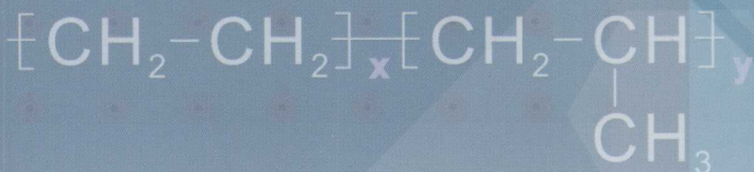
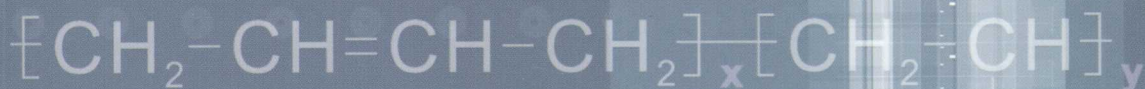


合成橡胶技术丛书

SYNTHETIC RUBBER TECHNOLOGY SERIES

主 编 曹湘洪
副主编 张爱民



第一分册

橡胶弹性物理及合成化学

Rubber Elastic Physics and Synthetic Chemistry

焦书科 周彦豪等 编著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

中国化学会 中国化学文摘社

中国化学会 中国化学文摘社 中国化学文摘社 中国化学文摘社 中国化学文摘社

中国化学会
中国化学文摘社

中国化学会 中国化学文摘社

中国化学会 中国化学文摘社

中国化学会

橡胶弹性物理及合成化学

Rubber Elasticity: Physics and Synthesis

中国化学会 中国化学文摘社

中国化学会 中国化学文摘社

中国化学会 中国化学文摘社

合成橡胶技术丛书

主 编 曹湘洪

副主编 张爱民

第一分册

橡胶弹性物理及 合成化学

焦书科 周彦豪等 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书以橡胶的结构与性能为主线,全面系统地论述了橡胶的分子结构与弹性、合成反应与橡胶品种、橡胶加工硫化技术与强伸物性之间的内在相关性,并从历史和发展的角度分析了合成橡胶的诞生、发展和未来。

本书共分5章,第1章是在讨论橡胶及其相关术语涵义的基础上,概括论述了橡胶加工硫化技术、硫化胶物性以及它们之间的关系;第2章则先对橡胶网络进行热力学分析,以揭示橡胶呈现弹性的内因和限度,随后系统地阐述了单个分子链和橡胶网络的弹性理论,及橡胶拉伸结晶行为的研究历史和现状;第3章是以橡胶分子界定参数为准绳,全面系统地论述各类聚合反应的本质和特性,及其在合成橡胶合成中的具体应用;第4章是与橡胶合成反应紧密相连,并使其付诸实施的生产技术陈述、对比分析和相关技术演进;第5章较详细地介绍了生胶交联(硫化)的必要性和各类橡胶的交联反应历程,进而从化学改性、配合改性和共混改性三方面论述了橡胶改性的理论依据和改性实效。

本书作为《合成橡胶技术丛书》的合成橡胶科学与技术基础和引论,可供从事橡胶材料合成、制造和加工行业的科技人员参考借鉴,也可作大专院校合成材料专业研究生和高年级本科生的教学参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶弹性物理及合成化学/曹湘洪主编;焦书科,周彦豪等
编著. —北京:中国石化出版社,2008
(合成橡胶技术丛书)
ISBN 978-7-80229-276-5

I. 橡… II. ①曹… ②焦… ③周… III. ①橡胶-弹性理论
②合成橡胶 IV. TQ330.1 TQ333

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第066399号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本20.5印张493千字

2008年10月第1版 2008年10月第1次印刷

定价:55.00元

《合成橡胶技术丛书》

编委会委员

主任委员：曹湘洪

委员：（按姓氏笔画排序）

王玉庆	王德充	付志峰	刘大华	齐润通
华 炜	吴棣华	金关太	张 勇	张爱民
张传贤	武冠英	赵 怡	梁爱民	焦书科
程曾越	蔡小平			

编审组成员：（按姓氏笔画排序）

刘大华 齐润通 吴棣华 张爱民 程曾越

《橡胶弹性物理及合成化学》

分册编著人员

焦书科 周彦豪等 编著

各章编写人员：第一章 焦书科 周彦豪

第二章 焦书科

第三章 焦书科

第四章 焦书科

第五章 焦书科 周彦豪 张立群 吴卫东

序

合成橡胶是一种极为重要的合成材料。尽管在三大合成材料产量中，它占有的比例最小，但是在经济和社会发展中的重要地位是无法由其他材料取代的。大到数吨重的巨型工程轮胎，小到不足一克的人工角膜，合成橡胶在汽车、建筑、机械、电器仪表、信息、航空航天、医疗卫生、生活用品等各个领域中都有极为广泛的应用，而且往往是不可或缺的重要材料，也被公认为是一种重要的战略物资。

