



日本橡胶协会 编

王作龄 张卓娅 译

橡胶试验方法

(原著第三版)

XIANGJIAO
SHIYAN FANGFA



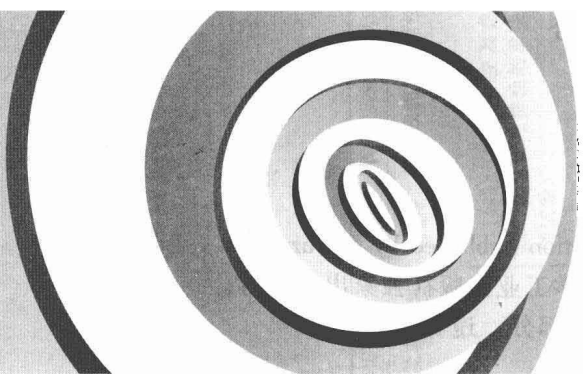
化学工业出版社

橡胶试验方法

(原著第三版)

日本橡胶协会 编

王作龄 张卓娅 译



XIANGJIAO
SHIYAN FANGFA



化学工业出版社
· 北京 ·

橡胶试验方法（原著第3版）由日本橡胶协会编写。该书对生胶、配合剂、混合胶料、硫化胶、胶乳的基本特性、加工性能和试验方法，橡胶制品的安全卫生与试验方法等进行了系统的论述。针对每一种试验方法，重点介绍原理、试验仪器、试验方法特点、注意事项、引用标准等。有关日本橡胶原材料和制品的安全、卫生法规及相关标准等非常值得借鉴。

该书能为橡胶、热塑性弹性体、配合剂及橡胶制品研发、生产、使用、质量检验乃至经销和管理者提供参考。

图书在版编目（CIP）数据

橡胶试验方法/日本橡胶协会编；王作龄，张卓娅译.
北京：化学工业出版社，2011.10
ISBN 978-7-122-11722-9

I. 橡… II. ①日…②王…③张… III. 橡胶-试验方法 IV. TQ330-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2011）第 129811 号

ゴム試験法，第 3 版/by 日本ゴム協会

ISBN 9784621076576

Copyright © 2006 by 丸善株式会社.

All rights reserved.

Authorized translation from the Japanese language edition published by Maruzen Co., Ltd.

本书中文简体字版由 Maruzen Co., Ltd. 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分，违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2008-1319

责任编辑：赵卫娟 宋向雁

装帧设计：杨 北

责任校对：郑 捷

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

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 32¼ 字数 931 千字 2012 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

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

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：120.00 元

版权所有 违者必究

前 言

该书最初的版本是于 1963 年发行的《橡胶试验法》，其后为了适应橡胶技术的迅速发展，在十五年后研究了该书的修订发行问题。但后来主动放弃这一想法，是想使这第一版成为绝版，而在 1980 年发行了《橡胶试验法（新版）》。在第二版中，乙丙橡胶、表氯醇橡胶、丙烯酸酯橡胶、氟橡胶、硅橡胶等作为原料聚合物出现了。从这件事也可以了解到这十五年间技术革新的迅猛程度。

从第二版发行后已经又过了 25 年。在此期间，顺应国际化发展，推进了日本工业标准（JIS）向国际标准（ISO）的整合。热塑性弹性体已占领了大部分的市场。至此对卫生、环境问题的考虑已成为重要的事情。对汽车配件所要求的性能更高了，并要求进行由耐油试验、耐热试验和动态试验组成的复合性试验。作为改版的第三版，此次该书以《橡胶试验法》（第 3 版）的形式发行。

从原材料、辅助材料到卫生试验的广大范围内的实际试验方法，搜集包含其理论背景、且在实际使用的最新的知识编写成书实在是一件很大的工作。在此对付出宝贵时间执笔的日本橡胶协会出版规划委员会工作小组的各位和承担出版事务的事务局的诸位先生的努力表示敬意和谢意。

