡胶的某些性能甚至超过了用高耐磨炭黑补强的橡胶材料。

从纳米橡胶的硬度、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度与伸长率来看，力学性能基本接近高耐磨炭黑填充橡胶的性能。纳米橡胶的硬度和撕裂强度在各种黏土填充量下，均是最高的：在填充量小于等于 20 份时，纳米橡胶的强度远高于其他几种补强剂填充橡胶的强度。黏土以层状结构分散于橡胶基体中，降低气体在橡胶中的扩散，可能会提高纳米橡胶的抗老化性能。混炼加工过程表明，纳米橡胶具有良好的加工性能，表现在包辊性能好，胶料塑性高，吃入配合剂速度快，混炼时间短，无粉尘飞扬，停放时胶料挺性好等优点。并且具有较低的价格，广泛的应用前景。同时，这种纳米橡胶具有回弹性能不够理想的缺点，这可能与黏土晶层在橡胶基体中的纳米分散结构以及界面特性有关。

7.2.2.2 纳米累托石/丁苯橡胶

在 500g 质量分数为 0.70（或 0.95）的累托石（或蒙脱石）中加入 10L 蒸馏水，剧烈搅拌 5h，沉降 24h 以上，得到稳定的悬浮液。测定固形物质量分数后，量取配置量，放入搅拌釜中，加入改性剂，搅拌 5min，再加入胶乳搅拌 10h 后，絮凝，洗涤，80℃ 下干燥。

SBR 在开炼机上加入配合剂，混炼 10min，停放 2h 后于 150℃ 下硫化，硫化时间为硫化仪确定的 t_{90} 。

(1) 累托石纯度对橡胶性能的影响 累托石的原生矿与硫铁矿伴生，其累托石质量分数约 0.70，用这种状态下的累托石配制成质量分数为 0.05 的悬浮液，沉降后悬浮液的固形物质量分数约为 0.044，由其制得的硫化胶性能见表 7-16。由表 7-16 可以看出，累托石用量从 20 份增大到 40 份时，胶料的拉伸强度仅从 9.6MPa 提高到 11.5MPa。这是由于硫铁矿的存在影响了悬浮液的沉降效果，沉降 24h 后，在悬浮液中还可以明显看到粗糙的银色杂质粒子，使累托石不能充分水化和细化。为了分离粗糙的金属粒子，将固形物质量分数约 0.044 的悬浮液稀释，继续沉降，除去下层的沉降物，上层稳定悬浮液的固形物质量分数为 0.011，由其制得的硫化胶性

能见表 7-17。由表 7-16 和表 7-17 可以看出，填料用量相同的情况下，加入细化后累托石的橡胶整体性能有所提高。说明纯度较高的累托石充分细化，不仅可有效增大单元数目，而且更小的粒子提供了可观的比表面积，增大了与聚合物的界面作用力。采用湖北名流累托石科技股份有限公司提供的质量分数 0.95 的累托石制备的纳米累托石/SBR 与纳米蒙脱石/SBR 性能比较见表 7-18。由表 7-18 可以看出，两者的补强水平相当，纳米累托石橡胶的撕裂强度普遍高于纳米蒙脱石橡胶。

表 7-16 悬浮液中固形物质量分数为 0.044 的纳米累托石/SBR 的物理性能

项 目	累托石用量/份			
	10	20	30	40
300%定伸应力/MPa	3.3	5.1	5.4	6.3
拉伸强度/MPa	4.6	9.6	9.8	11.5
扯断伸长率/%	428	472	492	548
扯断永久变形/%	8	20	32	44
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	23.0	33.5	31.0	32.4
硬度(邵尔 A)	52	58	62	66

表 7-17 悬浮液中固形物质量分数为 0.011 的纳米累托石/SBR 的物理性能

项 目	累托石用量/份			
	5	10	20	30
300%定伸应力/MPa	2.69	3.3	—	8.8
拉伸强度/MPa	3.56	5.3	—	14.6
扯断伸长率/%	416	412	—	552
扯断永久变形/%	4	8	—	40
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	14.1	20.1	31.4	47.3
硬度(邵尔 A)	50	50	58	70

(2) 纳米累托石/SBR 的气密性 与炭黑、碳酸钙以及微米级蒙脱石相比，纳米分散的蒙脱石由于形状系数较大，可以有效地阻止气体小分子在聚合物中的扩散。累托石也具有类似的性质。图 7-18 所示为纳米累托石/SBR 的气体透过量随时间的变化曲线。气

表 7-18 累托石/SBR 与纳米蒙脱石/SBR 的性能对比 (累托石质量分数为 0.95)

项 目	填 料 用 量/份									
	5		10		20		30		40	
	累托石	蒙脱石	累托石	蒙脱石	累托石	蒙脱石	累托石	蒙脱石	累托石	蒙脱石
300%定伸应力/MPa	3.3	3.2	4.3	4.2	8.6	8.4	11.4	10.1	13.5	13.7
拉伸强度/MPa	4.9	8.7	8.3	11.8	12.7	14.8	13.6	15.7	16.4	17.0
扯断伸长率/%	440	752	524	572	456	520	380	544	400	502
扯断永久变形/%	8	16	16	20	28	16	36	40	—	36
撕裂强度/kN·m ⁻¹	25.8	24.7	33.7	39	51.6	44.3	58.9	41.3	—	45
硬度(邵尔 A)	54	52	60	58	68	64	76	68	80	74

体分子在聚合物中的扩散一般分两个阶段,即非稳定扩散和稳定扩散,分别对应图 7-18 中曲线的起始和平坦部分。在非稳定扩散区,气体的扩散行为主要受扩散系数 D 的影响, D 越小,气体浓度在聚合物中达到稳定所需的时间越长,曲线的起始部分就越长。而稳定扩散阶段主要受透气率 P 和样品厚度的影响, P 越小,平坦区对应的数值越小。将图 7-18 中的试验数据利用 Fick 第二定律回归可以计算出 D 。 P 由稳定扩散阶段气体透过量与时间的线性关系计算。

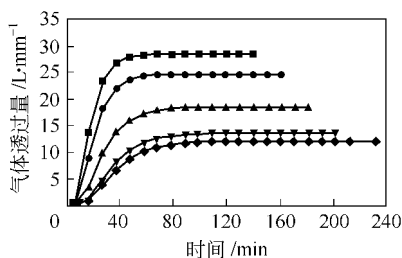


图 7-18 不同累托石用量下纳米累托石/SBR 橡胶的气密性
 ■—5 份; ●—10 份; ▲—20 份;
 ▼—30 份; ◆—40 份

图 7-19 所示为累托石和蒙脱石用量对橡胶气密性的影响。从图 7-19 可以看出,随着填料用量的增大,两种橡胶的 P 和 D 均减小。黏土体积分数约为 0.12 时,纳米黏土/SBR 橡胶的气密性比未填充 SBR 提高 60%,而炭黑 N330 用量达 20 份仅可使气密性提高 40%左右。这主要归因于加入纳米化的片层结构黏土引起的几种效应:橡胶的体积分数减小;对橡胶分子链的吸附和限制作用增

强；有效阻隔单元数目增加，气体分子在聚合物中扩散路径加长。与纳米蒙脱石/SBR 相比，纳米累托石/SBR 的 P 和 D 较小，在填料体积分数小于 0.05 时两者相差不大。

图 7-19 (c) 中，理论曲线由 $S_0(1-\phi)$ 计算得出， S_0 为未填充 SBR 的溶解度， $(1-\phi)$ 为复合材料中橡胶相的体积分数。散点为两种橡胶的试验数据。由图 7-19 (c) 可以看出，累托石/SBR 的 S 与蒙脱石/SBR 相差很小，二者均低于理论值，特别是填料用量较大情况下， S 更小。气体在填充聚合物中的溶解存在两种情况：对于孔状填料或填料与基体界面结合较弱的情况，体系中会有一些空洞，导致气体被捕捉，使气体在填充聚合物中的溶解度比在未填充聚合物中大，而研究的材料中，黏土的粒径很小（一维方向上小于 100nm），不存在松散的大聚集体，填料之间没有疏松结构；纳米化的黏土具有大的比表面积，对橡胶分子链的吸附强，限制了分子链段活动能力（可以减小 D ），使靠近黏土表面的橡胶链

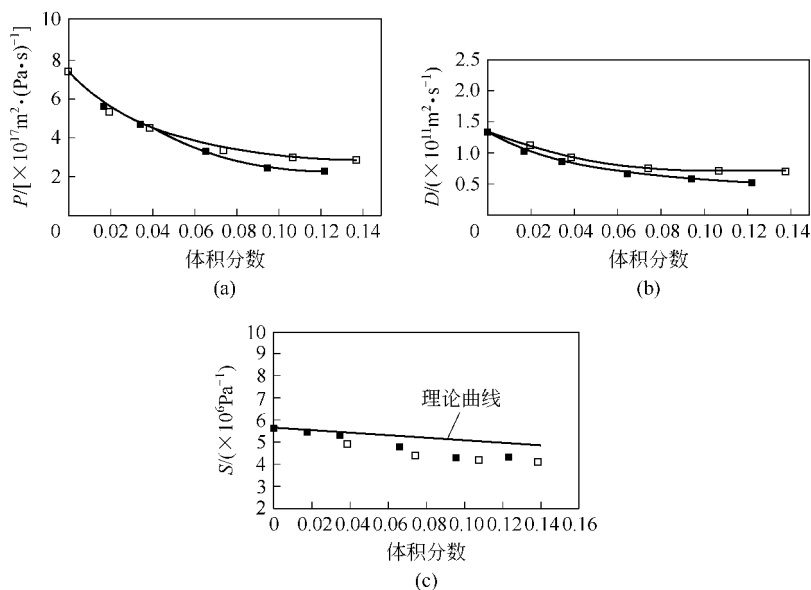


图 7-19 填料用量对橡胶气密性的影响

■—累托石； □—蒙脱石

段较其他部分致密，从而减小了对气体分子的溶解。因此，填料体积分数较小（0.04 以下）时，吸附作用不大，试验数据与理论计算基本一致；用量越大，吸附作用越强，偏离程度越大。