从20世纪初期开始用金属钠催化剂聚合二甲基丁二烯生产甲基橡胶至今，经过近百年的发展，世界已形成了丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、苯乙烯类嵌段共聚物热塑性弹性体等生产规模较大的通用合成橡胶和以聚氨酯、氟橡胶、硅橡胶为代表的特种橡胶等种类齐全的合成橡胶研究开发和生产应用体系。2007年世界合成橡胶的总产量已超过1300万吨。

我国合成橡胶工业的起步较晚，但是经过近50年的努力，合成橡胶的生产能力及总体技术水平已跃居世界前列。生产的品种也覆盖了除异戊橡胶外的所有胶种。2007年我国合成橡胶的产量已达到200万吨以上，我国已成为名列世界第二位的合成橡胶生产大国和名列世界第一位合成橡胶消费大国。

更为重要的是，目前我国从事合成橡胶研究开发的科技人员经过半个多世纪的努力，相继实现了氯丁橡胶、镍系顺丁橡胶、稀土系顺丁橡胶、SBS、SIS、SEBS、溶聚丁苯橡胶、羧基丁苯胶乳和多种特种合成橡胶的工业化，并且形成了自主知识产权。同时对引进的乳聚丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶的生产技术在消化吸收的基础上进行了再创新，使生产技术水平不断提高。目前国产化技术生产的合成橡胶的生产能力已占我国合成橡胶总生产能力的50%以上，合成橡胶生产技术成为我国石油化工领域中自主研究开发并取得重大成就的范例，为我国炼油、石化及化工领域加强科技创新、实现科技成果产业化积累了宝贵的经验。

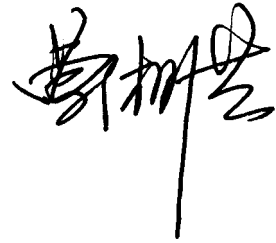
经济全球化的大趋势促使世界合成橡胶企业不断进行业务重组和整合，我国汽车工业的大发展为合成橡胶工业的发展提供了广阔的市场空间，汽车节能环保和安全要求制造车用轮胎的合成橡胶具有更优异的综合性能，使我国合成橡胶工业面临新的发展机遇和严峻挑战。世界合成橡胶科学技术的重大进步，使具有特定的几何结构的茂金属催化剂在合成弹性体中得到了应用，大幅度提

高了聚合活性位的可设定性和催化剂的生产效率，大大扩展了包括单烯烃在内的合成弹性体单体的种类，使橡塑合流技术的发展有了新的推动。双锂、多锂引发剂及载体催化剂气相聚合的研究开发，官能团、多官能团在活性负离子聚合物端基上的精确定位技术，实现了多种功能化、高性能化，大范围扩展了活性负离子聚合物的应用范围。质子阱技术的发现，大大提高了正离子聚合的可控性。离子聚合和茂金属催化剂等方面的进展使合成橡胶领域中的大分子设计，无论在研究开发，还是工业应用上都有了突破。钽系等新催化体系的发展和工业应用，显著提高了二烯烃类合成橡胶的性能。乙丙橡胶气相聚合工艺实现工业化、系列反应器或多元催化剂直接合成聚烯烃热塑性弹性体的新工艺，标志着合成橡胶生产技术取得了重大进展。而节约能源和资源，环境友好日益成为重要的技术发展要求。这些都是我国从事合成橡胶技术开发和产业化的科技人员必须面对和回应的课题。