该书的发行可以说是汇集了与日本橡胶协会相关的技术者、研究者的集体智慧。促成这件事的背后是有以作为本协会标准化分会的实质性活动基地的日本橡胶工业会 ISO/TC45 国内审议委员会及本协会的卫生问题研究分科会、成型加工技术研究分科会为首的 13 个研究分科会的勤勤恳恳的工作。再次表示敬意。

毋庸置疑，该书是与橡胶、弹性体有关的企业、研究机构必备的书籍。期待广大的技术人员、研究人员对该书能使用并喜欢。

日本橡胶协会会长 井上 隆

2005 年 12 月

译者前言

《ゴム试验法》(第三版)是由日本橡胶协会组织编写、日本丸善株式会社 2006 年 1 月 30 日出版发行的科技实用类专著。其第一版本是 1963 年发行的《橡胶试验法》，第二版本是 1980 年发行的《橡胶试验法(新版)》。

参与《ゴム试验法》(第三版)编写的有 63 人，均是在日本多年从事橡胶及热塑性弹性体的材料或配合剂研究、研发或生产橡胶、热塑性弹性体的橡胶制品或橡塑制品以及从事橡胶及热塑性弹性体的物化性能测试或从事此类测试设备研发制造的专家学者，且这些编写者截至该书出版时仍在原供职单位工作。

《ゴム试验法》(第三版)对橡胶的结构、基本特性与试验方法，配合剂的种类与试验方法，混合胶料的加工特性与试验方法，硫化橡胶、热塑性弹性体的基本特性与试验方法，胶乳的基本特性与试验方法以及橡胶制品的安全卫生问题与试验方法进行了全面、系统的介绍，特别是有关橡胶制品用原材料和制品的安全、卫生法规及标准对我们有借鉴作用。该书依据相关的日本工业标准或美国材料学会标准或国际标准介绍了各种试验方法的原理，试验方法的特点，试验中的注意事项等，给出了具体的标准编号，但略去了具体的试验操作步骤(并非标准汇编)，既简洁又给出了进一步查找的线索。该书编写中查阅了大量的参考文献，全书总计引用文献 856 篇次，其中日文 447 篇次，西文 409 篇次，为使用者提供了大量的信息。

衷心希望《ゴム试验法》(第三版)的翻译出版能为橡胶及热塑性弹性体、橡胶补强填充材料、橡胶助剂以及橡胶和热塑性弹性体制品的研究、生产、使用、质量检验乃至经销、管理者提供有效的帮助。

译者

2011 年 6 月

目 录

绪论	1
参考文献	3
第一章 生胶的结构、基本特性与试验方法	4
1.1 生胶的种类与特征	4
1.1.1 前言	4
1.1.2 生胶的分类	4
1.1.3 生胶的特征	6
参考文献	12
1.2 分子量、分子量分布及支化度、凝胶	13
1.2.1 前言	13
1.2.2 平均分子量和分子量分布	13
1.2.3 分子量和分子量分布的测定方法	14
参考文献	21
1.3 玻璃化温度和熔点	21
1.3.1 前言	21
1.3.2 玻璃化温度和熔点	22
1.3.3 各种试验机的性能与相关问题	25
1.3.4 存在问题和试验的界限	27
参考文献	27
1.4 生胶的结构与鉴定	27
1.4.1 前言	27
1.4.2 微结构与分子链形式	28
1.4.3 末端结构和支化	33
1.4.4 共聚形式	33
1.4.5 非橡胶成分和反常基团	35
1.4.6 结语	36
参考文献	37
1.5 试样制备一般顺序和生胶通用试验方法	37
1.5.1 采样方法	37
1.5.2 混炼方法	39
1.5.3 试样制备	45
1.5.4 挥发分测定	46
1.5.5 灰分测定	48
参考文献	49
1.6 各种橡胶的结构和特性与特有的试验方法	49
1.6.1 天然橡胶和聚异戊二烯橡胶	49
1.6.2 丁苯橡胶	51
1.6.3 顺丁橡胶	53

