



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104428359 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201380024369. X

(22) 申请日 2013. 04. 30

(30) 优先权数据

2012-107842 2012. 05. 09 JP

2012-107841 2012. 05. 09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/062641 2013. 04. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/168640 JA 2013. 11. 14

(71) 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

(72) 发明人 土田和孝 米元真希子

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 7/00(2006. 01)

B60C 1/00(2006. 01)

C08L 7/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

天然橡胶、包含天然橡胶的橡胶组合物及其生产方法和轮胎

(57) 摘要

提供一种保持加工性且具有优异的耐断裂性和耐摩耗性的天然橡胶,包以及其橡胶组合物和使用其制备的轮胎。所述天然橡胶特征在于:其为天然胶乳或凝胶化或聚合的天然橡胶,其包括,通过包括在 10,000 至 1,000,000G 的离心加速度下离心分离并利用多角度光散射检测器和场流分级设备测量溶液中的可溶组分的橡胶分子量的测量方法测定的,分子量为 5,000,000 至 50,000,000 的高分子量组分 (P1)15 质量%以上和分子量超过 50,000,000 的超高分子量组分 (P2)40 质量%以下,并且 P1 的质量%和 P2 的质量%之间的关系为 $1.5 \times P1 \text{ 的质量} \% \geq P2 \text{ 的质量} \%$ 。所述天然橡胶用作橡胶组合物和轮胎。

1. 一种天然橡胶,其为天然胶乳或天然橡胶,包括:15质量%以上的分子量为5,000,000至50,000,000的高分子量组分P1和40质量%以下的分子量超过50,000,000的超高分子量组分P2,并且

P1的质量%和P2的质量%之间的关系为 $1.5 \times P1$ 的质量% \geq P2的质量%,

所述分子量各自通过下述橡胶分子量的测量方法测定:利用场流分级设备与多角度光散射检测器测定在10,000至1,000,000G的离心加速度下离心分离的橡胶溶液的可溶部分。

2. 根据权利要求1所述的天然橡胶,其中所述P1的质量%与P2的质量%之间的关系为P1的质量% \geq P2的质量%。

3. 根据权利要求1或2所述的天然橡胶,其中包含20质量%以上的高分子量组分P1。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的天然橡胶,其中所述天然橡胶是通过使天然胶乳或天然橡胶凝胶化或高分子化而得到的。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的天然橡胶,其中所述天然橡胶是通过将16质量份以上固体形式的胶清胶乳添加至100质量份固体形式的天然胶乳而得到的。

6. 根据权利要求1至4任一项所述的天然橡胶,其中所述天然橡胶是通过将其水含量控制为40质量%以下并将其保持至少72小时以上而得到的。

7. 根据权利要求6所述的天然橡胶,其中将天然胶乳用酸凝固剂酸凝固,并在添加所述酸凝固剂后8小时内,进行脱水处理。

8. 根据权利要求1至4任一项所述的天然橡胶,其中所述天然橡胶是通过将0.01至3质量份具有聚合反应性和/或加成反应性的官能团的交联剂添加至100质量份橡胶固体形式的天然胶乳或天然橡胶而得到的。

9. 根据权利要求8所述的天然橡胶,其中所述交联剂为选自由二乙烯基类化合物、二酰肼类化合物和双巯基类化合物组成的组的至少一种。

10. 一种橡胶组合物,其包含根据权利要求1至9任一项所述的天然橡胶。

11. 一种轮胎,其是通过使用根据权利要求10所述的橡胶组合物制备的。

12. 一种天然橡胶的生产方法,其包括:

将天然胶乳或天然橡胶的水含量控制为40质量%以下,和

将所述天然胶乳或天然橡胶保持至少72小时以上,由此生产包括下述组分的天然橡胶:15质量%以上的分子量为5,000,000至50,000,000的高分子量组分P1和40质量%以下的分子量超过50,000,000的超高分子量组分P2,并且

P1的质量%和P2的质量%之间的关系为 $1.5 \times P1$ 的质量% \geq P2的质量%,

所述分子量各自通过下述橡胶分子量的测量方法测定:利用场流分级设备与多角度光散射检测器测定在10,000至1,000,000G的离心加速度下离心分离的橡胶溶液的可溶部分。

13. 根据权利要求12所述的天然橡胶的生产方法,其中将天然胶乳用酸凝固剂酸凝固,并在添加所述酸凝固剂后8小时内,进行脱水处理。

14. 根据权利要求12所述的天然橡胶的生产方法,其中所述天然橡胶是通过将16质量份以上固体形式的胶清胶乳添加至100质量份固体形式的天然胶乳而得到的。

15. 根据权利要求12所述的天然橡胶的生产方法,其特征在于,所述天然橡胶是通过

将 0.01 至 3 质量份具有聚合反应性和 / 或加成反应性的官能团的交联剂添加至 100 质量份橡胶固体形式的天然胶乳或天然橡胶而得到的。

16. 根据权利要求 15 所述的天然橡胶的生产方法,其中所述交联剂为选自自由二乙烯基类化合物、二酰肼类化合物和双巯基类化合物组成的组的至少一种。

17. 根据权利要求 15 所述的天然橡胶的生产方法,其特征在于,在处于 10 至 10,000 秒⁻¹的范围内的剪切速率下施加机械剪切力。

天然橡胶、包含天然橡胶的橡胶组合物及其生产方法和轮胎

技术领域

[0001] 本发明涉及一种天然橡胶、包含所述天然橡胶的橡胶组合物和轮胎，具体涉及具有优异的耐断裂性的天然橡胶、包含所述天然橡胶的橡胶组合物和轮胎。

背景技术

[0002] 天然橡胶经常用于许多领域，包括工业产品如轮胎、橡胶带、橡胶辊、气囊 (praders) 和挡泥板，体育用品如网球、篮球、英式足球和排球。近年来，在医用领域和生物领域同样经常使用天然橡胶。特别是在轮胎情况下，天然橡胶用作构成橡胶轮胎的许多组件如胎面、侧壁、帘布层覆胶和胎圈填胶的材料。