为了适应世界合成橡胶工业依靠科技进步取得不断发展的形势，进一步推动我国合成橡胶领域科技创新和产业发展，中国石化集团公司和中国合成橡胶工业协会组织编写了这套《合成橡胶技术丛书》。全面系统收集和评估了国际合成橡胶的最新科学理论和技术成就，汇集总结了我国合成橡胶工业生产、科研开发各领域所取得的主要成果和成熟经验。“丛书”初选了《橡胶弹性物理及合成化学》《锂系合成橡胶及热塑性弹性体》《乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体》《二烯烃合成橡胶》《乳聚丁苯橡胶》《丁腈橡胶》和《氯丁橡胶》七个分册。其中第一分册是以橡胶的结构-性能为主线，从橡胶弹性原理、橡胶合成化学、聚合方法和加工技术等方面论述，并对合成橡胶发展前景进行了前瞻性的讨论。第二至第七分册基本上按合成橡胶胶种分卷，系统讨论各个胶种生产技术所涉及的合成化学、结构和性能、生产工艺技术原理、聚合反应工程、产品改性、加工应用技术、世界最新的技术和发展势态。《合成橡胶技术丛书》力求使读者对现有合成橡胶科学技术的有关基础理论、制约提高现有技术水平的实质问题和世界最新最先进技术及其发展趋势能有更全面的了解和掌握，从而对引进技术的消化吸收和改进提高，对自主创新、研究开发具有自主知识产权的先进技术工作有所裨益。

参加本“丛书”编撰的有科研、高等院校和生产企业等二十多个单位的作者，他们都是合成橡胶技术领域的资深专家、教授。在编著过程中，他们查阅了大量的文献资料，进行了浩繁的归纳整理；总结了自己从事和参与合成橡胶相关理论研究和技术开发成果。各分卷的稿件都经过“丛书”编审组和编著者认真讨论，反复修改和审查，力求使丛书具有较高的质量和学术水平。我发自肺腑地对他们为此书的成稿所付出的辛勤劳动表示敬佩和感谢。

对本丛书的编写，我们力求高起点、高水平，既具有前瞻性、指导性，又具有实用性。但是由于内容多，涉及面广，又由于我们的水平有限和经验不足，书中可能会有错误和不妥之处，恳请读者指正。



前 言

依据“丛书”主编的要求和总体安排，本书将作为《合成橡胶技术丛书》的第一分册，在内容选取和编纂方法上注重概括性、启发性和前瞻性，能够覆盖通用合成橡胶、且在编纂体例上有别于单一胶种的系统陈述。为此，本分册将以橡胶为主题，以橡胶的结构-性能为主线，从橡胶弹性原理、合成和加工技术等方面系统论述。

按照传统的分类方法，橡胶既包括天然橡胶又涵盖合成橡胶，合成橡胶又分为通用合成橡胶和特种合成橡胶。把论述主题上溯至天然橡胶是因为合成橡胶的诞生(模仿天然橡胶的弹性合成类橡胶材料)、发展(效仿天然橡胶的结构创制出“合成天然橡胶”)和研发方向(模拟天然橡胶的形变结晶行为)，乃至橡胶的加工、硫化技术等都是以天然橡胶为“模版”，或者说合成橡胶的研发思路和方法均源于天然橡胶，所以不论及天然橡胶就等于失去了“标竿”。而把论述主题下延至特种合成橡胶，一是因为橡胶改性的主要目的之一是为了制取天然橡胶不具备的特定性能的橡胶，而且某些特种橡胶只能用特定的聚合反应(聚加成反应 polyaddition reaction)来制取，所以不涉及特种橡胶，更不足以充分说明聚合反应与合成橡胶之间的密切相关性；二是为体现合成橡胶系列的完整性，给本系列丛书继通用合成橡胶之后续编特种合成橡胶留有足够的续写空间。

当然，本分册的主体内容仍是在讨论橡胶及其相关术语的内涵和揭示橡胶高弹性实质的基础上，以较大的篇幅系统地论述通用合成橡胶、热塑性弹性体和特种合成橡胶所涉及的各类聚合反应、改性反应及其加工硫化技术，并在相关章节指出相应方法的技术进步状况。

与三大合成材料中的的合成塑料和合成纤维相比，通用合成橡胶的突出特性是低强度(生胶的拉伸强度小于 0.5MPa，纯胶硫化胶的拉伸强度一般小于 3.0MPa)和高弹性(纯胶硫化胶的可逆弹性形变可达 100%~1000%)。橡胶合成的最终目的是尽可能提高其强度并使其弹性发挥至极致，并使生胶转变成有实用价值的弹性体制品。对通用合成橡胶来说，提升生胶强度和充分发挥弹性是一对矛盾，也就是说要想通过增大分子间的作用力来提高其强度必然会导致分子链柔性(或弹性)的降低。因此，对于不结晶的无定形橡胶，只能依靠外加补强剂(或反应性补强)和交联才能使硫化胶的强度达到材料所要求的水平；可是，对于可结晶的无定形立构规整橡胶，除了用上述措施来提升其强度外，还可凭借其交联网络的拉伸结晶作用大幅度提高其强度。例如像天然橡胶这样的可结晶橡胶，甚至不加任何补强剂，单凭其拉伸结晶补强就可使硫化胶的强度达到