1.6.4	氯丁橡胶	55
1.6.5	丁基橡胶	56
1.6.6	丁腈橡胶	57
1.6.7	乙丙橡胶	59
1.6.8	丙烯酸酯橡胶	61
1.6.9	氟橡胶	63
1.6.10	氯醚橡胶	64
1.6.11	硅橡胶	65
	参考文献	67
第2章	配合剂种类与试验方法	69
2.1	配合剂分类与特征	69
2.1.1	前言	69
2.1.2	补强剂	69
2.1.3	软化剂和增塑剂	71
2.1.4	防老剂	71
2.1.5	促进剂	72
2.1.6	硫化剂	73
2.1.7	助剂	74
2.1.8	填充剂	74
	参考文献	75
2.2	配合剂通用试验方法	75
2.2.1	试样制备一般程序	75
2.2.2	配合剂一般试验方法	77
	参考文献	82
2.3	配合剂特有试验方法	82
2.3.1	橡胶用有机化学品	82
2.3.2	炭黑和白炭黑等补强材料	85
2.3.3	无机配合剂分析方法	86
2.3.4	操作油和增塑剂等分析方法	87
2.3.5	其他	88
	参考文献	88
第3章	未硫化橡胶加工性能与试验方法	89
3.1	未硫化橡胶试验方法分类和技术开发状况	89
3.1.1	前言	89
3.1.2	未硫化橡胶试验方法分类	89
3.1.3	未硫化橡胶试验的技术开发状况	90
3.2	炼胶加工性	90
3.2.1	前言	90
3.2.2	开放式炼胶机的加工性	92
3.2.3	密炼机的加工性	96
3.2.4	其他炼胶机械	99
3.2.5	炼胶加工性评价方法	99
3.2.6	近期研究动向	101
	参考文献	102

3.3 挤出加工性	103
3.3.1 挤出量	103
3.3.2 黏度	104
3.3.3 挤出膨胀	105
3.3.4 熔体破坏	106
3.3.5 巴格利 (Bagley) 末端效应修正	107
3.3.6 黏弹性	107
3.3.7 关于 ASTM D2230	108
参考文献	109
3.4 试样制作一般程序	109
3.4.1 前言	109
3.4.2 试样制作方法的重要性	109
3.4.3 橡胶混炼机理	110
3.4.4 标准原材料和实验用标准配方	110
3.4.5 试样制作用混炼装置	111
3.4.6 混炼程序	112
参考文献	113
3.5 硫化方法	113
3.5.1 前言	113
3.5.2 各种硫化方法	113
3.5.3 试验用硫化装置	114
3.5.4 制作试样的硫化条件	116
3.5.5 制作试样的硫化	117
3.5.6 特殊硫化条件	118
3.5.7 结语	119
参考文献	119
3.6 硫化程度试验	119
3.6.1 前言	119
3.6.2 平衡溶胀度的硫化程度试验	120
3.6.3 由应力-应变曲线求硫化程度的方法	124
3.6.4 应用型可塑度试验机硫化程度试验和门尼焦烧试验	125
3.6.5 振荡式硫化程度试验	126
3.6.6 结语	141
参考文献	141
3.7 可塑度	142
3.7.1 前言	142
3.7.2 可塑度计应具备的时标	143
3.7.3 可塑度计种类	144
参考文献	149
3.8 黏着与防黏	151
3.8.1 黏着	151
3.8.2 防黏	159
参考文献	159
3.9 配合剂分散度	160