7.2.2.3 纳米碳酸钙/丁苯橡胶

以 S-SBR 100 份，纳米 CaCO_3 适量，加入 1.0 份的硬脂酸，3.0 份的氧化锌，促进剂 CZ 和少量硫黄经混炼硫化制成纳米 SBR，测试其性能特性。

(1) 纳米 CaCO_3 对 S-SBR 胶料混炼加工性能的影响 由于所用 S-SBR 不含油、分子量分布窄，故其胶料混炼时不易过炼，填充大量的无机填料和添加一定量的油也不会引起物理性能明显下降。纳米 CaCO_3 加入 S-SBR 胶料中时，由于其粒子在胶料中有流动性和表面活性剂有塑化作用，容易引起胶料塑性值增大和黏度下降，因此加入纳米 CaCO_3 的 S-SBR 胶料混炼效果好。但应该指出的是，纳米 CaCO_3 的用量不同，混炼效果不一样。具体地说，当纳米 CaCO_3 用量小于 75 份，即胶料含胶率较大时，胶料的塑性值在一定范围内增大有利于填料的混入和分散，胶料具有吃粉速度快，不粘辊，表面润泽、光滑和操作容易的特点。当纳米 CaCO_3 的用量大于 75 份时，既意味着无机刚性碳酸钙粒子质量分数的增大，也意味着表面活性剂对胶料塑化作用的增强。前者使混炼胶变硬，后者使混炼胶变软。在填料用量较大时，混炼初期胶料的塑化速度低于填料的分散速度，胶料就会出现吃粉速度慢、分散困难和表面干涩等问题。这种情况下，一旦塑化效果跟不上来，胶料的强度和黏度就会变得很低，出现粘辊现象。这种现象在纳米 CaCO_3 用量大于 100 份时更为显著。纳米 CaCO_3 在 S-SBR 胶料混炼过程中表现出的变软或变硬现象体现了它作为刚性填料和活化填料的特点。

对用碳酸钙作补强填料的胶料出现粘辊现象的另一种解释是，碳酸钙中含有一定量的金属化合物（如氧化镁和氧化锌），它们被极性的表面活性剂处理包覆后，对金属辊筒产生亲和性，使紧贴辊筒表面的一层极薄的黏附层成为胶料与金属表面接触的介质，由此产生的黏附力甚至大于 S-SBR 胶料的自黏力，从而导致粘辊现象

出现。

虽然纳米 CaCO_3 中氧化镁的质量分数仅为 0.0085，但在纳米 CaCO_3 用量较大的情况下，完全有可能由其中的氧化镁引起粘辊现象。

由此可见，纳米 CaCO_3 填充的 S-SBR 胶料混炼工艺很有讲究。在纳米 CaCO_3 用量较大时，改善其分散性和克服胶料粘辊现象的方法有两个。一个是纳米 CaCO_3 与炭黑并用，如在胶料已填充 50 份 HAF 的前提下，再加入高达 120 份的纳米 CaCO_3 也不会出现粘辊现象。这与炭黑能阻止胶料黏度过度降低，并能较大幅度提高混炼胶强度有关。也可能是炭黑的加入消除或削弱了粘辊界面层作用的原因。另一个是加入少量的第三种分散介质，如固体或液体润滑剂，使胶料与辊筒表面之间产生润滑而克服粘辊，在这方面，白油、劲力特活分散剂等都有较明显的效果。

可以说，只要配方和工艺合理，S-SBR 胶料中加入纳米 CaCO_3 是完全可行的。

(2) 纳米 CaCO_3 对 S-SBR 胶料物理性能的影响 纳米 CaCO_3 对 S-SBR 胶料物理性能的影响见表 7-19。从表 7-19 可以看出：
①未加填充补强剂的 S-SBR 胶料拉伸强度只有 1.51MPa，撕裂强度只有 $6.71\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，扯断伸长率很低，这表明非补强的 S-SBR 胶料没有实际使用价值。
②加入纳米 CaCO_3 的 S-SBR 胶料各项性能获得明显的改善，且随着纳米 CaCO_3 用量的增大，各项性能显著提高。纳米 CaCO_3 用量为 50 份、75 份和 100 份时，胶料的拉伸强度比未加纳米 CaCO_3 的胶料分别提高 1 倍、2 倍和 3 倍，撕裂强度提高 1~2 倍，这体现了纳米 CaCO_3 补强效果明显和填充量大的特点。
③随着纳米 CaCO_3 用量的增大，胶料的硬度逐渐升高，这说明纳米碳酸钙具有普通无机填料特性的特征。同时，在 0~100 份用量范围内，纳米 CaCO_3 用量每增大 25 份，胶料的邵尔 A 硬度分别升高 5、4、3 和 2，即纳米 CaCO_3 用量等幅增大时，胶料的硬度不像普通碳酸钙胶料的硬度那样等幅上升，而是升幅越来越小，这体现了经活化处理的纳米碳酸钙具有有别于普通无机填料特性的一面，也与前面提到的纳米 CaCO_3 用量增大会使混炼胶出现

表 7-19 纳米 CaCO₃ 对 S-SBR 胶料物理性能的影响

项 目	纳米 CaCO ₃ 用量/份					HAF 用量/份
	0	25	50	75	100	50
t_{90} (140℃)/min	74	56	20	12	12	27
拉伸强度/MPa	1.51	1.75	3.05	4.84	5.68	20.67
300%定伸应力/MPa	—	—	2.22	2.24	2.28	14.46
扯断伸长率/%	251	256	387	545	632	389
撕裂强度/kN·m ⁻¹	6.71	11.85	18.26	20.90	21.35	35.73
硬度(邵尔 A)	45	50	54	57	59	70

“变软”或“变硬”的现象相一致。④随着纳米 CaCO₃ 用量增大,胶料的 t_{90} 明显缩短,这对硫化速度本来较慢的 S-SBR 胶料是非常有益的。⑤虽然用纳米 CaCO₃ 作补强填料的 S-SBR 胶料具有填充量大、硬度低、硫化速度快和补强效果明显等特点,但是与用 HAF 作补强填料的 S-SBR 胶料相比,其各项性能还较差,还不能全面满足实际使用要求。

单用 HAF 作补强填料的 S-SBR 胶料的优点是强度高、硫化速度较快,缺点是扯断伸长率较低、硬度较高;单用纳米 CaCO₃ 作补强填料的 S-SBR 胶料的优点是填充量大,缺点是强度偏低,且纳米 CaCO₃ 的用量增大,胶料的硬度增长缓慢。由此可以看出,纳米 CaCO₃ 与 HAF 并用作补强填料,有望进一步提高 S-SBR 胶料的性能。

(3) 纳米 CaCO₃/HAF 并用对 S-SBR 胶料物理性能的影响 纳米 CaCO₃ HAF 并用对 S-SBR 胶料物理性能的影响见表 7-20。从表 7-20 可以看出,纳米 CaCO₃/HAF 并用的 S-SBR 胶料拉伸强度普遍优于单用纳米 CaCO₃ 的胶料;扯断伸长率普遍高于单用 HAF 的胶料;硬度的变化规律与单用纳米 CaCO₃ 的胶料一致,即随着填料总用量的增大,胶料的硬度升高,且升高幅度逐渐减小,并同样具有高填充低硬度的特点,如单用 50 份 HAF 的胶料邵尔 A 硬度为 70,而 100 份纳米 CaCO₃ 与 50 份 HAF 并用的胶料邵尔 A 硬度仅为 72。

表 7-20 纳米 CaCO₃/HAF 并用对 S-SBR 胶料物理性能的影响

项 目	纳米 CaCO ₃ /HAF					
	0/50	25/50	50/50	75/50	100/50	0/50
t_{90} (140℃)/min	27	15	13	10	10	20
拉伸强度/MPa	20.67	17.94	15.36	13.98	12.70	3.05
300%定伸应力/MPa	14.46	9.33	8.09	7.52	7.80	2.22
扯断伸长率/%	389	478	472	475	430	387
撕裂强度/kN·m ⁻¹	35.73	34.60	35.00	33.60	30.30	18.26
硬度(邵尔 A)	70	63	67	71	72	54

对照表 7-19 和表 7-20 还可以看出, 单用 25 份纳米 CaCO₃ 的胶料, 拉伸强度和撕裂强度仅为 1.75MPa 和 11.85kN/m, 并用 50 份 HAF 后, 即纳米 CaCO₃/HAF 的用量比为 25/50 时, 胶料的拉伸强度和撕裂强度提高至 17.94MPa 和 34.60kN/m, 分别比前者提高了 9 和 2 倍; 单用 100 份纳米 CaCO₃ 的胶料, 拉伸强度和撕裂强度仅为 5.68MPa 和 21.35kN/m; 并用 50 份 HAF 后, 即纳米 CaCO₃/HAF 的用量比为 100/50 时, 胶料的拉伸强度和撕裂强度则提高至 12.70MPa 和 30.30kN/m, 虽然提高的幅度不如 25 份纳米 CaCO₃ 与 50 份 HAF 并用的胶料大, 但还是分别提高了 1 和 0.5 倍。

另外, 纳米 CaCO₃ HAF 并用的胶料拉伸强度和撕裂强度不像单用纳米 CaCO₃ 的胶料, 随着纳米 CaCO₃ 用量的增大而升高, 而是略有降低。对于此现象, 并不能得出纳米 CaCO₃/HAF 的并用效果会随纳米 CaCO₃ 用量的增大而普遍变差的结论。这是因为本试验所用的配方仅是针对一种生胶 (S-SBR) 和一种炭黑 (HAF) 而制定的, 对其他生胶和炭黑并不一定合适。