高水平(接近 30MPa)。这正是本分册之所以把“貌似与橡胶性能无关、甚至相悖”的拉伸结晶话题引作主要论述内容的初衷之一。为了评价橡胶弹性的优劣和限度,本分册在第 2 章中还特别引入了理想网络模型和理想弹性概念。对上述诸多问题进行理性分析并列举出一些解决办法,就构成了本书论述橡胶合成反应和橡胶加工硫化技术的主体内容和重点。

近年来在合成橡胶和轮胎制造行业出现了一个新的研发热点是:要求胎面胶同时具备低滚动阻力(节能)、高抗湿滑性(刹车距离短,行驶安全)和高耐磨性(寿命长),甚至提出“全寿命轮胎”(即轮胎与车体、引擎同寿命)的设想。对此,本分册首先从胎面胶的网络结构及其完善程度、交变应力-应变特性及内耗产生的内因等微观特性进行分析,进而从活性链端改性和实现集成橡胶概念的途径论述了制取这种胎面胶的研发过程和生产现状,希望能对理解和制造高性能胎面胶有所裨益。

第 1 章“橡胶性能与结构概论”是在对橡胶及其相关术语涵义有明确认识的基础上,详细地论述了橡胶制品制造过程和方法、生胶和硫化胶物性及其性能指标。随后与生胶分子结构、聚集态结构和交联结构关联起来,阐明结构与性能之间的内在相关性,以期对生胶和硫化胶结构及物性有确切的认识,并初步建立起结构决定性能的理念。

第 2 章“橡胶弹性理论及其拉伸结晶”,首先是对橡胶网络的应力-应变进行热力学分析,揭示橡胶形变的内因主要是分子链的构象熵变,继而用橡胶分子链的构象统计均方末端距来定量描述单个分子链和橡胶网络的形变能力和限度。为了判断橡胶弹性是否发挥到极致,还建立了“理想网络”模型和理想弹性概念。橡胶的拉伸结晶虽属相变范畴,但却是立构规整橡胶硫化胶所特有的、并直接与硫化胶强度和弹性密切相关的应力-应变过程中所产生的普遍现象,故也用较大篇幅评述了天然橡胶和立构规整合成橡胶拉伸-结晶行为的研究历史和现状,希望读者能从加深理解中受到启迪。

第 3 章“橡胶合成化学”,是在梗概阐述聚合反应与合成橡胶历史渊源的基础上,以橡胶分子界定参数为准绳,系统地论述各类聚合反应及其在合成橡胶中的具体应用。各节的内容阐述和层次有不同的模式和侧重点:对传统的聚合反应侧重于本质和特点介绍;对新聚合反应则着重分析其研发思路及反应特点的应用;对利用同一类聚合反应合成不同胶种则侧重于聚合体系和工艺条件的对比分析。每类聚合反应各有优缺点,有些聚合反应可以合成多种合成橡胶,也有的聚合反应则具专一性,只能合成出一种特定结构和性能的特殊橡胶(如聚氨酯弹性体合成)。就聚合反应整体而言,似可认为:它们已发展到相当高的水平,通过反应特点的运用、相互转换、融入和组合,已合成出品种众多、性能各异的合成橡胶。但所有聚合反应目前均未达到分子设计水平,实施聚合反应

的聚合体系和工艺也还存在一些技术经济和环境问题。

第4章“聚合方法及其技术进步”，主要论述了橡胶合成反应付诸生产实施时，聚合物料体系和工艺条件的优选和实施实效(包括生产效率、产品质量、能耗和废弃物对环境的污染等)对比。本章除了对四大典型聚合方法(本体、溶液、悬浮和乳液聚合)的体系、过程及其优缺点扼要介绍外，还对由本体聚合演进而来的气相本体聚合法、由溶液聚合派生出的淤浆聚合方法及由乳液聚合演进出的一系列新聚合方法的性质、特点进行了逐一评述，并从这些方法的生产效率、产品质量、能耗、环境污染程度等方面作出技术经济评价，还参照生产实践经验和相关文献资料归纳出相应领域和环节的数项技术进步和有待进一步深入研究的问题。

第5章“橡胶的交联与改性”主要论述了交联反应的类型、交联反应的性质和历程，继而详细地评述了橡胶的化学改性、配合改性和共混改性方法及其相应的理论依据和改性实效，以期为开发新胶种和新性能橡胶制品开阔思路提供启迪信息。