[0003] 当天然橡胶用于上述产品如轮胎时，要求用于此的天然橡胶特别在耐断裂性和耐磨耗性方面改进。

[0004] 迄今为止已进行其中在将橡胶溶解在有机溶剂如四氢呋喃 (THF) 后，通过穿过过滤器过滤分离杂质如不溶于 THF 的橡胶组分，并通过凝胶渗透色谱法 GPC，基于标准校准物测量所述橡胶的相对分子量的方法作为凝胶化或高分子化 (multi-coupled) 的天然橡胶的分子量的测量方法。然而，上述测量方法包括天然橡胶和二烯系合成橡胶中含有的超高分子量聚合物被诸如过滤器截留而不被测量的问题。

[0005] 此外，近年来，已经提出通过使用用于天然橡胶和二烯系合成橡胶结构分析的场流分级 (以下简称“FFF”) 设备或 FFF 和多角度光散射 (以下简称“MALS”) 检测器，测量和分析天然橡胶和二烯系合成橡胶的高阶结构的绝对分子量的方法 (参见非专利文献 1 至 3)。

[0006] 本发明人已尝试改进上述测量方法，并已使得能够通过下述方法分析天然橡胶和二烯系合成橡胶的高阶结构，即测量和分析超高分子的绝对分子量。

[0007] 新的测量和分析方法是下述方法，其中在 10,000 至 1,000,000G 的离心加速度下离心分离通过将用于测量的橡胶溶解在四氢呋喃而制备的橡胶溶液，并通过与多角度光散射检测器连接的场流分级设备测量所述溶液中包含的可溶组分 (参见专利文献 1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 : 日本专利申请特开号 2012-122796

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献 1 : Journal of Natural Rubber Research, 1997, vol. 12(3), 第 154-165 页

[0013] 非专利文献 2 : Macromolecules, 1995, 28, 第 6354-6356 页

[0014] 非专利文献 3 : Bull. Korean Chem. Soc, 2000, vol. 21, No. 1, 第 69-74 页

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 在常规天然橡胶中,橡胶分子没有充分地高分子化,耐断裂性等不令人满意。此外,常规凝胶化天然橡胶是部分高分子化的,但是具有高分子量的组分高分子化至超高水平,凝胶化显著产生不利影响,从而劣化所述橡胶在混合过程中的加工性。此外,由上述橡胶高分子化至超高水平产生较差的分散体,而劣化耐断裂性和耐摩耗性等。

[0017] 通过进行由本发明人提出的橡胶的测量和分析方法(FFF-MALS法)已逐渐阐明由上述橡胶高分子化至超高水平引起的性能劣化方面的问题。

[0018] 本发明的目的是提供一种保持加工性且具有优异的耐断裂性和耐摩耗性的天然橡胶,包含上述天然橡胶的橡胶组合物以及使用其制备的轮胎。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人已发现,通过增加天然橡胶中包含的高分子量组分改进天然橡胶的耐断裂性和耐摩耗性,包含绝对分子量为 5,000,000 以上的高分子量组分的天然橡胶有助于很大程度上改进上述特性;另一方面,本发明人已发现,当增加天然橡胶中包含的绝对分子量超过 50,000,000 的超高分子量的组分时,加工性劣化。因此,本发明人已经解决上述问题。

[0021] 即,本发明的天然橡胶,其为天然橡胶或天然胶乳,包括 15 质量%以上的分子量为 5,000,000 至 50,000,000 的高分子量组分 P1 和 40 质量%以下的分子量超过 50,000,000 的超高分子量的组分 P2,并且 P1 的质量%和 P2 的质量%之间的关系为 $1.5 \times P1 \text{ 的质量} \% \geq P2 \text{ 的质量} \%$,所述分子量各自通过下述测量方法测定。特别是,P1 的质量%与 P2 的质量%之间的关系为 $P1 \text{ 的质量} \% \geq P2 \text{ 的质量} \%$,并且所述天然橡胶优选包含 20 质量%以上的 P1。所述天然橡胶具有上述组成的高分子量组分,由此耐断裂性、耐摩耗性等效果变得更显著。

[0022] 在橡胶分子量的测量方法中,在 10,000 至 1,000,000G 的离心加速度下离心分离橡胶溶液,并通过场流分级设备与多角度光散射检测器测定所述溶液中含有的可溶组分。上述橡胶分子量的测量方法不同于通过常规凝胶渗透色谱法 GPC 基于标准校准物测量相对分子量的方法,所述测量方法是测量绝对分子量的方法。

[0023] 在本发明的天然橡胶中,天然胶乳或天然橡胶优选是凝胶化或高分子化的,并且优选降低所述天然胶乳或天然橡胶的水含量至 40 质量%以下,并保持 72 小时以上。此外,所述天然胶乳优选通过酸凝固剂酸凝固,并在添加所述酸凝固剂后 8 小时内进行脱水处理。

[0024] 在本发明的天然橡胶中,优选添加 16 质量份以上的胶清胶乳到 100 质量份固体形式的天然胶乳。

[0025] 在本发明的天然橡胶中,优选通过向其中添加交联剂使天然胶乳或天然橡胶凝胶化或高分子化。上述凝胶化或高分子化的天然胶乳可具有优选的各自如上所述的高分子量组分 P1 和超高分子量组分 P2 的分子量组成,所述天然胶乳必定具有优异的加工性、耐断裂性和耐摩耗性。

[0026] 根据本发明的天然橡胶的生产方法的特征在于,控制天然胶乳或天然橡胶至 40 质量%以下的水含量并保持 72 小时以上,由此生产包含 15 质量%以上所述高分子量组分 P1 和 40 质量%以下所述超高分子量组分 P2 的天然橡胶,并且 P1 的质量%与 P2 的质量%

之间的关系为 $1.5 \times P1$ 的质量% \geq $P2$ 的质量%，所述分子量各自通过上述测量方法测定。

[0027] 在根据本发明的天然橡胶的生产方法中，所述天然胶乳优选通过酸凝固剂酸凝固，并在添加所述酸凝固剂后 8 小时内进行脱水处理。此外，优选添加 16 质量%以上固体形式的胶清胶乳到 100 质量%固体形式的天然胶乳。