从胶料的硫化特性来看, 纳米 CaCO₃/HAF 并用对加快 S-SBR 胶料的硫化速度, 提高硫化效率极为有利, 例如, 单用 50 份纳米 CaCO₃ 和 50 份 HAF 的胶料, t_{90} 分别为 20min 和 27min, 而纳米 CaCO₃/HAF (并用比为 50/50) 并用的胶料, t_{90} 为 13min。

一般来说, 炭黑在 SBR 中的最佳用量为 40~60 份, 因此采用

的 HAF 的基准用量为 50 份是合理的。相信只要胶料的配方设计和加工工艺合理，纳米 CaCO_3 /HAF 并用的 S-SBR 胶料完全能够在轮胎、胶鞋、胶带、胶板和胶布等制品中应用。

(4) 纳米 CaCO_3 /HAF 并用对 S-SBR/BR 和 S-SBR/NR 并用胶物理性能的影响

① S-SBR/NR 并用胶。纳米 CaCO_3 /HAF 并用对 S-SBR/NR 并用胶性能的影响见表 7-21。从表 7-21 可以看出，与 S-SBR 胶料相比，S-SBR/NR 并用胶的硫化速度明显加快，定伸应力和硬度提高；且随着 NR 并用量的增大，S-SBR/NR 并用胶的拉伸强度和撕裂度变化不大，这与预期估计的随着 NR 并用量的增大，胶料的拉伸强度和撕裂强度应有明显提高不吻合。其原因可能与对比试验所用的基本配方是 SBR 胶料配方而不是 NR 胶料配方有关。

表 7-21 纳米 CaCO_3 /HAF 并用对 S-SBR/NR 并用胶物理性能的影响

项 目	S-SBR/NR 并用比			
	0/100	70/30	50/50	30/70
t_{90} (140℃)/min	13	8	8	8
拉伸强度/MPa	15.36	15.20	15.30	16.10
300%定伸应力/MPa	8.09	11.0	11.9	13.9
扯断伸长率/%	472	386	370	345
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	35.00	32.03	35.95	34.86
硬度(邵尔 A)	67	70	72	74

注：纳米 CaCO_3 /HAF 的并用比为 50/50。

② S-SBR/BR 并用胶。纳米 CaCO_3 /HAF 并用对 S-SBR/BR 并用胶物理性能的影响见表 7-22。从表 7-22 可以看出：
 a. S-SBR/BR 并用比相同时，随着纳米 CaCO_3 /HAF 并用体系中纳米 CaCO_3 用量增大，胶料的 t_{90} 缩短，硬度升高；拉伸强度和撕裂强度降低；
 b. 纳米 CaCO_3 /HAF 并用比相同时，随着 BR 并用量增大，拉伸强度和撕裂强度略有降低，而硬度和 t_{90} 变化很小。另外，对照表 7-21 和表 7-22 可以看出，在条件相同时，纳米 CaCO_3 /HAF 并用填充的 S-SBR/NR 并用胶硫化速度较快，综合物理性能稍优于 S-SBR/BR 并用胶。

表 7-22 纳米 CaCO_3 /HAF 并用对 S-SBR/BR 并用胶物理性能的影响

项 目	纳米 CaCO_3 /HAF 并用比								
	25/50			50/50			75/50		
	0/ 100 ^①	80/ 20 ^②	70/ 30 ^③	0/ 100 ^①	80/ 20 ^②	70/ 30 ^③	0/ 100 ^①	80/ 20 ^②	70/ 30 ^③
t_{90} (140℃)/min	15	14	13	13	12	12	10	10	10
拉伸强度/MPa	17.94	16.74	15.40	15.36	14.53	14.34	13.98	12.87	12.10
300%定伸应力/MPa	9.33	7.70	8.46	8.09	6.67	7.62	7.52	6.73	6.52
扯断伸长率/%	478	505	453	472	526	469	475	487	477
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	34.60	33.50	33.80	35.00	33.00	31.00	33.60	31.60	32.40
硬度(邵尔 A)	63	62	63	67	64	66	70	67	70

① SBR/BR 并用比。

7.2.3 纳米有机蒙脱土改性三元乙丙橡胶

采用纳米有机蒙脱土改性三元乙丙橡胶 (EPDM)，并加入适量的插层剂 (二甲基苄基十八基氯化铵)，氧化锌和接枝剂等相关助剂，经混炼、硫化制成纳米 EPDM，然后再分别制样，测试其性能。

(1) 熔融共混条件对性能的影响 共混温度为 25℃、90℃、130℃。转子转速为 34r/min、68r/min、136r/min 的交叉工艺条件对 EPDM/OMMT 的拉伸强度、扯断伸长率、100%定伸应力和

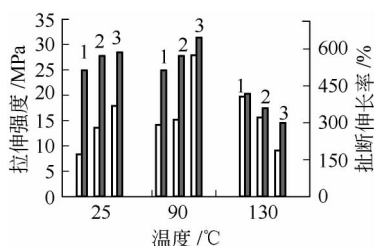


图 7-20 温度和转子速度对拉伸强度和扯断伸长率的影响

□—拉伸强度；■—扯断伸长率
1—34r/min；2—68r/min；
3—136r/min

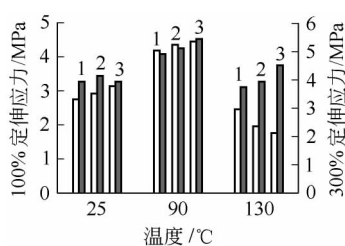


图 7-21 温度和转子速度对 100%和 300%定伸应力的影响

□—100%定伸应力；■—300%定伸应力
1—34r/min；2—68r/min；
3—136r/min

300%定伸应力、撕裂强度及邵尔 A 硬度的影响见图 7-20、图 7-21 和图 7-22。

可以看出：

① 常温（25℃）时，转子的转速对有机黏土的分散起主要作用，随着转速的增大，有机黏土的分散起主要作用，随着转速的增大，有机黏土均匀地分散聚合物基体中，基体的拉伸强度和扯断伸长率逐渐上升，而转速对 100%定伸应力和 300%定伸应力、邵尔 A 型硬度及撕裂强度的影响不明显。

② 中等温度（90℃）时，随着转速的增大，拉伸强度和扯断伸长率明显提高，定伸应力、邵尔 A 型硬度及撕裂强度变化不大，在转速 136r/min 时，各性能达最优值。

③ 温度较高（130℃）时，拉伸强度和扯断伸长率随着转速的增加呈下降的趋势，随着转子转速的升高，100%定伸应力逐渐上升而 300%定伸应力逐渐下降，但转速对高温下的邵尔 A 型硬度影响不大。

由此看来，工艺条件对 EPDM/OMMT 性能的影响比较显著。因此，确定混炼温度 90℃和转子转速 136r/min 为最佳工艺条件。

(2) EPDM-g-MAH 用量对纳米 OMMT/EPDM 纳米橡胶性能的影响 相容剂 EPDM-g-MAH 用量对纳米 OMMT/EPDM 纳米橡胶物理性能的影响如图 7-23 所示。从图 7-23 可以看出，随着 EPDM-g-MAH 用量增大，纳米橡胶的拉伸强度、定伸应力、撕裂强度和硬度先增大后减小；EPDM-g-MAH 用量为 8 份时，各项性能达到最大值。这是因为少量相容剂 EPDM-g-MAH 与 OMMT 相互作用时，马来酸酐中的羧羟基与 OMMT 中的氧形成氢键，使 OMMT 片层间的相互作用减弱，片层间距增大，从而有利于 EPDM 分子链进入 OMMT 片层间，使胶料形成剥离型纳米橡胶。

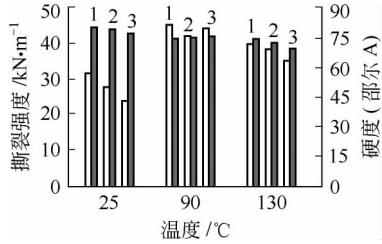


图 7-22 温度和转子速度对撕裂强度和邵尔 A 硬度的影响
 □—撕裂强度；■—邵尔 A 硬度
 1—34r/min；2—68r/min；
 3—136r/min

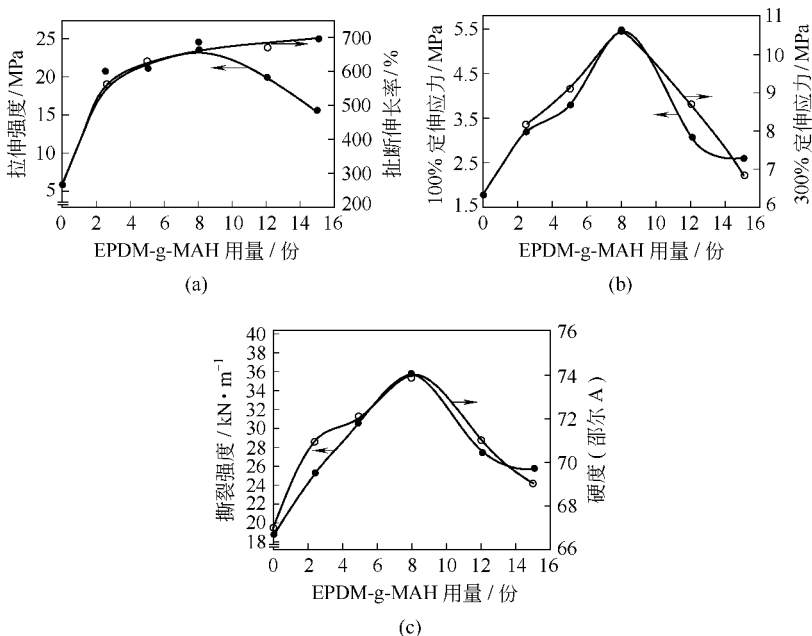


图 7-23 EPDM-g-MAH 用量对纳米 OMMT/EPDM 纳米橡胶性能的影响

(试验配方: 除 EPDM-g-MAH 外, 其余同纳米 OMMT/EPDM 纳米橡胶配方)