3.9.1	炭黑分散度的评价	160
3.9.2	其他配合剂分散度测定方法	165
	参考文献	165
3.10	未硫化橡胶分析方法	166
3.10.1	炭黑凝胶的定量分析	166
3.10.2	可溶橡胶分的分子量测定	166
3.10.3	促进剂的定量分析	167
3.10.4	其他组成分析	168
3.10.5	未硫化橡胶的喷霜物分析	168
3.10.6	橡胶由再沉淀精制	169
第4章	硫化橡胶、热塑性弹性体的基本特性与试验方法	170
4.1	橡胶的物理“黏弹性”	170
4.1.1	高分子的弹性、黏性、黏弹性	170
4.1.2	应力、应变与弹性模量、黏度	172
4.1.3	黏弹性函数	175
4.1.4	合成曲线	177
4.1.5	高分子黏弹性的典型事例	179
4.1.6	橡胶材料线性黏弹性的测定举例	180
4.1.7	非线性黏弹性问题	181
	参考文献	182
4.2	橡胶的化学“交联与老化”	183
4.2.1	前言	183
4.2.2	通用橡胶的交联特点	183
4.2.3	化学交联	184
4.2.4	物理交联	186
4.2.5	老化	188
4.2.6	小结	190
	参考文献	190
4.3	硫化橡胶试验方法的分类与构成	192
4.3.1	前言	192
4.3.2	硫化橡胶的物理特性与物理试验方法	192
4.4	评价试样制作的一般事项	195
4.4.1	前言	195
4.4.2	试样制作方法的重要性	195
4.4.3	试片制作方法	196
	参考文献	197
4.5	静态试验	198
4.5.1	硬度试验	198
4.5.2	拉伸、压缩、剪切试验	210
4.5.3	撕裂试验	221
4.5.4	大变形力学试验	226
4.5.5	永久变形试验	231
	参考文献	239
4.6	动态试验	240

4.6.1	动态性能试验	240
4.6.2	疲劳试验	253
4.6.3	回弹性试验	266
4.6.4	磨耗试验	269
4.6.5	摩擦试验	283
4.6.6	减振与防振试验	292
参考文献		301
4.7	耐寒试验	305
4.7.1	前言	305
4.7.2	耐寒试验的种类与试验方法	305
4.7.3	试验温度与状态调节	306
4.7.4	各种耐寒试验(低温试验)方法	308
4.7.5	结语	320
参考文献		320
4.8	热老化、耐放射线、耐候性及燃烧性试验	321
4.8.1	热老化试验	321
4.8.2	耐候性试验	329
4.8.3	臭氧老化试验	345
4.8.4	燃烧性试验	354
4.8.5	耐放射线试验	360
参考文献		365
4.9	耐油、耐化学品性试验	366
4.9.1	前言	366
4.9.2	溶胀曲线	366
4.9.3	浸渍试验方法分类	367
4.9.4	浸渍试验方法	367
参考文献		370
4.10	气体透过和液体透过试验	371
4.10.1	前言	371
4.10.2	气体(液体)透过原理	371
4.10.3	气体透过性试验方法分类	371
4.10.4	气体透过性试验方法	371
参考文献		375
4.11	电性能试验	375
4.11.1	前言	375
4.11.2	电绝缘特性	376
4.11.3	介质特性	383
参考文献		388
4.12	黏合试验	388
4.12.1	前言	388
4.12.2	黏合理论、黏合技术和黏合方法	389
4.12.3	黏合试验分类	390
4.12.4	黏合试验方法	392
4.12.5	结语	401

参考文献	401
4.13 污染试验	403
4.13.1 前言	403
4.13.2 污染现象分类	404
4.13.3 试验方法概要	404
4.13.4 试验方法分论	406
4.14 热导率试验	408
4.14.1 前言	408
4.14.2 试验方法分类	408
4.14.3 试验方法分论	409
参考文献	412
4.15 硫化橡胶分析方法	413
4.15.1 溶剂抽出	413
4.15.2 橡胶烃定性分析	414
4.15.3 炭黑定量分析	415
4.15.4 灰分定性分析	417
4.15.5 热重分析法的橡胶组成比	417
4.15.6 炭黑定性分析	418
4.15.7 锌的定量分析	419
4.15.8 总硫量测定	419
4.15.9 游离硫的定量分析	420
4.15.10 硫化物硫黄的定量测定	421
4.15.11 结合硫的定量分析	421
4.15.12 防老剂的分析	421
4.15.13 促进剂的定性分析	422
4.15.14 交联状态和网状链密度的定量分析	424
4.15.15 玻璃化温度的测定	427
第5章 胶乳的基本性能和试验方法	428
5.1 胶乳的特征和试验方法	428
5.1.1 胶乳的种类及特征	428
5.1.2 胶乳试验方法概述	429
5.2 试样制作的一般顺序	431
5.2.1 原料胶乳取样和处理方法	431
5.2.2 干燥与硫化胶膜处理方法	431
5.3 原料和配合胶乳的试验方法	432
5.3.1 原料胶乳的通用试验方法	432
5.3.2 原料胶乳特有的试验方法	436
5.3.3 原料合成胶乳特有的试验方法	439
5.3.4 配合胶乳试验方法	441
参考文献	443
5.4 干燥和硫化速率的试验方法	443
5.4.1 拉伸试验	443
5.4.2 平衡溶胀率的测定	445
5.4.3 老化试验	446