[0028] 此外，本发明包括包含本发明的天然橡胶的本发明的橡胶组合物和使用上述橡胶组合物制备的轮胎。在上述橡胶组合物和轮胎中，使用上述天然橡胶使得能够进一步提高耐断裂性和耐摩耗性。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明的天然橡胶在其中包含大量高分子量组分，具有优异的耐断裂性和耐摩耗性，并且由于所述天然橡胶包含较少超高分子量组分 $P2$ ，因而抑制加工性劣化，稳定地提供具有优异特性的天然橡胶。上述使得能够提供具有优异的物理性能的天然橡胶，并同时提高所述橡胶组合物和使用上述天然橡胶制备的轮胎的物理性能。

具体实施方式

[0031] 以下将详细说明本发明。

[0032] 根据本发明的天然橡胶包含 15 质量%以上的分子量为 5,000,000 至 50,000,000 的高分子量组分 $P1$ 和 40 质量%以下的分子量超过 50,000,000 的超高分子量组分 $P2$ ，并且 $P1$ 的质量%和 $P2$ 的质量%之间的关系为 $1.5 \times P1$ 的质量% \geq $P2$ 的质量%，优选 $P1$ 的质量% \geq $P2$ 的质量%。特别是，所述天然橡胶优选包含 20 质量%以上所述高分子量组分 $P1$ 和 30 质量%以下所述分子量超过 50,000,000 的超高分子量组分 $P2$ 。

[0033] 所述天然橡胶具有上述组成的高分子量组分，由此所述天然橡胶保持足够的加工性，并具有优异的耐断裂性和耐摩耗性。

[0034] 高分子量组分 $P1$ 和 $P2$ 的测量方法包括：在有机溶剂中溶解作为分析对象的天然橡胶的溶解步骤；在 10,000 至 1,000,000G 的离心加速度下离心分离所述橡胶溶液，由此将所述溶液中可溶组分与不溶组分分离的分离步骤；和利用通过连接作为分子量分级设备的 FFF 设备、作为分子量和支化检测器的 MALS 检测器或如小角激光光散射 LALLS 和直角激光散射 RALLS 等的单角度光散射检测器和粘度检测器得到的设备，分析分离步骤中得到的可溶组分以测定其分子量的测量步骤。

[0035] 对于溶解天然橡胶的有机溶剂，可以是任何溶剂，只要所述有机溶剂可溶解天然橡胶。具体地说，可单独或以混合物形式使用选自四氢呋喃 (THF)、氯仿、甲苯和环己烷的至少一种。在本发明中，使用具有良好溶解能力的 THF。

[0036] 根据考虑多种天然橡胶的天然橡胶的浓度，天然橡胶在所述有机溶剂中的添加量、溶解量处在 0.001-1 质量%的范围内。

[0037] 在所述溶解步骤中，将天然橡胶添加到有机溶剂中，然后储存 12 小时以上，以在其中完全溶解所述天然橡胶。

[0038] 离心分离是常规分离技术，本发明中使用在 10,000 至 1,000,000G 的离心加速度下分离的方法，所谓的超离心分离。可仅获得所述天然橡胶溶液中包含超高分子量组分的可溶组分。已变得可以分析保持在超高分子量组分包含在其中的情形下的天然橡胶，这迄今为止还不能进行分析。

[0039] 在上述分离步骤中,在 10,000 至 1,000,000G 的离心加速度的固定范围内,离心分离所述橡胶溶液 10 至 300 分钟。上述使得能够将所述溶液中的可溶组分与不溶组分分离。如果所述离心加速度小于 10,000G,则分离不充分。如果所述离心加速度超过 1,000,000G,则导致容器耐久性的问题。

[0040] 可利用能够使离心部位在真空下并在超高速下旋转样品容器的超离心分离器进行离心分离。

[0041] 可利用通过连接作为分子量分级设备的 FFF 设备、作为分子量和支化检测器的 MALS 检测器或如 LALLS(小角激光光散射)和 RALLS(直角激光散射)等的单角度光散射检测器以及粘度检测器得到的设备,分析所述可溶组分。

[0042] FFF 是通过其可根据扩散速率的差异将溶液中组分的分子量分级,并且不像常规 GPC 分析,不需要过滤溶液的技术。在 FFF 中,按照分子量较小的分子具有较大扩散速率的顺序,洗脱溶液中的组分。

[0043] 因此,使用 FFF 设备代替常规 GPC 已使得能够在包含迄今为止已被排除的超高分子量组分的范围内分析可溶组分,而不进行过滤。特别是,优选不对称流 FFF 设备用作 FFF 设备。

[0044] 根据德拜曲线(Debye plotting),通过利用 MALS 检测器测量通过 FFF 分离的相应分子组分得到可溶组分的分子量分布。

[0045] 迄今为止,期望原则上通过使用通过联合 GPC 和 MALS 得到的称为 GPC-MALS 的方法测定支化指数,但在天然橡胶的情况下,由于其中包含大量的具有长链的支化组分,分级与分子量的函数在 GPC 中不适用,由于异常洗脱现象,低分子量的线性聚合物和高分子量的支化聚合物在相同的保留时间洗脱,结果不能测量宽分子量范围的支化指数。因此,在天然橡胶和包含大量支化组分的橡胶的情况下,支化指数是不能通过使用 GPC-MALS 的分析得到的结构因素。

[0046] 在根据本发明的天然橡胶和天然橡胶的生产方法中,以下仅称为“本发明”,所述天然橡胶是通过凝胶化或高分子化天然橡胶或天然胶乳而得到的。

[0047] 在烟胶片 RSS 中,根据天然橡胶常规生产中天然橡胶的不同等级产品的国际质量包装标准(通用术语“绿皮书”)中的等级,用酸等凝固割胶后得到的天然胶乳的橡胶组分 USS,并利用辊,将所述固体橡胶与水溶性非橡胶组分分离,并在约 60°C 下干燥、烟熏(smoked)5 至 7 天。此外,在工艺分类橡胶 TSR 中,割胶后的天然胶乳的橡胶组分自然凝固(杯凝胶),粉碎所述固体橡胶,用水洗涤,脱水。然后,将上述固体橡胶在 110-140°C 下进行热风干燥几小时。