但 EPDM-g-MAH 用量过大, 即低分子量接枝物过多, 会抵消纳米分散相片层的补强作用, 对纳米橡胶性能造成负面的影响。

(3) 纳米蒙脱土改性橡胶的物理性能 蒙脱土/EPDM 纳米橡胶的物理性能见表 7-23。从表 7-23 可以看出, 纳米 OMMT/EPDM 的拉伸强度比 EPDM 胶料提高约 4 倍, 扯断伸长率提高约 2 倍, 100% 和 300% 定伸应力也明显提高, 即 OMMT 的补强作用显著; 而 Na-MMT/EPDM 纳米橡胶的各项性能与 EPDM 胶料相差不多, 即 Na-MMT 的补强作用不明显。这说明纳米橡胶的物理性能与蒙脱土的分散结构密切相关。在纳米 MMT/OMMT/EPDM 纳米橡胶中, OMMT 以纳米级尺寸的单层或多层结构分散在 EPDM 基体中, EPDM 相与 OMMT 相的界面作用力大, OMMT 的补强性好。

表 7-23 纳米蒙脱土/EPDM 纳米橡胶的物理性能

性能	纳米橡胶 I ^①	纳米橡胶 II ^②	EPDM 胶料
拉伸强度/MPa	24.6	6.2	5.75
扯断伸长率/%	664	338	275
100%定伸应力/MPa	5.4	3.4	1.8
300%定伸应力/MPa	10.6	5.7	—
撕裂强度/kN·m ⁻¹	35.8	27.5	18.2
硬度(邵尔 A)	74	71	67

① 纳米 OMMT/EPDM 纳米橡胶。

② EPDM/Na-MMT 纳米橡胶。

7.2.4 原位插层纳米蒙脱土/聚丁二烯橡胶

采用有机纳米蒙脱土改性聚丁二烯橡胶 (PB), 并加入相关助剂, 经混炼硫化制成纳米聚丁二烯橡胶。

纳米 OMMT/PB 的玻璃化转变温度 T_g 明显高于 PB 的 T_g , 提高近 10°C , 储能模量也明显增加, 而 $\tan\delta$ 减小。由于蒙脱土的层间距离为纳米尺度, 聚合物插入其间, 与蒙脱土形成良好的界面黏结, 产生类似交联点的作用, 因而起到明显的增强效果, 使材料的储能模量增加。 $\tan\delta$ 减小也是由于聚丁二烯分子与蒙脱土之间的强相互作用, 界面滑脱和弛豫减少, 导致滞后减小。纳米 OMMT/PB 纳米橡胶的热失重中心温度明显高于 PB, 上升了约 16°C 。热失重中心温度是失重最快时的温度, 是材料耐热性的综合体现。由于实现了丁二烯插层聚合, 使得 PB 与蒙脱土之间产生强的相互作用, 因而得到的纳米橡胶能够将蒙脱土本身具有的热稳定性充分地体现出来。

7.3 纳米特种合成橡胶

7.3.1 纳米氯化聚乙烯橡胶

氯化聚乙烯 (CPE) 是由聚乙烯与氯气进行取代反应, 经化学改性而制得的一种新型材料。它具有较优良性能, 既可单独使用, 也可与塑料, 橡胶共混; 既是 PVC 等的优良改性剂, 又是综合性

能良好的特种合成橡胶，因而用途广泛。为了使 CPE 具有更好的力学性能，并使其功能化，进一步拓宽它的应用领域，可将其与经表面处理的纳米级 SiO_2 用机械共混方法对 CPE 进行改性。制备具有良好力学性能的纳米 SiO_2 /CPE 共混材料。改性的目的是使无机纳米粒子在 CPE 中混合得更加均匀，赋予改性 CPE 良好的力学性能；而对无机纳米粒子进行适当的表面处理，使其对 CPE 具有更好的相容性。

(1) 不同表面处理的纳米 SiO_2 对 CPE 改性效果的比较 采用了四种 SiO_2 ，分别是： SiO_2 -P，简称 U； SiO_2 -P1，简称 W； SiO_2 -P2，简称 O； SiO_2 -P3，简称 Al。表 7-24 列出了 CPE 经这四种纳米 SiO_2 改性后的力学性能，样品中的代号 1、2、3、4、5 分别代表 100g CPE 中添加了 2、4、6、8、10g 纳米 SiO_2 。

表 7-24 用不同表面处理方法制备纳米 SiO_2 /CPE 的性能

试 样	拉伸强度 /MPa	硬度 (邵尔 A)	300%定伸 应力/MPa	永久保留率 /%	扯断伸长率 /%
Pure CPE	8.7	63	1.26	100	860
U-1	12.82	64	1.32	68	820
U-2	12.38	65	1.38	68	840
U-3	12.00	66	1.54	60	860
U-4	12.42	68	1.55	56	860
U-5	9.29	69	1.82	52	860
W-1	11.29	64	1.10	88	870
W-2	11.37	65	1.25	102	870
W-3	12.33	67	1.39	100	870
W-4	12.46	67	1.39	92	880
W-5	13.52	69	1.84	88	923
O-1	11.44	64	1.31	84	920
O-2	11.56	65	1.31	80	940
O-3	12.93	66	1.55	72	940
O-4	12.96	67	1.62	72	960
O-5	13.64	69	1.68	68	960
Al-1	11.72	64	1.04	80	940
Al-2	12.56	66	1.26	76	980
Al-3	15.00	66	1.29	76	980
Al-4	14.80	67	1.37	72	1020
Al-5	12.46	68	1.58	70	1020

SiO₂ 用量的变化将直接影响改性 CPE 的力学性能（如拉伸强度、硬度、断裂伸长率和永久变形等）。图 7-24 为 CPE 中 SiO₂ 含量对其拉伸强度的影响。当加入 SiO₂ 时，改性 CPE 的拉伸强度均大于纯 CPE；对于未处理的 SiO₂ 和醇处理的 SiO₂，拉伸强度在 6MPa 时达到最大值，随后便出现下降趋势。这是因为一方面随着纳米 SiO₂ 用量的增大，进一步增大纳米粒子的流动分散，引起“稀释”作用；另一方面随着纳米 SiO₂ 用量的增大，表面活性剂的浸润使增塑剂作用更加显著。由于以上原因，削弱了 CPE 分子间的作用力，导致拉伸强度出现下降趋势，呈现填充量越大，拉伸强度受损程度越大的现象。在图 7-24 中还观察到由于 SiO₂ 表面处理方法的不同，改性 CPE 的拉伸强度是有差异的。其中 SiO₂-P 改性的 CPE 的拉伸强度最小，最高也只有 11.82MPa。SiO₂-P1 改性的 CPE 的拉伸强度较小，SiO₂-P2 改性的稍大，而 SiO₂-P3 改性的最大，当其份数为 6 时最大可达 15MPa，再增加 SiO₂ 含量，拉伸强度便会呈下降趋势。可见，对纳米粒子表面的处理是非常重要的。经 SiO₂-P3 改性的 CPE 胶料中 CPE 与 SiO₂ 的混合比较均匀，分散性较好。说明表面用硅烷偶联剂（醇分散）处理过的 SiO₂ 对于它在 CPE 中的分散的确起到了一定作用。

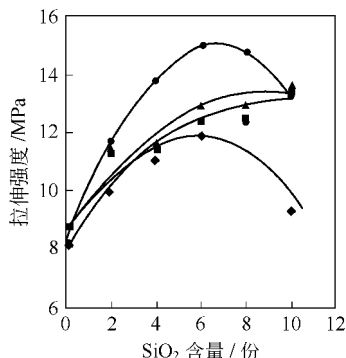


图 7-24 拉伸强度与 SiO₂ 含量的关系

- ◆—未处理； ●—用乙醇分散的；
- 由水分散的； ▲—用油分散的

(2) 加工工艺对改性 CPE 力学性能的影响 采用开炼和密炼两种工艺进行 CPE 和 SiO₂-P3 共混。表 7-25 列出了这两种共混工艺对改性 CPE 力学性能的影响，样品 X、Z 分别表示以开炼、密炼共混工艺的改性 CPE 体系，代号 1、2、3、4、5 分别代表 100g CPE 中依次添加 2g、4g、6g、8g、10g 纳米 SiO₂。

表 7-25 采用不同加工工艺制备的纳米 SiO₂/CPE 材料的性能

试 样	拉伸强度 /MPa	硬度 (邵尔 A)	300%定伸应力/MPa	永久性保留率 /%	扯断伸长率 /%
Pure CPE	8.17	63	1.26	100	860
X-1	11.72	64	1.04	80	940
X-2	12.56	66	1.26	76	980
X-3	12.06	66	1.29	76	980
X-4	12.80	67	1.37	72	1020
X-5	9.27	68	1.58	70	1020
Z-1	10.62	64	1.39	82	980
Z-2	12.87	65	1.48	76	1100
Z-3	15.11	66	1.63	74	1100
Z-4	14.30	67	1.66	70	1120
Z-5	14.23	68	1.66	68	1120

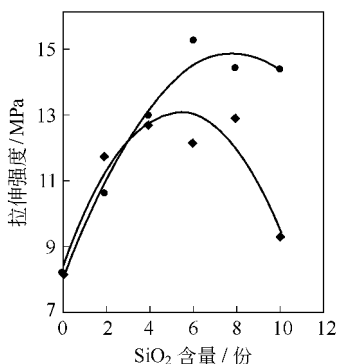


图 7-25 拉伸强度与 SiO₂ 含量的关系

◆—开炼研磨的；●—密炼研磨的

从表 7-25 可以看到无论开炼还是密炼，得到的改性 CPE 的硬度均随纳米 SiO₂ 用量的增大，呈上升趋势。在图 7-25 中可以看到两者的拉伸强度也表现出先上升后下降的趋势。开炼所得的改性 CPE 在 SiO₂ 份数为 6 时拉伸强度达最大值，此后便呈下降趋势。而密炼得到的改性的 CPE 的拉伸强度也在 SiO₂ 份数为 6 时达到最大值，随后出现平缓下降趋势。同时从图 7-25 中可以明显地看出，密炼得到的改性 CPE 的拉伸强度比开炼的大。这是因为：