5.4.4	硬度试验	446
5.4.5	其他试验	446
5.5	胶乳制品特有的试验方法	446
5.5.1	浸渍制品和注模制品	446
5.5.2	泡沫橡胶等缓冲材料试验方法	448
5.5.3	乳液黏合剂试验方法	449
5.5.4	胶丝试验方法	450
5.5.5	乳液涂料试验方法	450
5.5.6	地毯背衬材料试验	451
5.5.7	胶布试验	451
第6章	橡胶制品的卫生问题与试验方法	454
6.1	前言	454
6.2	橡胶助剂和橡胶制品的安全性评价	454
6.2.1	橡胶助剂安全性评价	454
6.2.2	橡胶制品安全性评价	465
6.2.3	食品用橡胶制品的安全性评价	470
6.2.4	医用橡胶制品安全性评价	472
6.2.5	家用橡胶制品的安全性评价	476
	参考文献	477
6.3	确保橡胶制品安全性的工作组织	478
6.3.1	由橡胶制品引起危害健康的实况——消费者问卷调查	478
6.3.2	查明橡胶制品危害健康的原因	478
6.3.3	橡胶制品的信息传递实况——化学物质等安全数据表 (MSDS) 和制品标志	483
	参考文献	484
6.4	评价橡胶制品安全性的课题	484
6.4.1	评价安全性的工作组织	484
6.4.2	生产厂家的职责	485
6.4.3	危害健康的信息源	486
附录1	测定值的处理方法	488
	参考文献	496
附录2	标准代号与标准制定机构一览表	497
附录3	与生胶和橡胶物理试验有关的主要国家的标准一览表	498

绪 论^[1~3]

15 世纪末哥伦布发现了天然橡胶（生胶的一种，简称 NR）并将其传到欧洲。此前，NR 仅作为一种珍品使用，而从 18 世纪后半期开始到 19 世纪前半期的工业革命时代情况发生了变化，即开始逐步将 NR 付诸于实际应用，如用作擦字橡皮、防水布、吊袜带、吊裤带等的材料。这样，随着科学技术的发展，在橡胶加工和使用方法方面的改进也得以加强，橡胶的性能得到巨大提高，其用途进一步扩大。此外，从 20 世纪初开始，多种合成橡胶的开发加速，而这些合成橡胶具有天然橡胶不具有的性能。因此，以轮胎为主，胶带、胶管、密封垫等各种密封材料以及橡胶手套、胶黏带、橡皮圈等橡胶制品成为当今人们生活不可缺少的物品。橡胶得到这么广泛应用的原因是，橡胶受外力作用时产生较大的伸长等变形，而除去外力时变形瞬时基本恢复至原状，具有金属和塑料等材料不能代替的特殊性质和橡胶弹性。

橡胶虽然是固体，但同时也是能发挥类似气体体积弹性的特异性能和橡胶弹性的独一无二的材料。而这种特性的体现基于橡胶是由即使在低温下由于主链间的内旋转也能进行微布朗运动的玻璃化温度（ T_g ）低的链状高分子所构成。但是，对于只有 T_g 低的链状高分子，多数场合成为具有黏糊糊状态的黏性橡胶，其弹性程度较低且耐久性较差等，不能满足上述橡胶制品所需性能，只能得到缺乏实用性的制品。