为了便于有兴趣的读者查找或深究其详，各章末均列出了一些参考文献，供读者参考。

本分册是在“丛书”主编和中国石油化工集团公司、中国合成橡胶工业协会的直接指导和组织下编写，并得到北京化工大学相关部门的鼓励和支持；在编纂过程中又得到北京化工大学励杭泉教授、夏宇正、石淑先、吴友平副教授提供部分资料和文稿整理打印，励杭泉教授还对本书内容作了审定，在此一并向他们表示诚挚谢意。

本书的第2、3、4章由焦书科编写，第1和5章由焦书科、周彦豪、张立群和吴卫东共同讨论撰写。限于作者的学术水平和实践经验，本书在内容选取和处理及文字表达上，可能会有错误或欠妥之处，敬请读者指正。

编著者于北京

目 录

第1章 橡胶性能与结构概论	(1)
1.1 橡胶名称、特性和分类	(1)
1.1.1 从天然橡胶到合成橡胶	(1)
1.1.2 橡胶及其相关术语的涵义	(2)
1.1.3 橡胶的分类	(7)
1.2 生胶流变行为与橡胶加工硫化技术	(8)
1.2.1 生胶的流变行为	(9)
1.2.2 生胶加工工序和加工工艺	(15)
1.2.3 混炼胶的硫化和交联	(24)
1.2.4 混炼配方和配方设计	(32)
1.3 橡胶结构及其分子运动特征	(36)
1.3.1 分子链结构与分子链柔性	(37)
1.3.2 聚集态结构	(40)
1.3.3 交联结构	(44)
1.4 硫化胶物性与结构的关系	(45)
1.4.1 硫化胶的主要物理性能	(45)
1.4.2 硫化胶的力学性能及其与分子结构的关系	(45)
1.4.3 橡皮耐热、氧化性能与结构的关系	(57)
参考文献	(62)
第2章 橡胶弹性理论及其拉伸结晶	(64)
2.1 橡胶的形态和受力变形特征	(64)
2.2 橡胶网络形变的热力学分析	(64)
2.2.1 拉伸形变过程中的构象熵	(64)
2.2.2 拉伸形变热效应	(66)
2.3 单个分子链的弹性理论	(68)
2.3.1 高分子链的构象	(68)
2.3.2 橡胶分子链的构象统计	(71)
2.3.3 分子链柔性的表征	(76)
2.4 橡胶网络的弹性理论	(77)
2.4.1 橡皮形变类型及描述应力-应变行为的基本物理量	(77)
2.4.2 网络结构及其弹性形变	(79)
2.4.3 网络形变的状态方程	(81)

2.4.4	天然橡胶的高度拉伸形变	(85)
2.5	橡胶的拉伸结晶	(88)
2.5.1	天然橡胶的拉伸结晶	(88)
2.5.2	合成橡胶的拉伸结晶	(92)
2.5.3	橡皮拉伸结晶研究现状分析	(100)
	参考文献	(101)
第3章	橡胶合成化学	(102)
3.1	合成橡胶与聚合反应的历史渊源	(102)
3.1.1	阴离子聚合与共轭二烯烃橡胶	(102)
3.1.2	异丁烯阳离子共聚与丁基橡胶	(104)
3.1.3	自由基乳液共聚与乳聚丁苯橡胶	(105)
3.1.4	配位聚合与立构规整橡胶	(106)
3.2	橡胶分子界定参数	(108)
3.3	橡胶合成反应	(110)
3.3.1	自由基聚合	(110)
3.3.2	阴离子聚合	(137)
3.3.3	阳离子聚合	(156)
3.3.4	配位聚合	(165)
3.3.5	共聚合反应	(180)
3.3.6	开环聚合	(192)
3.3.7	缩合聚合反应与聚硫橡胶	(202)
3.3.8	聚加成反应与聚氨酯弹性体	(204)
	参考文献	(209)
第4章	橡胶合成方法及其技术进步	(215)
4.1	本体聚合	(217)
4.1.1	典型的本体聚合及其优缺点	(217)
4.1.2	最早用以合成橡胶的本体聚合	(218)
4.1.3	本体聚合方法的技术进步	(218)
4.2	悬浮聚合	(226)
4.2.1	悬浮聚合体系	(226)
4.2.2	自由基悬浮聚合成粒机理	(227)
4.2.3	用以合成橡胶的悬浮聚合实例	(227)
4.3	乳液聚合	(228)
4.3.1	乳化剂及其作用	(228)
4.3.2	乳液聚合机理及动力学	(230)
4.3.3	乳液聚合法合成橡胶实例及分析	(234)
4.3.4	乳液聚合新技术	(236)