①用密炼机共混能在较短的时间内给予物料以大量的剪切能；炼胶温度和时间均由机器定温定时控制；而且外界影响因素较小，在混合效果，劳动条件，防止物料氧化等方面都比较好，因而混炼效果也比较好。②从 SEM 照片可以看到密炼后的 SiO₂ 均匀地分散在 CPE 中，分散性比较好，而在开炼的共混体系中，SiO₂ 的分散性

不如密炼的好。

7.3.2 纳米硅橡胶

纳米硅橡胶是特种合成橡胶中最重要的品种之一，是侧基为有机基的硅氧烷的链状聚合物，可以相互交联成为橡胶状弹性体，具有优异的耐热性、耐寒性和电绝缘性能，广泛应用于电绝缘制品和密封制品等。硅橡胶最初使用天然二氧化硅作补强剂，物理性能不好，应用有限。20世纪50年代开始使用比表面积大的细粒子合成二氧化硅，物理性能得到较大提高，在性能要求不高的情况下也可以采用CaCO₃或沉淀法二氧化硅来增强。现在主要是用气相法二氧化硅（白炭黑）来增强，但这种二氧化硅价格较贵，而且因为它的粒径非常小（5~20nm），易聚集成团，不易均匀分散在生胶中，操作时也容易被吸入人体，对操作者身体健康影响很大，易造成“硅肺”。

7.3.2.1 纳米蒙脱土/硅橡胶

采用有机化钠基蒙脱土和合适的插层剂，以溶液和熔融插层法制备纳米硅橡胶。

溶液法和熔融法制备的蒙脱土/硅橡胶具有不同的微观结构，在性能上也有不同的表现。这两种复合材料及2#白炭黑填充硅橡胶的力学性能如图7-26和图7-27所示。从图7-26中曲线可以看出，随着蒙脱土用量的增加，溶液法蒙脱土/硅橡胶的拉伸强度迅速提高。蒙脱土用量为10份[4.2%（体积分数）]和20份[8.1%（体积分数）]时，拉伸强度分别已达到0.9MPa和1.5MPa，而市售的已混有2#白炭黑的硅橡胶（白炭黑的用量约为10份）的拉伸强度为1.1MPa，制备的2#气相法白炭黑用量为20份的硅橡胶的拉伸强度为1.5MPa。由此可见，溶液法蒙脱土/硅橡胶复合物具有与白炭黑填充的硅橡胶复合物相近的力学强度。图7-27中的扯断伸长率随填料用量变化曲线也说明溶液法蒙脱土/硅橡胶复合物与硅橡胶/2#白炭黑复合物的伸长率都在200%左右。因此可以认为溶液法蒙脱土/硅橡胶复合物的力学性能与2#气相法白炭黑补强硅橡胶相当。蒙脱土在复合物中的补强作用可能在于硅橡胶生胶的聚二甲基硅氧烷分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层中间并最终硫化

交联，使蒙脱土的硅酸盐片层与硅橡胶基体形成一个不可分割的整体，虽然蒙脱土的硅酸盐片层没有能够完全分散于基体中，但这些硅酸盐片层在硅橡胶基体受到外力时将会起到传递、转移、分担应力并阻碍银纹进一步发展的作用。熔融法蒙脱土/硅橡胶复合物的力学性能则较差，即使蒙脱土填充到 50 份（体积分数为 18%），复合物的拉伸强度也只有 0.74MPa，断裂伸长率只达到 150%，可用于对力学性能要求比较低的领域。

硅橡胶比其他有机橡胶具有高得多的耐热性，但由于硅橡胶中硅氧键极性高，其主链又是柔性的螺旋结构，在高于 300℃ 时，硅橡胶在残存催化剂和水的作用下易发生主链降解，产生可挥发的环状硅氧烷小分子。希望填料的加入能进一步提高硅橡胶的耐热性。硅橡胶及几种复合物的 TGA 曲线如图 7-28 所示，复合物中填料用量均为 20 份。没有添加填料的硫化胶在 381℃ 开始分解，而几种复合物热分解温度都明显高于硅橡胶。用熔融法制备的蒙脱土/硅橡胶复合物在 412℃ 开始分解；溶液法制备的复合物起始分解温度为 433℃，2# 白炭黑填充的复合物则为 440℃。复合物耐热性的进一步提高主要有以下几个方面的原因：首先，填料的加入使残存催化剂（有机锡）的浓度降低；其次，硅氧烷主链降解时的活性末端触碰到填料时会失去活性，不再引发主链剩余部分的降解；而且硅橡胶的分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层中间，这些大分子链可

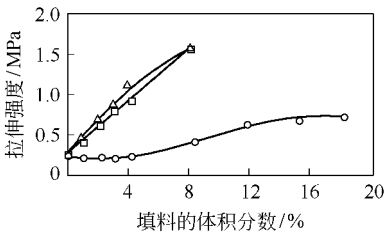


图 7-26 复合材料的拉伸强度与填料体积分数的关系

□—溶液法蒙脱土/硅橡胶；○—熔融法蒙脱土/硅橡胶；△—气相白炭黑/硅橡胶

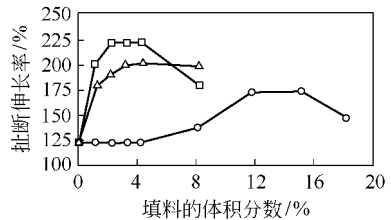


图 7-27 复合材料的扯断伸长率与填料体积分数的关系

□—溶液法蒙脱土/硅橡胶；○—熔融法蒙脱土/硅橡胶；△—气相白炭黑/硅橡胶

能直接与硅基盐片层相连，也可能与片层间阳离子相连，这种相连使很多的硅橡胶大分子链连接在一起而使复合物的交联点增加，较高的交联密度会抑制硅氧烷主链的解扣式降解。

硅橡胶具有良好的耐化学药品和耐溶剂性能。添加蒙脱土的复合物的甲苯吸收率随复合物中填料用量的变化曲线如图 7-29 所示，图中数据也说明蒙脱土在复合物中的分散程度对复合物的耐溶剂性有明显影响。纯的硅橡胶吸收甲苯的质量分数为 278%，当填料用量为 20 份时，熔融法制备的蒙脱土/硅橡胶复合物的甲苯吸收率为 260%，溶液法复合物为 185%，2# 白炭黑填充的复合物则为 148%。

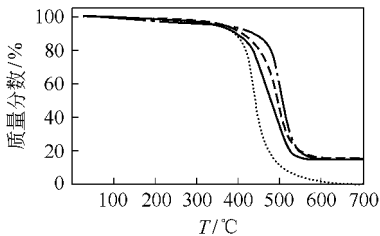


图 7-28 硅橡胶及用 20 份填料填充的复合物的 TGA 曲线

.....—无填料硅橡胶；——熔融法蒙脱土/硅橡胶；- - - -溶液法蒙脱土/硅橡胶；- · - · -气相法白炭黑/硅橡胶

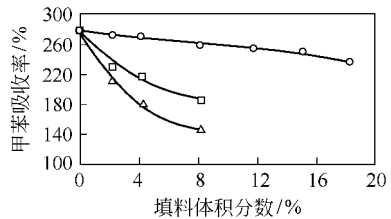


图 7-29 复合物的甲苯吸收率和填料浓度的关系

□—蒙脱土/溶液法硅橡胶；○—蒙脱土/熔融法硅橡胶；△—气相法白炭黑/硅橡胶

7.3.2.2 室温硫化纳米 SiO_x /硅橡胶

采用纳米 SiO_2 改性 RTV-2 硅橡胶，并加入相关助剂，经混炼、硫化制成纳米硅橡胶。

图 7-30 为纳米 SiO_x 含量对 RTV-2 胶拉伸强度的影响曲线。由图 7-30 可见，在纳米 SiO_x 质量分数为 4% 以前，材料的强度变化不大。当纳米 SiO_x 质量分数为 6% 时，材料拉伸强度迅速提高，为纯基体的 2.4 倍。当纳米 SiO_x 质量分数为 8% 时，材料的拉伸强度相对于纳米 SiO_x 质量分数为 6% 时略有上升，上升幅度不超