1839 年由美国人 C. Goodyear 偶然发现的橡胶硫化方法是对解决上述问题贡献最大的革新技术。即在 NR 生胶中混入硫黄分散后进行加热的橡胶硫化方法，是能使 NR 生胶进行三维交联，失去黏性，显著提高橡胶弹性、橡胶强度和耐久性的划时代发明。在“高分子”的概念尚未确定的时代（正式确认高分子的存在是在 90 多年前的 1930 年），对于这种橡胶来说，完成最大发明的动力是来自人们对科学与技术发展的极大兴趣。在发明这种硫化橡胶以后，NR 硫化橡胶的用途和需求扩大，开发了从胶鞋、胶球等到工业革命出现的铁道用减振橡胶类、伴随家用电话普及的电线包覆材料和充气轮胎等涉及多领域的各种制品。另外，作为橡胶的交联方式，现在除了硫黄硫化外还开发了过氧化物交联、金属交联、树脂交联等各种方法，可根据制品的用途和性能分别选用。

在上述橡胶的用途和需求扩大中，有几项能提高橡胶弹性材料的重要发明，即所谓的橡胶的三大发明。其中第一项发明当然是提高上述橡胶质量的橡胶硫化法。

第二项发明是 1904 年由英国人 S. C. Mote 等发现的补强性填充剂炭黑（CB）。无填充剂而只有 NR 的硫化物由于过于柔软，定伸应力和拉伸强度均显示较小值，所以对于汽车轮胎或飞机轮胎等施加高载荷用途的制品不耐使用。NR 生胶中加入 CB 经混炼、硫化的交联橡胶，其弹性模量和拉伸强度等大幅度提高，表现出可用于这些高载荷用途的硬度和耐久性。因此，除硅橡胶外许多橡胶可配入这种用于补强的 CB。现在，橡胶消耗量为整个塑料消耗量的 1/8 左右，而其 70% 用于外胎、内胎。补强性填充剂 CB 的发现在橡胶的用途，特别在需求扩大方面起到了很大的作用。但是，除 CB 之外现在还开发了白炭黑等各种各样的补强性填充剂，从而出现了质量优异的色彩鲜艳的橡胶制品。另外，关于橡胶补强理论的体系有时也感觉比较复杂，这是由于其研究是在发现 CB 补强性的很长时间之后才开始进行。现在科学与技术的关系也是技术先行。

第三项发明是 1905 年由英国人 G. Oenslager 发现苯胺有促进硫化作用。在这一发现之前，橡胶硫化需要添加许多硫黄，而且需要进行长达几个小时的高温连续加热。但是，硫化促进剂的发现使硫黄添加量、硫化时间和硫化温度大幅度降低。硫化促进剂的使用不仅提高了生产率而且提高了产品质量，对近代橡胶工业的发展做出了很大贡献。从 19 世纪后半期到 20 世纪，随着有

机化学的大力发展，至今已开发了 100 多种硫化促进剂，可根据用途和所需特性选择使用。

除上述三大发明外还有许多优秀的发明。例如，当 NR 的应用扩大后，人们为合成与 NR 相同的物质付出了劳动。1826 年 M. Faraday 明确了 NR 大致由碳氢化合物 C_5H_8 组成（确切说是在确立有机化学基础后的 1860 年由 G. Williams 明确的），对由这种异戊二烯或类似化合物合成（聚合）的橡胶状物质进行过各种试验；1911 年德国用二甲基丁二烯合成了甲基橡胶，后来因性能差而停产；1931 年美国杜邦公司的 W. H. Carothers 合成了迄今仍然大量使用而且具有耐油性、坚韧性的氯丁橡胶（CR），该 CR 的合成成为高分子存在的决定性证据；1934 年德国 IG 公司发明并开始生产合成橡胶中需求量迄今依然最大的丁苯橡胶（SBR）和耐油性丁腈橡胶（NBR）等，正如上面所说，20 世纪开发、生产了许多合成橡胶。此外，NR 和许多合成橡胶因其主链具有双键（ $\diagup C=C \diagdown$ ），所以易受氧的作用而产生老化。为了防止或减小橡胶的这种老化现象而