[0048] 在本发明中,凝胶化或高分子化的天然橡胶是通过在割胶后立即自然凝固天然胶乳而得到的,但通过下述凝胶化或高分子化处理得到的天然橡胶是优选的。

[0049] 在本发明中,通过用酸使天然胶乳凝固,并在添加所述酸后 8 小时内,使所述凝固橡胶进行脱水处理和/或将其水含量控制为 40 质量%以下,以将所述天然橡胶凝胶化或高分子化至少 72 小时以上而获得的天然橡胶,是优选的。上述脱水处理和/或凝胶化或高分子化处理使得能够获得包含 15 质量%以上分子量为 5,000,000 至 50,000,000 的高分子量组分 P1 和 40 质量%以下分子量超过 50,000,000 的超高分子量组分 P2 的天然橡胶。

[0050] 所述凝固用酸可以是有机酸或者无机酸,例如可列举甲酸和硫酸作为其代表性实

例。将所述酸添加至胶乳进行处理,以将其 pH 控制在 5.0 以下的范围内,并且所述 pH 处在特别优选 3.0 至 4.8 的范围内。

[0051] 在添加所述凝固用酸后 8 小时,特别是 6 小时内,对所述天然胶乳进行脱水处理和/或控制至水含量处在 40 质量%以下、优选 30-5 质量%范围内,并在室温下储存或老化至少 3 天(72 小时)以上,同时避免阳光直射。

[0052] 当所述酸处理和/或脱水处理太长和当用于凝胶化或高分子化的时间、储存或老化太短时,无法获得包含大量高分子量组分 P1 的天然橡胶,并且无法获得其中抑制超高分子量组分 P2 增加的天然橡胶。

[0053] 此外,优选在 5 至 60°C 的温度下、更优选室温下储存所述天然橡胶,同时避免阳光直射。所述储存时间优选在 40 天内,从经济的观点,不优选更长的凝胶化或高分子化。洗涤储存后的天然胶乳,并通过热空气干燥,得到所述天然橡胶。在 60 至 140°C 的温度下进行所述热风干燥适当的时间。

[0054] 在本发明中,通过将 16 质量份以上胶清胶乳添加至 100 质量份固体形式天然胶乳以凝胶化或高分子化所述天然胶乳而得到的天然橡胶,是优选的。更优选添加 20 至 100 质量份的胶清胶乳。

[0055] 添加用于凝胶化或高分子化处理的胶清胶乳,使得能够获得包含 15 质量%以上分子量为 5,000,000 至 50,000,000 的高分子量组分 P1 和 40 质量%以下分子量超过 50,000,000 的超高分子量组分 P2 的天然橡胶。

[0056] 所述胶清胶乳是通过使天然胶乳进行离心分离而获得的副产物。一般说来,胶乳缩合物是通过离心分离步骤由田间胶乳商业制造的。在稳定化田间胶乳后,将所述田间胶乳连续供给至离心分离器,并分离成胶乳缩物流和公知的另一胶清胶乳流。通常,所述缩合物包含约 60 质量%的橡胶,所述胶清胶乳包含 3-6 质量%的橡胶和来自天然胶乳的其它物质。

[0057] 在本发明中,通过将交联剂添加至天然胶乳或天然橡胶以凝胶化或高分子化天然胶乳或天然橡胶而得到的天然橡胶,是优选的。

[0058] 所述交联剂可直接添加至天然胶乳,随即反应以高分子化所述天然胶乳,或所述交联剂可添加至通过凝固、洗涤和干燥天然胶乳而获得的天然橡胶,并在其上施加机械剪切力,即混合天然胶乳,由此高分子化天然胶乳。

[0059] 例如,将天然橡胶原料和交联化合物投入可施加足够机械剪切力的设备,以在所述天然橡胶上施加机械剪切力,由此可交联(偶联)和高分子化所述天然橡胶分子。上述使得能够减少一个步骤,并抑制由施加机械剪切力(混合)而导致的分子量的过度降低。

[0060] 上述机械剪切力表示在各种混炼设备中剪切和使固体天然橡胶原料变形时,施加到所述固体天然橡胶原料的力。

[0061] 上述机械剪切力的程度不应该有特定限制,可根据目的来适当选择,优选以处在优选 10 至 10000 秒⁻¹、更优选 50 至 3000 秒⁻¹ 的范围内的剪切速率施加所述剪切力。

[0062] 如果上述剪切速率小于 10 秒⁻¹,则机械剪切力不足,在某种情形下,交联反应没有充分地进行。如果所述剪切速率超过 10000 秒⁻¹,则在某种情形下,加速天然橡胶分子的分子量降低,从而劣化发热性。另一方面,如果上述剪切速率处在比上述更优选的范围,则从交联反应发展与分子量降低之间的平衡的观点,就发热性而言,是有利的。

[0063] 施加上述机械剪切力的设备不应该有特定限制,可根据目的来适当选择,所述设备包括例如以 Bunbary 混合器为代表的密闭式双轴混合器、双轴混炼设备和干式预破碎机。

[0064] 所述交联剂不应该有特定限制,只要所述交联剂是具有至少两个与橡胶分子反应的官能团的化合物,所述官能团优选具有与橡胶分子的聚合反应性和 / 或加成反应性 (multi-coupling and/or addition reactable)。基于 100 质量份所述天然胶乳 (固体物质) 或天然橡胶组分,所述化合物的混合量优选为 0.01 至 3 质量份。

[0065] 如果交联剂的添加量超过 3 质量份,则增加所述橡胶中的超高分子量组分 P2,从而对所述天然橡胶的加工性产生不利影响。从上述观点,所述添加量为 3 份以下,优选 2.5 份以下和更优选 2.2 份以下。此外,如果交联剂的添加量小于 0.01 质量份,则所述橡胶不能充分地高分子化。