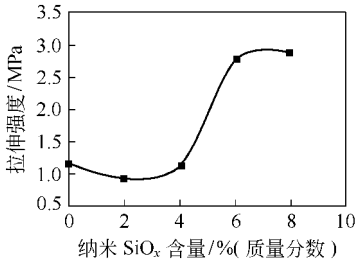


图 7-30 拉伸强度随纳米 SiO_x 含量变化曲线

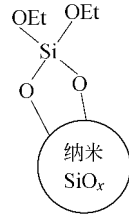


图 7-31 纳米 SiO_x 和硫化剂反应后形成的结构

过 4%。纳米 SiO_x 粒子对 RTV-2 胶拉伸强度产生影响的原因可能是：当胶液配制好之后，纳米 SiO_x 粒子对胶液中小分子的吸附作用和胶液的硫化反应同时进行，吸附有催化剂分子的纳米 SiO_x 粒子可以利用其本身的羟基和周围的硫化剂在催化剂的作用下发生脱醇反应，形成图 7-31 结构。该结构与硫化剂以 Si—O—Si 键的形式结合在一起，硫化剂上的剩余烷氧基还可通过脱醇反应与硅橡胶分子发生交联；同时，纳米 SiO_x 以其高的表面能和表面结合能可以强有力地吸附周围的硅橡胶分子。因此，图 7-31 所示结构在材料中是一种既能与硅橡胶分子形成强大化学键，又能形成强大物理吸附作用的增强成分。当胶液中纳米 SiO_x 含量较低时，纳米 SiO_x 粒子吸附的催化剂分子较少，由纳米 SiO_x 粒子和硫化剂反应而形成的图 7-31 结构较少，该结构零散地分散于材料中，成为材料中的增强点，但材料中其他部分的硫化程度下降，成为材料破坏的薄弱点，因而材料的拉伸强度有一定程度地下降（含质量分数 2% 纳米 SiO_x 的材料相对于不含纳米 SiO_x 的材料，其强度下降 17.5%）；当纳米 SiO_x 质量分数增大，达到 6% 时，较多的催化剂被纳米 SiO_x 粒子所吸附，胶液中图 7-31 结构的含量增大，其增强作用得到发挥，材料的强度大幅度提高。当纳米 SiO_x 含量继续升高时，胶液中纳米 SiO_x 粒子将吸附大部分催化剂分子，形成大量的图 7-31 所示结构，而胶液中剩余的催化剂浓度很低，这样，图 7-31 结构与硅橡胶分子的脱醇硫化反应受到影响，材料的拉伸强度下降。由此可见，胶液中纳米 SiO_x 质量分数为 6% 时，纳米

SiO_x 对材料拉伸强度的改进效果最好, 使其拉伸强度提高了 145%。

图 7-32 是纳米 SiO_x 含量对 RTV-2 胶扯断伸长率的影响曲线。从图 7-32 可以看出, 无纳米 SiO_x 时, 材料的扯断伸长率较低 (86%); 随着纳米 SiO_x 含量的增加, 材料的断裂伸长率提高; 当纳米 SiO_x 的质量分数达到 6% 时, 材料的断裂伸长率达到最大 (97%), 比纯基体材料提高了 12.8%。可见, 纳米 SiO_x 对 RTV-2 胶有增韧作用。纳米 SiO_x 对 RTV-2 胶产生增韧作用的原因可能是: 当纳米 SiO_x 以合适的添加量加入到胶液中后, 纳米 SiO_x 以其

高的表面能和表面结合能可以强有力地吸附周围的硅橡胶分子, 在纳米粒子和硅橡胶分子间形成强大的物理吸附作用。在外力作用下, 这种物理吸附作用将先于化学键发生破坏, 因而材料的断裂伸长率增大。但当纳米 SiO_x 含量过高时, 由于大量的催化剂被纳米 SiO_x 粒子吸附形成图 7-31 结构, 而该

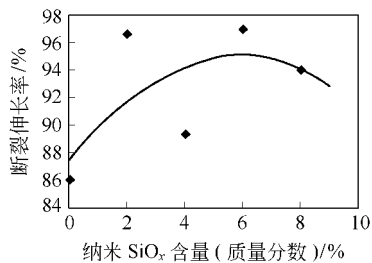


图 7-32 扯断伸长率随纳米 SiO_x 含量变化曲线

结构与硅橡胶分子间的硫化反应由于胶液中剩余催化剂浓度下降而受到影响, 材料的强度下降, 断裂伸长率随之下降。

7.3.2.3 纳米导电纤维增强导电炭黑/硅橡胶

纳米导电纤维 (Nano-F) 是由纳米铜粒子催化乙炔聚合反应制得的一种新型导电填料。用其填充硅橡胶发现, Nano-F 对硅橡胶硫化无影响, 且其填充的硅橡胶胶料具有硬度低、弹性好和扯断永久变形小的特点, 但其导电性能不如导电炭黑; 采用 Nano-F/导电炭黑并用填充的硅橡胶具有最佳的物理性能与导电性能综合平衡性, 因而有希望在导电橡胶方面得到应用。

在 80 和 100℃ 下, 导电炭黑用量为 10 份时, 不同 Nano-F 用量的纳米纤维/导电炭黑并用填充硅橡胶材料的剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系及表观黏度 η_a 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系见图 7-33。

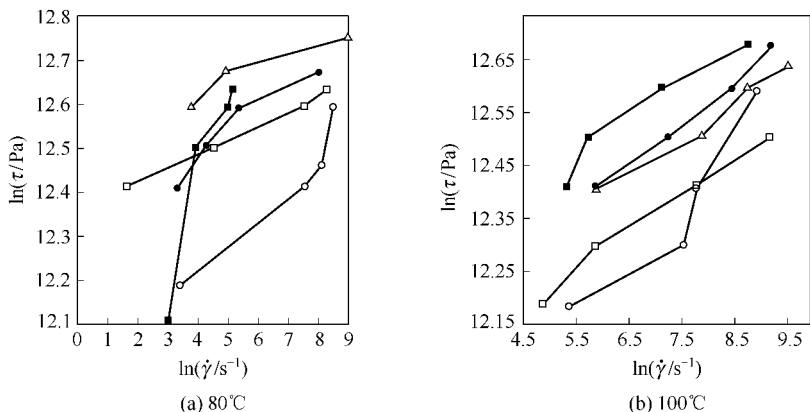


图 7-33 Nano-F/导电炭黑并用填充硅橡胶材料的
 $\ln(\tau/\text{Pa})-\ln(\dot{\gamma}/\text{s}^{-1})$ 关系曲线

Nano-F 用量 ○—0 份；□—10 份；△—15 份；●—20 份；■—25 份

由图 7-33 可知，纳米纤维/导电炭黑并用填充的硅橡胶胶料为典型的假塑性流体，且随着纳米纤维用量的增大，胶料的表观黏度增大。由图 7-33 还可知，在低剪切速率下，Nano-F/导电炭黑胶料剪切应力-剪切速率关系曲线的斜率均大于单用导电炭黑胶料曲线的斜率，随着剪切速率的增大，单用导电炭黑胶料的剪切应力-剪切速率关系曲线的斜率逐渐大于纳米纤维/导电炭黑胶料曲线的斜率。从表 7-26 中也能看出类似的变化趋势，即当剪切速率增大至一定值时，纳米纤维/导电炭黑胶料的表观黏度接近或低于单用导电炭黑胶料的表观黏度。

上述结果与纳米纤维和导电炭黑两种填料本身的结构形态以及其在流场中对硅橡胶分子链取向运动的影响有关。

导电炭黑是一种类球状纤维形炭黑聚集体，结构高，其结构中的空隙可以吸留大量的硅橡胶分子，使其与橡胶分子链产生很强的相互作用，阻碍硅橡胶分子链在流场中的取向，使其流动阻力增大；当剪切速率较高时，炭黑聚集体结构被破坏，形成比表面积大、表面活性更高的小导电炭黑粒子，与硅橡胶分子链的相互作用更强，进一步阻碍硅橡胶分子链取向，使其流动阻力进一步增大。

纳米纤维是一种截面直径为几十到几百纳米、长度为几到几十微米的纤维，其与硅橡胶的相互作用远远低于导电炭黑。由于纳米纤维的各向异性，使硅橡胶分子链在低剪切速率时由于缠结点增多，阻碍了其在流场中的取向运动，使其流动阻力增大；在高剪切速率下，纳米纤维在流场中的取向有助于硅橡胶分子链的取向，降低了流动阻力。

另外，由挤出物的外表观察可以看出，单用导电炭黑填充硅橡胶胶料的挤出物表面粗糙，并伴有熔体破裂现象。随着纳米纤维的加入和用量的增大，胶料的挤出物外观逐渐改善，表面光滑度增大，以填充 25 份纳米纤维的挤出物外观为最佳，这也说明纳米纤维的易取向性有助于硅橡胶分子链的取向，使得硅橡胶分子链在流场中由紊流流动转变为层流流动，从而使得挤出物的外观得以改善。因此加入纳米纤维有利于提高导电炭黑填充硅橡胶的加工性能。

7.3.3 纳米金刚石/氟橡胶

纳米金刚石是由高能负氧平衡炸药（TNT/RDX）在密闭容器中爆轰合成的，平均粒径 $5\sim 7\text{nm}$ ，比表面积 $300\sim 390\text{m}^2/\text{g}$ 。IR 光谱分析结果表明，纳米金刚石表面含有羟基、羧基、甲基等原子基团。纳米金刚石的颗粒呈球形或类球形。影响橡胶补强的因素主要有三个方面：填料的粒径，化学活性，表面的湿润性等。纳米金刚石粒径小，比表面积大，并且表面含有原子基团。从理论上讲，在混炼时，机械作用可使纳米金刚石粒子与大分子链段的自由基结合，提高补强效果。

分别配置天然橡胶、氟橡胶母胶，混炼成母体混炼胶。再把母体混炼胶分成数份，分别加入不同份数的纳米金刚石进行混炼，薄通 3~5 次，放置 8h 以上，制成 $90\text{mm}\times 90\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的半成品试片，放置 6h 以上，作硫化曲线，结果表明纳米金刚石的加入对两种橡胶的硫化基本无影响。

天然橡胶中加入纳米金刚石后的力学性能测试结果见表 7-26。从表 7-26 可以看出，纳米金刚石添加在天然橡胶中，橡胶的扯断伸长率略有下降，而拉伸性能等指标基本不变。经 $100^\circ\text{C}\times 72\text{h}$ 老

化后性能变化趋势与老化前基本相同。

氟橡胶中加入纳米金刚石后的力学性能见表 7-27。

表 7-26 天然橡胶中加入纳米金刚石后的力学性能

项 目	纳米金刚石添加份数			
	0	0.5	2	4
拉伸强度/MPa	29	38	29	29
拉断伸长率/%	710	670	670	670
硬度(邵尔 A)	66	66	66	68
扯断永久变形(3min 后)/%	25	25	33	28
热空气老化 100℃×72h				
拉伸强度/MPa	18	18	18	20
扯断伸长率/%	470	450	450	430
硬度(邵尔 A)	64	62	64	66
拉断永久变形(3min 后)/%	59	57	57	60