发明了作为添加剂使用的防老剂（又称抗氧剂）。迄今已生产多种防老剂，根据功能选择、添加到以这些二烯类橡胶为主的橡胶中，对提高橡胶制品的耐久性作出了贡献。

上面对橡胶是怎样的物质及其发展史等进行了概述。为了弄清楚上述内容，首先要明白“橡胶”这一名词具有两层含义。橡胶是常温下显示橡胶弹性的高分子物质，是“生胶”和“交联橡胶”的总称。生胶又称原料橡胶，基本由链状高分子构成；交联橡胶是对生胶进行三维交联的橡胶弹性体，也称硫化橡胶，属于弹性体种类。

这样，人们一般将日常使用的轮胎和胶带、胶管、密封垫、减振橡胶等以橡胶为主体的制品称为橡胶制品，而此时的橡胶基本指交联橡胶。而这种交联橡胶多数情况如上所述在生胶中添加补强填充剂、硫化剂、硫化促进剂、防老剂以及加工助剂等进行混合（在生胶中混入可给予加工性能或修饰制品性能的操作称为配合），对该配合橡胶加热可使生胶分子间进行三维交联反应。

另一方面，最终橡胶制品所要求的性能依交联橡胶的使用目的和使用环境而异。例如，除了几乎所有制品都要求的拉伸强度和撕裂强度等力学性能外，轮胎要求耐磨性、耐候性，胶带要求耐屈挠性，汽油胶管要求耐油性，高温下使用的密封垫要求耐热性、低压缩变形性等性能。因此，为使橡胶能够满足最终橡胶制品所要求的性能，需从繁多的生胶、补强填充剂、硫化体系（硫化剂和促进剂）、防老剂以及加工助剂（软化剂等）中选择最适宜的种类和用量进行配合，并于最佳硫化条件下进行硫化制造。表 1^[4]列出了能给予交联橡胶特性的主要原材料（生胶和配合剂）。

表 1 原材料对交联橡胶性能的影响程度

性 能	生胶	填充剂	软化剂	硫化剂	防老剂
硬度、弹性模量	中	大	大	中	
拉伸强度、伸长率、断裂能	大	大	小	小	
撕裂强度	大	中		小	
黏弹性	大	大	大	中	
耐屈挠性、耐疲劳性	大	小		中	中
耐磨耗性	中	大	大		
耐老化性	大			中	大
耐臭氧性	大				大
耐候性	大	中			小
耐热性	大			中	
耐寒性	大		中	中	
耐油、耐水、耐化学品性	大	小		中	
电绝缘性	大	中	小	中	
导电性	中	大	小		
阻燃性	大	中	小		阻燃剂大
透气性	大	中	小		

此外，1965 年美国 Shell 公司发表了无需交联或无填充剂下显示橡胶高弹性的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物（SBS）。该嵌段共聚物被称为热塑性弹性体（TPE），而后开发了许多种 TPE。这种 TPE 也属于橡胶弹性体。

由此可见，关于橡胶弹性体的标准化从各种生胶、配合剂等到硫化橡胶不得不涉及多方面。本书对其中的基本术语和试验方法进行概述。

参 考 文 献

- 1) 中川鶴太郎：ゴム物語，大月書店(1984)。
- 2) 日本ゴム協会出版企画委員会：ゴム用語辞典，日本ゴム協会(1997)。
- 3) 竹村泰彦：ゴムの事典，奥山，鞠谷，西，山口編，朝倉書店(2000)p.500。
- 4) 平田靖：ゴムの事典，奥山，鞠谷，西，山口編，朝倉書店(2000)p.299。

第一章 生胶的结构、基本特性与试验方法

1.1 生胶的种类与特征^[1~4]