[0066] 在本发明中,具有聚合反应性官能团和 / 或加成反应性官能团的交联剂不应该有特定限制,只要所述交联剂引起所述橡胶进行橡胶之间的二级或三级结构交联。所述聚合反应性官能团包括例如乙烯基,所述加成反应性官能团包括例如酰肼基和巯基 (thiol group)。所述官能团可以是上述聚合反应性官能团和加成反应性官能团的任何组合。特别是,优选二乙烯基类化合物、二酰肼类化合物和双巯基类化合物。

[0067] 所述二乙烯基类化合物具有两个乙烯基,并通常与天然橡胶分子中的双键反应。

[0068] 具有聚合反应性官能团的交联用化合物如二乙烯基类化合物取决于聚合引发剂的量的引起诸如所述交联用化合物之间键合、其它的牵引 (drafting) 等问题,因此它们可能增加所述橡胶的超高分子化。因此,基于 100 质量份所述天然橡胶组分,所使用的聚合引发剂的添加量优选为 1.00 质量份以下。特别是,所述添加量优选处在 0.05 至 0.5 质量份的范围内。

[0069] 如果聚合引发剂的添加量超过 1.00 质量份,则增加所述橡胶中的超高分子量组分 (P2),从而对所述天然橡胶的加工性产生不利影响。此外,如果聚合引发剂的添加量小于 0.05 质量份,则所述橡胶不能充分地高分子化。

[0070] 所述二乙烯基类化合物包括具有两个乙烯基或两个含有乙烯基 (以下简称 Vn) 的基团的、由式 (Vn) 2R 表示的化合物,和通过使具有两个以上乙烯基或两个以上含有乙烯基的基团的化合物与无机酸、具有两个以上二元酸的化合物、具有两个以上羟基的化合物或具有两个以上二元盐 (dibasic salts) (氨基 或酰胺基) 的化合物进行酯化而得到的化合物,所述二乙烯基类化合物可例如由下述式表示:式 Vn-(O=)S-(O=)-Vn,式 Vn-O-(O=)C-R-C(O=)-O-Vn,式 Vn(O=)C-O-R-O-C(=O)Vn 和式 Vn(O=)C-NH-R-NH-C(=O)Vn。

[0071] Vn 为乙烯基或含有乙烯基的基团,可以彼此不同。R 为如亚甲基、亚乙基和亚丙基等的亚烷基,亚环烷基,亚苯基,亚萘基或通过组合一些上述基团得到的碳链,R 为总共具有 1 至 20 个碳原子的碳链。此外,R 可以是具有氧、氮、硫、卤素元素和 / 或在其碳链中含有上述元素的取代基的碳链,只要 R 是通常和实践上制造和使用的即可。

[0072] 乙烯基被直接取代和连接的二乙烯基化合物包括例如二乙烯基苯和二乙烯基萘。

[0073] 此外,由乙烯基酯键合得到的化合物或乙烯基化合物包括例如二乙烯基砷、草酸二乙烯基酯、己二酸二乙烯基酯、壬二酸二乙烯基酯、癸二酸二乙烯基酯、二十烷二酸二乙烯基酯、十二烷酸二乙烯基酯、对苯二甲酸二乙烯基酯、N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺和

N, N' - 亚乙基双丙烯酰胺。

[0074] 具有加成反应性官能团的交联剂包括例如二氨基类化合物、二羟基类化合物、二酰肼类化合物和双巯基类化合物,它们与橡胶分子中的双键、羧基等进行亲核或亲电反应。从反应性等的观点,优选二酰肼类化合物和双巯基类化合物。

[0075] 所述二酰肼类化合物由式 $H_2NNHC(=O)-R-C(=O)-NHNH_2$ 表示。R 为如亚甲基、亚乙基和亚丙基等的亚烷基,亚环烷基,亚苯基,亚萘基或通过组合一些上述基团得到的碳链,R 为具有 1 至 20 个碳原子的碳链。此外,R 可以是具有氧、氮、硫、卤素元素和 / 或在其碳链中含有上述元素的取代基的碳链,只要 R 是通常和实践上制造和使用的即可。

[0076] 具体的二酰肼化合物包括例如,邻苯二甲酰肼、间苯二甲酰肼、对苯二甲酰肼、1,3-双(肼基羰基乙基(hydrazinocarboethyl))-5 异丙基乙内酰脲、琥珀酸二酰肼、己二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、二十烷酸二酰肼、十二烷酸二酰肼、7,11-十八碳二烯-1,18-二甲酸二酰肼和草酸二酰肼。

[0077] 所述双巯基类化合物为具有两个巯基或两个含巯基(以下由 SH 表示)的基团、由式 $R(SH)_2$ 表示且在所述橡胶中具有高分散性的化合物。

[0078] SH 为巯基或含有巯基的基团,可以彼此不同。R 为如亚甲基、亚乙基和亚丙基等的亚烷基,亚环烷基,亚苯基,亚萘基或通过组合一些上述基团得到的碳链,R 为总共具有 1 至 20 个碳原子的碳链。此外,R 可以是具有氧、氮、硫、卤素元素和 / 或在其碳链中含有上述元素的取代基的碳链,只要 R 是通常和实践上制造和使用的即可。

[0079] 具体的双巯基类化合物包括例如 2,3-二巯基-1-丙醇、亚乙基双(巯基乙酸酯)、内消旋-2,3-二巯基丁二酸和双(2-巯基乙基)醚。

[0080] 本发明的橡胶组合物是通过混合包含上述天然橡胶的橡胶组分而制备的。本发明的橡胶组合物中的橡胶组分包含上述天然橡胶,此外,其中可包含常规天然橡胶和各种合成橡胶。从聚合物相容性或均匀分散性的观点,优选使用二烯系合成橡胶。