表 7-27 氟橡胶中加入纳米金刚石后的力学性能

项 目	纳米金刚石添加份数		
	0	1	2
拉伸强度/MPa	19	21	21
扯断伸长率/%	260	310	320
硬度(邵尔 A)	84	84	86
撕裂强度/kN·m ⁻¹	34	31	39
拉断永久变形(3min 后)/%	5	5	5
250℃×72h 老化后			
拉伸强度/MPa	22	24	23
扯断伸长率/%	210	210	230
硬度(邵尔 A)	82	80	84
压缩永久变形 (25%, 250℃×72h)/%	58	61	57

从表 7-27 可以看出，纳米金刚石添加在氟橡胶中，老化前的拉伸强度、拉断伸长率和硬度均有不同程度的增加。老化后，各项性能指标基本保持不变。

从测试结果看，纳米金刚石添加在天然橡胶及氟橡胶中，对天然橡胶的力学性能影响不大，而对氟橡胶在老化前基本是有利影

响,对橡胶的各项力学性能有一定的提高,但加入份数不应过大。纳米金刚石粒径细小,比表面积大,在空气中容易团聚成微米级的聚合物,解团聚是一个比较难的问题,这将直接影响纳米金刚石在橡胶中的分散及对橡胶的改性效果。

7.4 纳米热塑性弹性体

7.4.1 纳米 SBS

取一定量的 OMMT (有机蒙脱土),强烈搅拌分散于甲苯中;加入一定浓度的 SBS 甲苯溶液,在 50℃下强烈搅拌 8~10h,在酒精中沉降;低温减压脱去溶剂,得到纳米 OMMT/SBS。

纳米 SBS 的力学性能列于表 7-28,从表 7-28 可以看出,与 SBS 相比,纳米 SBS 的断裂拉伸强度、300%定伸应力、断裂伸长率都有所提高。当加入 2.5 份 OMMT 时,纳米 SBS 的断裂拉伸强度由 SBS 的 16.5MPa 增加到 29.3MPa,增加了 77.6%;300%定伸应力增加了 48.2%;断裂伸长率增加了 48.4%。随着 OMMT 含量的增加,断裂拉伸强度、300%定伸应力、断裂伸长率都随之增大,但增加趋势有所平缓,这可能与层间距随着 OMMT 含量的增加而减小有关。

表 7-28 SBS 及纳米 OMMT/SBS 的力学性能

试样号	断裂拉伸强度 /MPa	300%定伸应力 /MPa	扯断伸长率 /%
SBS	16.5	3.11	500
1#	29.3	4.61	742
2#	28.1	6.12	782
3#	30.6	6.33	789

由 SBS 及纳米 OMMT/SBS 的动态力学分析 (DMA) 谱图可知,纳米 OMMT/SBS 聚苯乙烯 (PS) 段的玻璃化转变温度 (T_g) 高于 SBS 中 PS 段的 T_g ,损耗角正切值 ($\tan\delta$) 增大;而聚丁二烯段的 T_g 基本不变, $\tan\delta$ 相对于 SBS,纳米 SBS 的储能模量有明显增加,并随着 OMMT 含量的增加而增加。由于有机蒙脱土在复合

材料中呈纳米级分散，产生类似交联点的作用，因而起到明显的增强效果。

7.4.2 纳米聚甲基丙烯酸锌/乙烯- α -辛烯弹性体

采用纳米甲基丙烯酸锌（ZDMA）改性 POE 弹性体，并加入相关助剂，经混炼、硫化制成纳米 POE，再分别制样，进行性能测试与结构分析。

(1) PZDMA 补强材料的物理性能

① 应力-应变特性 PZDMA 补强材料和炭黑补强胶料的应力-应变曲线如图 7-34 所示。从图中可以看出：

a. PZDMA 补强材料的应力-应变曲线形状与炭黑补强胶料明显不同，但它们的应力-应变过程均可以分为 3 个阶段。

应变（0~15%）初期，应变增大，应力大幅度提高；应变中期，应变增大，应力基本不变；应变后期至材料破坏，应变增大，应力迅速提高（POE 分子链发生高度取向），直到材料发生断裂。

b. PZDMA 补强材料应变中期的应变范围（15%~300%）比炭黑补强胶料应变中期的应变范围（15%~75%）宽很多。

c. 在应变后期，PZDMA 补强材料应力随应变增大而提高的幅度大大高于炭黑补强胶料。

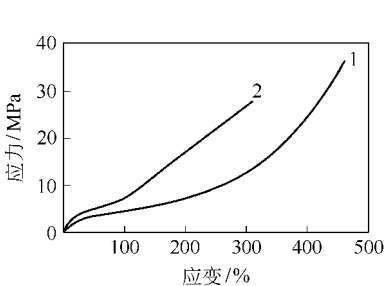


图 7-34 PZDMA 补强材料和炭黑补强胶料的应力-应变曲线

1—PZDMA 补强材料；
2—炭黑补强材料

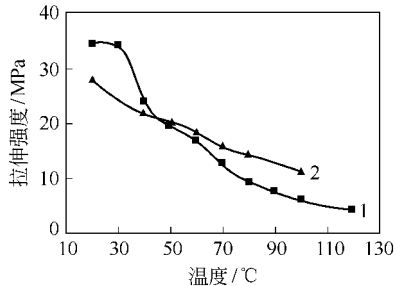


图 7-35 PZDMA 补强材料与炭黑补强胶料拉伸强度与温度的关系

1—PZDMA 补强材料；
2—炭黑补强材料

② 拉伸强度与温度的关系 PZDMA 补强材料与炭黑补强胶料拉伸强度与温度的关系如图 7-35 所示。从图中可以看出：

a. 温度从 30℃ 升至 40℃，PZDMA 补强材料的拉伸强度迅速减小，减小幅度几乎达到 10MPa，炭黑补强胶料的拉伸强度也有较大幅度减小，但减小幅度比 PZDMA 补强材料小。PZDMA 补强 POE 拉伸强度减小的原因主要是 POE 中的聚乙烯微晶区热解。根据拉伸强度减小的幅度，可以推断炭黑补强胶料的聚乙烯结晶度要小于 PZDMA 补强材料。

b. 温度从 40℃ 升至 80℃，PZDMA 补强材料的拉伸强度继续以较大幅度减小，且其值已经比炭黑补强胶料小。

c. 温度从 80℃ 升至 120℃，PZDMA 补强材料的拉伸强度减小幅度趋缓，但拉伸强度已经很低，不足 5MPa；而炭黑补强胶料在 100℃ 时的拉伸强度约为 12MPa。

(2) ZDMA 对 POE 的补强机理

① 在 PZDMA 补强材料中存在着大量分布均匀的 PZDMA 纳米粒子，这些粒子具有极高的比表面积，对 POE 基体大分子有一定的物理吸附作用，可以承载应力，因而在常温条件下可以有效补强基体，且补强效果明显超过传统活性补强剂。

② ZDMA 分子含有不饱和双键，且 POE 分子主链是饱和的，在硫化过程中，自由基引发 ZDMA 原位聚合的反应活性要高于自由基交联 POE 的反应活性，因而致使 PZDMA 补强材料中 C—C 键的交联密度较小。POE 分子链具有较高的活动能力。在应力作用下，POE 分子链容易沿应变方向滑动取向；同时，纳米补强粒子与基体大分子之间的物理吸附松弛特性比化学结合松弛特性好，这样既可保证对应力的有效承载和传递，又不会限制 POE 链段沿应变方向取向。因此，PZDMA 补强材料在较小应变 (<300%) 条件下应力较小，而随应变增大应力提高幅度不大；但在较大的应变条件下，POE 大分子主链发生高度取向，应力会迅速提高。可以得出，PZDMA 补强材料拉伸强度高的必要条件是扯断伸长率大。

③ 随着温度升高，纳米 PZDMA 粒子与 POE 基体分子之间的物理吸附作用逐渐减弱，其应力承载和传递作用也同时减弱，使得材料在较低应变条件下就发生断裂，而在此应变条件下 POE 分子

主链尚未发生高度取向，因此材料的高温断裂应力非常低。

7.4.3 纳米累托石/聚氨酯弹性体

采用纳米钠基累托石与处理剂改性聚氨酯，并加入相关助剂，经分散、混炼制成纳米聚氨酯弹性体，然后制样，进行性能测试与结构分析。

(1) 力学性能 填充剂对橡胶的补强作用与填充剂的粒径、表面活性和结构性有关。粒径越小、表面活性越大、结构性越高，补强效果越好。累托石 (REC) 为片层状规则间层矿物，片层厚度只有 2nm 左右，且在两维方向上具有补强作用，因此，如果将 $OREC_A$ 加入到 TPUR 中并使 $OREC_A$ 片层撑开甚至是剥离，补强效果将会更好。图 7-36 和图 7-37 分别为不同含量 REC、 $OREC_A$ 与 TPUR 复合后材料力学性能之间的关系。