4.4 溶液聚合	(243)
4.4.1 溶液聚合中溶剂的性质和作用	(244)
4.4.2 溶液聚合工艺实例	(245)
4.4.3 溶液聚合的技术进步	(246)
参考文献	(249)
第5章 橡胶的交联和改性	(251)
5.1 橡胶的(硫化)交联反应	(251)
5.1.1 化学交联与物理交联	(251)
5.1.2 二烯烃类橡胶的(硫化)交联	(252)
5.1.3 饱和橡胶的(硫化)交联	(262)
5.1.4 交联网络结构对硫化胶性能的影响	(264)
5.1.5 互穿聚合物网络(Interpenetrating polymer networks, 简称 IPN)	(265)
5.2 橡胶的化学改性	(265)
5.2.1 活性链端改性	(266)
5.2.2 异戊橡胶与特定试剂反应改性	(268)
5.2.3 加氢改性	(270)
5.2.4 卤化改性	(272)
5.2.5 磺化改性	(280)
5.2.6 环氧化改性	(282)
5.2.7 单体在橡胶基体中聚合改性	(283)
5.3 合成橡胶的配合和共混改性	(283)
5.3.1 配合改性	(283)
5.3.2 共混改性	(288)
参考文献	(306)

第 1 章 橡胶性能与结构概论

1.1 橡胶名称、特性和分类

1.1.1 从天然橡胶到合成橡胶

橡胶一词源于由橡胶树汁(胶乳)制得的橡胶球。远在 1496 年前,南美海蒂岛上的居民玩着一种橡胶球游戏。他们从当地的橡胶树杆上割开裂口流出的白色胶乳(当时称作“cahu-chu”即树的眼泪)制得了橡胶球,由于这种球落在地上能够回跳很高,从而成为弹跳球游戏的玩具。这种以来源的“橡胶树汁”而得名、并具弹性的物质流传至今就成为橡胶的正式名称。因为橡胶树是天然长成的,故称为天然橡胶;同时将直接从胶乳凝聚出来、并经熏干的固体橡胶称作生(橡)胶。生胶是线形分子,在拉伸时虽可发生弹性形变,但当撤去外力后往往不能迅速恢复原状,因而生胶还不是力学性能很好的弹性材料,直至 1839 年 Goodyear 发明了橡胶加硫磺硫化,使线形的生胶分子以共价键($-S-S-$ 或 $-C-S-$)交联成网状结构,藉此抑制了由分子位移所产生的塑性变形,才使生胶转化为力学性能好、且能发生可逆形变的弹性体,因此把这种生胶加硫磺硫化的交联反应,称作橡胶的硫化或“熟化”,所形成的橡胶就叫作硫化胶、交联橡胶或橡皮。

天然橡胶有两种:一种是产自巴西三叶橡胶(*Hevea brasiliensis*)树的软橡胶,其主要成分为顺式-1,4-聚异戊二烯;另一种是从杜仲橡胶树的皮、枝、叶和果实提取的杜仲胶,也常称古塔波胶或巴拉塔胶(Hard balata),其主要成分为反式-1,4-聚异戊二烯。二者的化学组成完全相同,只是其微观结构正好相反,从而导致前者为无定形结构并具良好弹性的橡胶,而后者却是结晶性硬橡胶,由此可见微观结构对决定宏观性质的重要性。正是由于它们性质上的显著差别,故通常所说的天然橡胶,大都是指顺式结构的巴西三叶胶。

众所周知,种植橡胶树不仅受天候条件、地域的限制,而且其产量还受种植面积、割胶周期的制约,因而天然橡胶的产量和增产速度显然难以满足社会对弹性材料日益增长的需求。正是这种应用需求促使各国的化学家从分析天然橡胶的组成开始(1826 年,Michael Farady 用化学法分析了天然橡胶的组成,确定了其组成实验式为 C_5H_8 ^[1],继而在 1860 年 Greville Williams 又从天然橡胶的裂解产物中蒸馏分离出异戊二烯^[2]),试图通过共轭二烯烃(如异戊二烯、二甲基丁二烯和丁二烯)的聚合来合成类似橡胶弹性的聚合物。经过众多科学家的开创性研究,终于在 1910 年 Friedrich Bayer 公司以二甲基丁二烯为单体用两种热聚合方法分别生产出两种甲基橡胶(一种是用以制取硬橡胶制品的 H 型甲基橡胶,另一种是专用于制造软橡胶制品的 W 型甲基橡胶)^[3,4];前苏联根据 Lebegev 的丁二烯用钠聚合的研究,于 1932 年建成了合成丁钠橡胶的工业化装置,由此揭开了合成橡胶工业生产的序幕,1932~1943 年陆续有乳液聚合丁二烯橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶,以及聚硫橡胶、丁基橡胶等投入工业化生产;20 世纪 50 年代中、后期(1955~