[0081] 可使用的二烯系合成橡胶包括例如,选自异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丁二烯橡胶和苯乙烯-异戊二烯共聚物橡胶的至少一种,并且从耐热性的观点,优选特别是选自异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶和丁二烯橡胶的至少一种。在本发明的橡胶组合物中,基于整个橡胶组分的总量,以上获得的天然橡胶的含量为 5 质量%以上,优选 50 质量%以上。如果上述天然橡胶的含量小于 5 质量%,则不能充分地发挥上述天然橡胶的效果。

[0082] 本发明的橡胶组合物可与如炭黑和二氧化硅等的填料、常用于橡胶工业领域的配合剂如软化剂、硅烷偶联剂、硬脂酸、氧化锌、硫化促进剂和适当选择的硫化剂共混,只要不损害本发明的效果。可商购获得的产品可适当地用于上述配合剂。

[0083] 本发明的橡胶组合物可通过将上述天然橡胶与如果必要的各种适当选择的配合剂混合、混炼、加热和挤出等来制备。

[0084] 如此构成的本发明的橡胶组合物品质变得稳定,得到具有优异的耐断裂性和耐磨耗性的橡胶组合物。

[0085] 接下来,本发明的轮胎的特征在于,使用如上所述的橡胶组合物用于任何轮胎构件。在本文中,所述轮胎构件优选为充气轮胎的胎面和侧壁。在使用如上所述的橡胶组合物用于胎面制备的轮胎中,粘度和分子量在优化范围内的天然橡胶可用作橡胶组分,因此

可长时间保持所述胎面的耐久性。除了将如上所述的橡胶组合物用于其任何轮胎构件,本发明的轮胎没有特定的限制,所述轮胎可根据传统方法来制造。

[0086] 实施例

[0087] 以下将参考实施例和比较例以更具体和详细的方式阐明本发明,但本发明不应该限于下述实施例。

[0088] 制备下述实施例和比较例中示出的天然橡胶,并通过添加下表 1 中示出的各配合剂,使用制得的各天然橡胶制备橡胶组合物。通过下述各评价方法评价橡胶组合物的物理性能。

[0089] 表 1

[0090]

橡胶组合物	质量份
天然橡胶	100
炭黑 (N339)	50
芳烃油	5
硬脂酸	2
防老剂	1
氧化锌	3
硫化促进剂 CZ* ¹	0.8
硫磺	1

[0091] *1 :CZ, N- 环己基 -2- 苯并噻唑次磺酰胺

[0092] 评价方法 :

[0093] (1) 高分子量组分 P1 和超高分子量组分 P2 的测量 :

[0094] 将天然橡胶样品添加到 THF,以使所述溶液中天然橡胶的浓度为 0.4 质量%。在储存 24 小时后,使用不锈钢制造的离心管,使上述溶液在约 150,000G 的离心加速度下进行超离心分离 1 小时,以将所述溶液中的可溶组分与不溶组分分离。

[0095] 得到对应于所述分离溶液中可溶组分的上清液,用 THF 稀释至两倍,并利用 FFF-MALS 测量和分析所述溶液。分别使用 Postnova Gmbh 制造的 AF2000 作为 FFF 设备、Wyatt Technology Corporation 制造的 Dawn Heleos II 作为 MALS 检测器和 Postnova Gmbh 制造的 Model PN3140 作为 RI 检测器。在目前情况下,以所述 FFF 设备 -MALS 检测器 -RI 检测器的顺序连接所述仪器。

[0096] (2) 橡胶组合物的物理性能的评价 :混合后门尼粘度的测量方法 :

[0097] 根据 JIS K 6300-1 :2001,测量 130℃ 下的橡胶组合物的门尼粘度。将比较例 1 中橡胶组合物的门尼粘度设定成指数为 100,并通过指数示出其他情况的橡胶组合物的门尼粘度。所述值越高,橡胶组合物的加工性越差。

[0098] (3) 橡胶组合物的物理性能的评价 :断裂拉伸强度, Tb :

[0099] 根据 JIS K 6301,在室温下测定断裂时橡胶组合物的弹性。所述值越大表示耐断裂性越好。将比较例 1 中橡胶组合物的弹性设定成指数为 100,并通过指数示出其他情况的弹性值。

[0100] (4) 橡胶组合物的物理性能的评价 :耐摩耗性 :

[0101] 使用 Lambourn 型磨损试验机测定室温下滑动比为 25% 下的磨损量,并通过指数示出其倒数,其中将比较例 1 中橡胶组合物的磨损量设定为 100。所述值越大,耐摩耗性越

好。

[0102] 首先,在实施例 1 至 11 和比较例 1 至 2 中,制备橡胶组合物。

[0103] 实施例 1

[0104] 将包含 600g 固体物质的田间胶乳 2000g 投入到装备有搅拌器和温控夹套的不锈钢制成的反应容器,并将预先通过将溶于 20ml 水的由 Kao Corporation 制造的 100mg 乳化剂 Emulgen 1108 添加至 3.0g 二乙烯基苯而制备的乳液与 280ml 水一起添加至所述田间胶乳。在室温下搅拌上述混合物 30 分钟,同时通过氮气鼓泡除去氧气。

[0105] 接着,向其中添加 1.0g 叔丁基氢过氧化物 t-BHP0 作为聚合引发剂和 1.0g 四乙烯五胺 TEPA 作为乳液稳定剂,以使它们在 40°C 下反应 1 小时,由此得到高分子化的天然胶乳。

[0106] 将甲酸添加至如此得到的天然胶乳,以控制其 pH 至 4.7,由此使所述天然胶乳凝固。利用刮刀处理如此得到的固体物质 5 次,然后使其经过粉碎机,粉碎。然后,利用热风干燥机,在 110°C 下干燥所述固体物质 210 分钟,从而得到天然橡胶 A。根据上述表 1 中示出的组成,使用所述天然橡胶 A 制备橡胶组合物。

[0107] 相对于 100 质量份所述橡胶,二乙烯基苯的量为 0.5 质量份 ($3/6 = 0.5$),所述聚合引发剂的量为 0.17 质量份 ($1/6 = 0.17$)。