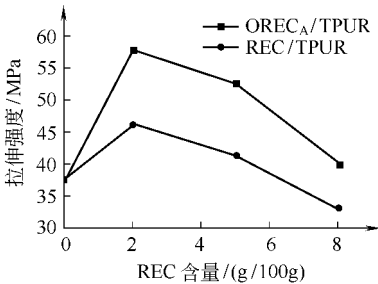


图 7-36 REC/TPUR 与 $OREC_A$ /TPUR 的拉伸强度

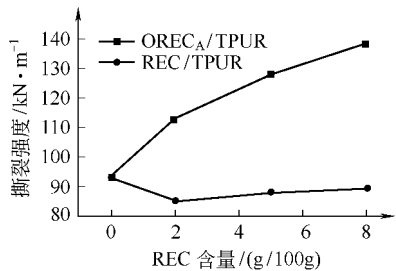


图 7-37 REC/TPUR 与 $OREC_A$ /TPUR 的撕裂强度

由图 7-36 可知，在 $OREC_A$ 填充量为 2 份时，纳米弹性体的拉伸强度达到最大值，由纯 TPUR 的 37.2MPa 增大到 53.1MPa，增幅达 42%。随后，拉伸强度随 $OREC_A$ 含量的增加而降低。但 $OREC_A$ 含量在 5 份以前都具有增强效果，在 5 份以后拉伸强度与纯 TPUR 相比有所降低。这是因为，在含量较小时， $OREC_A$ 在 TPUR 中可以达到较好的分散，增强材料分散的颗粒较小，又由于 $OREC_A$ 和 TPUR 之间具有良好的界面黏结，它们之间存在着各种物理与化学连接作用，复合材料的拉伸强度增大。随着 $OREC_A$ 含量的增加，分散在基体材料中的 $OREC_A$ 的颗粒逐渐增

大，增强材料失去了应有的表面与界面效应，材料的拉伸强度下降。

REC 含量对 REC/TPUR 的拉伸强度的影响关系与 OREC_A/TPUR 相似，只有 REC 增强效果不如 OREC_A。

由图 7-37 撕裂强度曲线可知，在所加增强材料范围内，随 OREC_A 含量增加，撕裂强度增加，由 92.8kN/m 提高到 138.8kN/m，提高了 49%，并有继续增强的趋势。这是因为分散在基体中 OREC_A 含量的增加，分子间的连接点增多，内耗增大，因此撕裂强度随之而增大。REC/TPUR 复合材料的撕裂强度在所研究范围内是小于原材料的撕裂强度，原因是未改性的原土是属于亲水疏油性，在和 TPUR 混合时由于表面粘接性不好，并在 TPUR 中不能得到很好的分散，在纳米 TUPR 中由于团聚而产生缺陷，从而使撕裂强度降低。

(2) 纳米 TPUR 的动态力学性能 将不同温度 -80℃、-20℃、40℃ 下的储能模量 E' 与损耗模量 E'' 列于表 7-29。从表 7-29 的数据可以明显看出在几个温度点处材料的储能模量和损耗模量均有不同程度的提高。其储能模量最大可以提高 6 倍多，损耗模量最大可以提高 4 倍多。

表 7-29 在不同温度下的动态储能模量 (E') 和损耗模量 (E'')

试 样	E' /GPa			E'' /MPa		
	-80℃	-20℃	40℃	-80℃	-20℃	40℃
TUPR	191(1.00)	18.6(1.00)	1.82(1.00)	463(1.00)	863(1.00)	15.2(1.00)
OREC2/TUPR	240(1.26)	42.0(2.26)	4.13(2.27)	480(1.01)	1350(1.56)	40.7(2.67)
OREC5/TUPR	273(1.43)	83.1(4.47)	8.97(4.93)	707(1.53)	2310(2.68)	75.4(7.96)
OREC8/TUPR	310(1.62)	123.1(6.62)	7.87(4.27)	589(1.27)	2563(2.97)	105(6.90)

(3) 纳米 TPUR 的热失重 图 7-38 是纳米 TPUR 的热失重曲线，从图中可以看出纳米 TPUR 的热分解温度变化及固定温度下不同配比复合材料的热失重情况。纳米 TPUR 的热分解温度均高于纯树脂基体的热分解温度，纳米 OREC2/TPUR 的热分解温度最高，OREC5/TPUR 的热分解温度次之，OREC8/TPUR 的热分解温度最低。失重 10% 时的纯树脂的热分解温度为 315℃，纳米

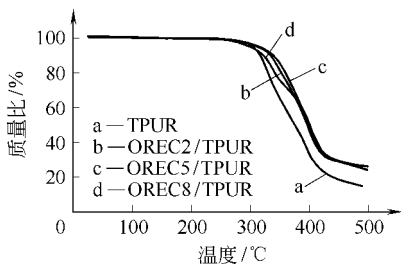


图 7-38 TPUR 及其纳米 TPUR 的 TGA 曲线图

发现。其原因首先归功于无机矿物黏土高的耐热性能。由于黏土属于层状硅酸盐结构，耐热性较高，当将其加入到聚合物中后，无疑会对材料的耐热性有所贡献。另外，也和纳米粒子在基体中的有效分散有关。因此，2%~5%添加量的抗热分解能力比8%的好。

(4) 纳米 TPUR 的耐介质性能 聚酯型聚氨酯弹性体是一种强极性高分子材料，与非极性矿物油及非极性有机溶剂的亲水性较差，耐燃油和机械油性能非常好。图 7-39 是纯树脂体系与纳米 TPUR 在 40# 机油中浸泡不同时间后拉伸强度变化图。可以看出，纳米 OREC2/TPUR 不但具有较高的拉伸强度，而且在 40# 机油中浸泡后拉伸强度的保持率最高，OREC5/TPUR、OREC8/TPUR 依次减弱。当浸泡 168h 后，OREC2/TPUR 的强度 45.3MPa，保持率为 86.4%，而 OREC5/TPUR，OREC8/TPUR 及 TPUR 的强度保持率依次为：84.0%、81.6%、80.6%。上述

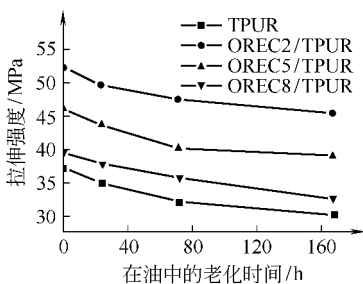


图 7-39 纯树脂与纳米 TPUR 的拉伸强度

OREC2/TPUR 的热分解温度达到 330°C。当温度达到 500°C 时，OREC2/TPUR 质量损失 72%，而纯树脂的质量损失 83%。由此说明，添加量少、分散相尺寸小的纳米微粒有利于提高纳米 TPUR 的热分解温度，类似的结果在其他研究中也有发现。

结果在其他研究中也发现。其原因首先归功于无机矿物黏土高的耐热性能。由于黏土属于层状硅酸盐结构，耐热性较高，当将其加入到聚合物中后，无疑会对材料的耐热性有所贡献。另外，也和纳米粒子在基体中的有效分散有关。因此，2%~5%添加量的抗热分解能力比8%的好。

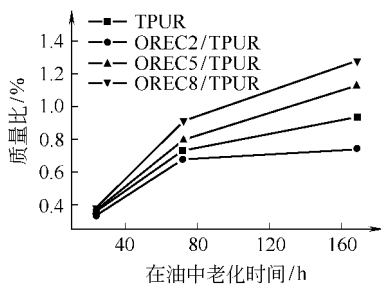


图 7-40 在油中纳米 TPUR 的质量比

数据可以说明，黏土的加入，可以有效的阻止溶剂在纳米 TPUR 中的渗透。

图 7-40 表明纳米 TPUR 在 40# 机油中的质量变化率情况。可以看出纳米 OREC2/TPUR 在油中浸泡后的质量增长率较纯树脂的小，OREC/TPUR 在浸泡时间较小时的质量变化率较小，在浸泡时间较长时则偏大，这种现象在已发表的文献中也可以看到，其原因可以采用图 7-41 来解释。当黏土片层以纳米级分散在树脂中时，黏土片层越小，在基体中分散的越均匀，对外界溶剂阻隔作用越强，即外界的溶剂进入树脂基体时，必须经过较长的路径才能到达，分散的黏土片层对溶剂的渗透有阻隔作用。当黏土片层在树脂中聚积时，溶剂进入的路径缩短，黏土片层的这种阻隔作用得到减弱。由于 OREC2/TPUR 中的黏土分散的效果较好，所以该纳米 TPUR 具有较好的耐溶剂性。

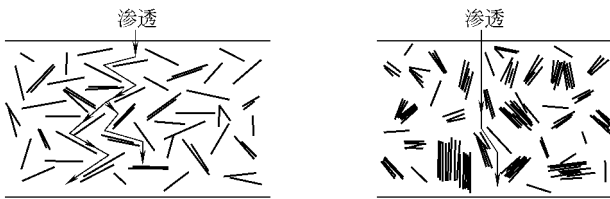


图 7-41 渗透路径示意图

(5) 纳米 TPUR 的耐热空气老化性能 图 7-42 是纳米 TPUR 在 120℃ 热空气中放置不同时间后材料的拉伸强度变化曲线。可以看出纳米 TPUR 与纯树脂相比，耐热空气老化性能好。其中 OREC2/TPUR 的强度保持率最高，在 120℃ 热空气中放置 72h 后拉伸强度保持率达到 87.0%，OREC5/TPUR 强度保持率达到 84.8%，OREC8/TPUR 强度保持率为 64.3%，纯树脂的强度保持率为 50.8%。这是因为分散在树脂基体中的纳米片层越小，纳米粒子的特性表现地越强，正如热失重分析一样，当添加 2% 黏土时，由于黏土片层分散的很小，分散的纳米粒子具有很高的活性，可以阻止氧分子以及在热分解当中产生的自由基或其他离子进一步扩散，减缓热老化速率。

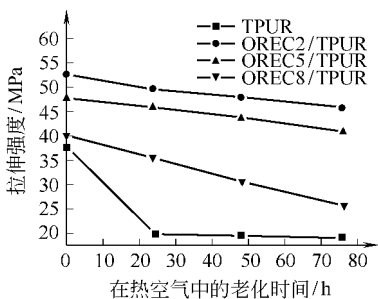


图 7-42 纳米 TPUR 热空气中拉伸强度

因此，有机累托石可与热塑性聚氨酯弹性体熔融共混制备纳米 TPUR。黏土添加量越少，分散的纳米片层越小，纳米 TPUR 的动态力学性能、 T_g 及热分解温度均有不同程度的提高。纳米 TPUR 具有较好的耐热空气老化性能及耐油性能。