1960年)由于发现了 Ziegler - Natta(简称 Z - N)催化剂和锂系引发剂(如 RLi),导致了立构规整橡胶如异戊橡胶(曾称作“合成天然橡胶”)、顺丁橡胶,新型橡胶如乙丙橡胶、溶液聚合丁苯橡胶等的诞生和蓬勃发展;20世纪60年代以后,随着各种活性聚合和新型聚合反应的发现,促使序列规整聚合物(如 SBS、SIS、SAS 和 SEBS 等)和各类热塑性弹性体(或称热塑性橡胶)迅速成为合成橡胶的重要分支。至此可以看出,合成橡胶的诞生和发展与新型引发剂(或催化剂)的开发、新型聚合反应的发现以及相应生产技术的确立是密不可分的,也就是说聚合反应是合成橡胶工业诞生和发展的理论基础。到2000年世界合成橡胶的产、耗量已达1000万吨/年左右,是天然橡胶的年产量的2倍。合成橡胶工业已成为提供弹性材料的支柱产业。

1.1.2 橡胶及其相关术语的涵义

如上所述,“橡胶”术语在书刊和行业中已沿用了数百年,而且已派生出很多相关术语,诸如:天然橡胶、合成橡胶、合成天然橡胶、类橡胶(Rubber-like body 或 Rubber-like materials)、生橡胶(或原料胶)(Raw rubber)、熟橡胶、硫化胶、橡皮、硬橡胶(Hard rubber)、软橡胶(Soft rubber)、橡胶制品、弹性体及热塑性橡胶、热塑性弹性体等。长期以来这些术语在行业使用中经常发生混淆。例如橡胶时而指天然橡胶或合成橡胶(类橡胶)等生胶,时而又指硫化胶、熟橡胶或橡皮,很多情况下又是泛指;在论述橡胶性能、橡胶弹性的书刊中经常因主体对象(生胶还是硫化胶)不清而造成概念混乱导致误解;由于生胶和硫化胶都俗称橡胶,导致生产生橡胶的合成橡胶工厂和生产橡胶制品(把生胶加工硫化成硫化胶)的橡胶加工厂同名叫“橡胶厂”。由于“橡胶”术语沿用已久,所以一提及橡胶人们立即意识到它是一种弹性物质,于是又把橡胶与其特性(弹性)连系在一起,后来 ASTM(D833)又推荐采用弹性体(Elastomer)一词来涵盖原用的橡胶、生胶、熟胶和硫化胶等的含义^[5]。这样一来,弹性体几乎又成为橡胶一词的同义语,由此导致目前在文献、书刊和实践中存在着多词共存混用的局面。

随着科学技术的发展和现代命名原则的规范化、系列属性化,上述多词共存混用的局面正在逐渐澄清,而且橡胶名称和橡胶弹性概念也日趋合理明确。

1. 橡胶与弹性体

依据现代科学的命名原则,即按物质的结构或性质命名。这种因来自“橡胶树汁”而得名的橡胶,它既未反映出这种物质的结构,又没有表达出这种物质的特性,因而橡胶一词只不过是一个需要附加定义(如弹性)或说明的俗称或习惯用语。橡胶名称虽来源于橡胶树但按其结构应命名为顺式1,4-聚异戊二烯,这一命名虽科学合理,但是一则学名太长不够通俗,二则缺乏概括性,因而按其突出的弹性把这类物质取名为弹性体似乎更加准确合理。近代书刊如《合成橡胶》一书中第I到V章的合成橡胶均称弹性体(Гармонова И. В.,《Синтетический Каучук》(1983),《弹性体手册》(Bhowmick A K, Stephens H L, “Handbook of Elastomer” 2001)一书几乎把天然橡胶以外的合成橡胶均称作合成弹性体,以及“Elastomer”等专业期刊,都采用弹性体来取代橡胶可能就是基于上述认识。关于热塑性弹性体。20世纪60年代初发现第一个热塑性聚氨酯橡胶时,由于它可热塑加工、所以当初曾称作热塑性橡胶。随着众多热塑性橡胶的发现,以及对这种橡胶既具热塑性又可呈现弹性本质认识的深化,在文献和书刊中广泛采用的术语是热塑性弹性体(Thermoplastic elastomer)。