[0108] 实施例 2

[0109] 除在实施例 1 中添加 14.4g 二乙烯基苯代替 3.0g 二乙烯基苯以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 B。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0110] 实施例 3

[0111] 除在实施例 1 中添加 12.0g 二乙烯基苯代替 3.0g 二乙烯基苯以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 C。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0112] 实施例 4

[0113] 除在实施例 1 中添加 6.0g 二乙烯基苯代替 3.0g 二乙烯基苯以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 D。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0114] 实施例 5

[0115] 除在实施例 1 中添加 3.0g 己二酸二乙烯酯代替 3.0g 二乙烯基苯以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 E。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0116] 实施例 6

[0117] 除在实施例 1 中添加 3.0g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺代替 3.0g 二乙烯基苯以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 F。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0118] 实施例 7

[0119] 将甲酸添加至田间胶乳以控制其 pH 至 4.7,由此使所述田间胶乳凝固。利用刮刀处理上述固体物质 5 次,然后使其经过粉碎机,粉碎。利用热风干燥机,在 110°C 下干燥上述凝固的物质 210 分钟,以得到 600g 干燥的橡胶,并利用由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造的 plastomill,将所述干燥的橡胶与 3.0g 己二酸二酰肼一起在 90°C 下混炼 90 秒,由此得到天然橡胶 G。

[0120] 相对于 100 质量份所述橡胶,己二酸二酰肼的量为 0.5 质量份 ($3/6 = 0.5$)。

[0121] 实施例 8

[0122] 除在实施例 7 中添加 3.0g 2,3-二巯基-1-丙醇代替 3.0g 己二酸二酰肼以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 H。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0123] 实施例 9

[0124] 除在实施例 7 中添加 3.0g 2,3-二巯基丁二酸代替 3.0g 己二酸二酰肼以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 I。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0125] 实施例 10

[0126] 除在实施例 7 中添加 3.0g 亚乙基双(巯基乙酸酯)代替 3.0g 己二酸二酰肼以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 J。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0127] 实施例 11

[0128] 除在实施例 7 中添加 3.0g 双(2-巯基乙基)醚代替 3.0g 己二酸二酰肼以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 K。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0129] 比较例 1

[0130] 将甲酸添加至田间胶乳以控制其 pH 至 4.7,由此使所述天然胶乳凝固(常规凝固)。利用刮刀处理如此得到的固体物质 5 次,然后使其经过粉碎机,粉碎。然后,利用热风干燥机,在 130℃ 下干燥所述固体物质(常规干燥)120 分钟,从而得到天然橡胶 1。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0131] 比较例 2

[0132] 除在实施例 1 中添加 20g 二乙烯基苯代替 3.0g 二乙烯基苯以外,在相同的条件下进行制备,由此得到天然橡胶 2。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0133] 表 2 中示出实施例 1 至 11 和比较例 1 至 2 中制备的天然橡胶的聚合物组成以及使用上述天然橡胶制备的各橡胶组合物的物理性能。

[0134]

表2

	实施例											比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	
天然橡胶	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	I	2	
交联剂	i			vii										
添加量 (g)	3	14.4	12	6	3	3	3	3	3	3	3	3	0	20
比例(phr)	0.5	2.4	2.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	3.3	
反应条件	P											K		
P1的质量比(%)	28	36	35	32	25	27	22	24	20	22	23	8	16	
Mw: 500万至5000万														
P2的质量比(%)	27	36	34	31	24	27	22	24	18	20	21	10	54	
Mw: >5000万														
	橡胶组合物的物理性质评价(以指数表示)													
Tb	120	126	124	123	118	120	114	116	110	112	114	100	85	
耐磨耗性	115	120	119	117	115	116	112	113	109	110	111	100	80	
130°C下的门尼粘度	112	116	114	112	110	111	105	108	103	105	106	100	140	

交联剂

- i) 二乙烯基苯, ii) N,N'-亚甲基双(丙烯酰胺), iii) 己二酸二酰肼,
- iv) 2,3-二巯基-1-丙醇, v) 2,3-二巯基-丁二酸, vi) 亚乙基双(巯基乙酸酯),
- vii) 双(2-巯基乙基)醚

反应条件:

P: 聚合, K: 混炼

[0135] 参见上述表 2 中示出的结果,在实施例 1 至 11 中制备的天然橡胶中,分子量为 5,000,000 至 50,000,000 的高分子量组分 P1 占 15 质量%以上。此外,分子量超过

50,000,000 的超高分子量组分 P2 占 40 质量%以下。此外, P1 的质量%与 P2 的质量%之间的关系为 $1.5 \times P1 \text{ 的质量} \% \geq P2 \text{ 的质量} \%$ 。比较例 1 中制备的天然橡胶不满足本发明中规定的高分子量组分 P1 与超高分子量组分 P2 的比例, 而实施例 1 至 11 中制备的天然橡胶满足所述比例。

[0136] 此外, 比较例 2 中制备的天然橡胶也不满足本发明中规定的高分子量组分 P1 和超高分子量组分 P2 的比例, 并且当所述交联剂的添加量太大时, 观察到超高分子量组分 P2 增加。与实施例 1 至 11 中制备的天然橡胶相比, 比较例 2 中制备的天然橡胶具有高门尼粘度, 加工性劣化, 并且未观察到耐摩耗性和 Tb(耐断裂性)的改善。

[0137] 接着, 在实施例 12 至 17 和比较例 3 至 6 中制备天然橡胶。

[0138] 实施例 12

[0139] 将甲酸添加到天然胶乳以使所述天然胶乳凝固, 并在凝固后的 6 小时内, 对所述固体橡胶进行机械脱水操作, 以使其水含量为 40 质量%以下。然后, 在不暴露于阳光直射的地方, 储存或老化所述控制水含量为 40 质量%以下的凝固橡胶 3 天, 然后洗涤所述凝固橡胶, 并在 130°C 下进行热风干燥 2 小时, 从而得到天然橡胶 a。根据上述表 1 中示出的组成, 得到橡胶组合物。

[0140] 实施例 13

[0141] 将甲酸添加到天然胶乳以使所述天然胶乳凝固, 并在凝固后的 6 小时内, 对所述固体橡胶进行机械脱水操作, 以使其水含量为 40 质量%以下。然后, 在不暴露于阳光直射的地方, 储存或老化所述控制水含量为 40 质量%以下的凝固橡胶 7 天, 然后洗涤所述凝固橡胶, 并在 130°C 下进行热风干燥 2 小时, 从而得到天然橡胶 b。根据上述表 1 中示出的组成, 得到橡胶组合物。

[0142] 实施例 14

[0143] 将甲酸添加到天然胶乳以使所述天然胶乳凝固, 并在凝固后的 6 小时内, 对所述固体橡胶进行机械脱水操作, 以使其水含量为 40 质量%以下。然后, 在不暴露于阳光直射的地方, 储存或老化所述控制水含量为 40 质量%以下的凝固橡胶 35 天, 然后洗涤所述凝固橡胶, 并在 130°C 下进行热风干燥 2 小时, 从而得到天然橡胶 c。根据上述表 1 中示出的组成, 得到橡胶组合物。

[0144] 实施例 15

[0145] 将甲酸添加到天然胶乳以使所述天然胶乳凝固, 并在凝固后的 6 小时内, 对所述固体橡胶进行机械脱水操作, 以使其水含量为 40 质量%以下。然后, 在不暴露于阳光直射的地方, 储存或老化所述控制水含量为 40 质量%以下的凝固橡胶 35 天, 然后洗涤所述凝固橡胶, 并在 80°C 下进行热风干燥 24 小时, 从而得到天然橡胶 d。根据上述表 1 中示出的组成, 得到橡胶组合物。

[0146] 实施例 16

[0147] 将 25 质量份固体形式的胶清胶乳添加至 100 质量份固体形式的天然胶乳, 并用甲酸使所述混合物凝固。洗涤所述凝固橡胶, 然后在 130°C 下进行热风干燥 2 小时, 从而得到天然橡胶样品 e。根据上述表 1 中示出的组成, 得到橡胶组合物。

[0148] 实施例 17

[0149] 将 50 质量份固体形式的胶清胶乳添加至 100 质量份固体形式的天然胶乳, 并用甲

酸使所述混合物凝固。洗涤所述凝固橡胶,然后在 130℃下进行热风干燥 2 小时,从而得到天然橡胶 f。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0150] 比较例 3

[0151] 用甲酸使天然胶乳凝固,洗涤所述凝固橡胶,然后在 80℃下进行热风干燥 24 小时,从而得到比较天然橡胶 3。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0152] 比较例 4

[0153] 在 60℃下储存比较例 3 中制备的天然橡胶 7 天,以制备天然橡胶 4。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0154] 比较例 5

[0155] 将甲酸添加到天然胶乳以使所述天然胶乳凝固,并在凝固后的 6 小时内,对所述固体橡胶进行机械脱水操作,以使其水含量为 40 质量%以下。然后,在不暴露于阳光直射的地方,储存或老化所述控制水含量为 40 质量%以下的凝固橡胶 1 天,然后洗涤所述凝固橡胶,并在 130℃下进行热风干燥 2 小时,从而得到比较天然橡胶 5。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0156] 比较例 6

[0157] 将甲酸添加至天然胶乳以使所述天然胶乳凝固,然后对所述凝固橡胶进行机械脱水操作,并在不暴露于阳光直射的地方储存或老化 35 天。然后,洗涤所述凝固橡胶,并在 130℃下进行热风干燥 2 小时,从而得到比较天然橡胶 6。根据上述表 1 中示出的组成,得到橡胶组合物。

[0158] 表 3 中示出实施例 12 至 17 和比较例 3 至 6 中制备的天然橡胶的聚合物组成以及使用上述天然橡胶制备的各橡胶组合物的物理性能。

[0159]

表3

	实施例						比较例					
	12	13	14	15	16	17	3	4	5	6		
天然橡胶	a	b	c	d	e	f	3	4	5	6		
P1的质量比(%) Mw: 500万至5000万	21	23	25	35	15	19	10	12	10	8		
P2的质量比(%) Mw: >5000万	7	10	15	18	10	18	20	40	15	16		
	橡胶组合物的物理性质评价(以指数表示)											
Tb	112	119	120	122	105	109	95	90	92	88		
耐摩耗性	113	115	114	117	104	108	98	92	99	85		
130℃下的门尼粘度	110	117	118	130	110	115	127	138	95	92		

[0160] 参见上述表3中示出的结果,在实施例12至17中制备的天然橡胶中,分子量为5,000,000至50,000,000的高分子量组分P1占15质量%以上。此外,分子量超过50,000,000的超高分子量组分P2占40质量%以下。与比较例1的情况相同,比较例3至4中制备的天然橡胶不满足本发明中规定的高分子量组分P1和超高分子量组分P2的比例,

而实施例 12 至 17 中制备的天然橡胶满足所述比例。

[0161] 在比较例 3 中,当进行恒定低温干燥时,观察到凝胶化。然而,大部分凝胶化导致超高分子量组分增加。此外,已经发现,在比较例 4 中,在干燥后在低温下储存常规天然橡胶时,也观察到明确的凝胶化,然而,大部分凝胶化也导致超高分子量组分增加。在比较例 5 中,进行所述机械脱水步骤和老化步骤,然而此时间没有足够长,其结果是没有充分地增加高分子量组分。此外,在比较例 6 中,不进行机械脱水步骤,进行老化步骤,这导致高分子量组分没有增加。

[0162] 可以发现,与常规产品相比,比较例 3 至 6 中制备的橡胶组合物具有较差的加工性、耐摩耗性和耐断裂性。另一方面,可以发现,在实施例 12 至 17 中,加工性保持在其保持较好的状态,耐摩耗性和耐断裂性优异。

[0163] 产业上的可利用性

[0164] 根据本发明的天然橡胶具有优异的加工性、耐摩耗性和耐断裂性,并具有高工业实用性。