由此可见,橡胶取名有按其来源发展为依据其弹性特征命名的趋势,弹性体几乎成为橡胶

一词的同义语。由于这两个术语的概括面和范围基本相同，同时多数情况下又都是泛指，所以直到现在，橡胶和弹性体一直在并存混用。但是如果我们对橡胶和橡胶弹性的原始定义进行仔细推敲，并和原始定义的弹性体弹性进行对比就会发现，橡胶弹性和弹性体弹性是有明显区别的。

(1) 橡胶和橡胶弹性：美国材料试验协会颁布的 ASTM D1566-07a 标准(橡胶相关标准术语学)和国际标准化组织 ISO 1382-1982(E/F/R)曾对橡胶作出如下几乎雷同的定义：“橡胶是一类能在大形变迅速而强烈地(quickly and forcibly)恢复、且能够或已经被改性成不溶态(即在沸腾的苯、甲乙酮或乙醇-甲苯共沸物等溶剂中不溶解、但能被上述溶剂溶胀)的材料。这一定义包含两层意思，一是指橡胶在外力(如拉伸力)作用下可发生大形变(一般认为伸长率 $\geq 200\%$ 为大形变)，解除外力后，大形变又可迅速恢复；二是这种材料能够或已经处在其改性态(即交联成不溶物)。为了进一步确定处于改性态橡胶的力学特性，ASTM D1566-07a 又对橡胶改性态的弹性作出如下限定：“橡胶在其改性态无稀释剂时，于室温(18~29℃)环境下，将橡胶条拉伸至原长度的2倍(即伸长率=100%)，并在该长度保持1min，当撤去外力后，试样在1min内至少要回缩到原长度的1.5倍以下的材料(rubber in its modified state, free of diluents, retracts within 1 min to less than 1.5 times its original length after being stretched at room temperature (18 to 29℃) to twice its length and held for 1 min before release.)”。这种拉伸一回缩特性称作橡胶弹性，而具备这种性能的材料就称作橡胶”。这一规定虽比上述定义的橡胶更具条件限定性，也能概括生胶和硫化胶的弹性和改性态，从而把生胶和硫化胶都归属于橡胶范围。但是，它描述的只是橡胶试样在低形变速率下、且伸长比只有2、回缩能力和倍率也小的应力-应变行为(弹性)，而不是上述定义中所指的大形变的恢复能力(高弹形变)，从而也就不能从分子水平上识别和说明生胶和硫化胶在结构和性能上的显著差别。

随后的发展是，有人把橡胶弹性定义为：在较小的外力($< 1\text{MPa}$)作用下可以发生大形变(伸长率可达1000%)，撤去外力后形变又可以恢复，在环境温度下能呈现如上高弹性的聚合物称作橡胶。继而对能呈现高弹性的橡胶分子作出如下界定：“橡胶需是高分子量聚合物(分子量一般是数十万到上百万)，其分子间作用力很小，长链分子为柔性链，其玻璃化温度低($T_g = -110 \sim -30^\circ\text{C}$)，在常温无负荷条件下，分子链呈卷曲状并堆积成无定形态；绝大多数情况下，橡胶分子链必须经轻度交联(硫化)才能使其弹性得以充分发挥。”^[5]

(2) 弹性和弹性体：ASTMD1566-07a 对弹性体弹性的定义是：材料在受力时发生大形变、撤去外力后形变可迅速恢复到接近初始形状和尺寸。具备上述弹性的聚合物就称作弹性体(elasticity-rapid recovery of a material to its approximate initial shape and dimension after substantial deformation by force and subsequent release of that force, elastomer is an elastic polymer.)”。

早在1939年 Fisher 就对天然和合成的可硫化产物采用过弹性体专用术语，其定义是：“弹性体是一类能在常温下反复拉伸至200%以上、除去外力后又能迅速恢复到(或接近)原来长度或形状的聚合物”；“弹性体可看作是一类在低应力下容易发生很大可逆形变的聚合物材料或制品”^[6]。

对以上两种弹性描述——一种是从橡胶的定义出发为其改性态(硫化胶)规定的“橡胶弹性”，另一种是从弹性的定义出发推演的弹性体应具备的弹性——进行仔细对比后发现：二者既有共性，但差别也很明显。其共性是二者都可在低应力作用下发生大形变，大形变