1.1.1 前言

如绪论所述, 橡胶 (rubber) 由于其特异的性质, 从 18 世纪后半期到 19 世纪初, 或直接将天然橡胶 (NR) 胶乳凝固成生胶 (raw rubber), 或将胶乳涂在布上, 用作擦字橡皮和防水布等。但是, 随着工业革命的进行, 自 1839 年发明橡胶硫化法后, 相继开发了补强性填充剂和硫化促进剂等配合剂以及 NR 栽培技术和各种合成橡胶, 橡胶的性能和生产率得以极大提高, 几乎向所有工业部门提供了轮胎、胶带、胶管、密封垫、减震橡胶等其他材料不能代替的材料和制品。

“橡胶”一词具有“生胶”(原料橡胶)和“交联橡胶”(又称硫化橡胶, 属弹性体类)两层含义。但是, 1965 年开发的 T_g 低的特异链状高分子苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 推翻了这一概念。SBS 在高温下像塑料一样流动可加工成任意形状, 而在常温下无交联且在无补强剂下显示与硫化橡胶相同的作为橡胶弹性体的特性。因此, SBS 被称为热塑性弹性体 (TPE), 当时也称为热塑性橡胶 (TPR)。根据对这种 SBS 的研究明确了 TPE 由两种成分构成, 即显示橡胶弹性的柔软成分 (橡胶相或软链段) 和相当于硫化橡胶交联点而防止塑性变形并给予补强效果的分子约束成分 (树脂相或硬链段), 这两种成分为非相溶, 取微相分离结构。而后根据这种原理除 SBS 以外作为 TPE 开发了各种嵌段聚合物和橡胶/树脂并用体等。

以前的 JIS (日本工业标准) 关于橡胶的标准不包括 TPE, 而新近 ISO (国际标准) 包括了 TPE, 因此 JIS 也制定了关于 TPE 的标准。但如上所述, TPE 是一种无需配合和硫化的生聚合物, 也可以说是一种原料橡胶。因此, 下面对包括 TPE 在内的各种生胶 (原料橡胶) 的种类、特征进行概述。

1.1.2 生胶的分类

1.1.2.1 交联用橡胶的分类

(1) 按生成过程分类 分为由自然界的生物合成得到的 NR 和由工业制造的各种合成橡胶。

(2) 按形态分类 分为固体橡胶、液体橡胶、粒状或粉末橡胶、胶乳 (NR、合成橡胶粒子以胶体粒子分散于水中的乳浊液, 也称为乳液), 其中固体橡胶和胶乳的种类较多。

(3) 按用途分类 用于消耗量最大的固体橡胶的分类。可分为通用橡胶 (主要用于占橡胶总消耗量约 70% 的轮胎的橡胶, 指 NR、IR、BR、SBR) 和特种橡胶 (除 4 种通用橡胶以外的具有特殊性能的橡胶)。

(4) 按分子结构分类 供交联的生胶在 JIS 中以主链的化学结构为基础分为主链具有不饱和碳键的橡胶 (R 类) 和主链具有聚亚甲基型饱和碳键的橡胶 (M 类) 等 7 类, 并对各种橡胶的名称、代号分别做了规定。该种分类法某种程度能预测各种橡胶的性能等, 是一种最合理的分类法。主要交联用生胶的分类、化学结构和代号如表 1-1-1^[6] 所示。

1.1.2.2 TPE 的分类

(1) 按聚合物种类分类 可分为嵌段共聚物 (有三嵌段共聚物和多嵌段共聚物等)、接枝共

表 1-1-1 主要交联用生胶的分类、化学结构和代号

类别	橡胶名称	代号	化学结构	特 征
R	天然橡胶 异戊橡胶	NR IR	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)-} \end{array}$	顺式-1,4 结构:约 100% 顺式-1,4 结构:92%~98%
	顺丁橡胶	BR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)-}$	高顺式-1,4 结构:92%~98% 低顺式-1,4 结构:32%~38%
	氯丁橡胶	CR	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)-} \end{array}$	反式-1,4 结构:87%~90%
	丁基橡胶	IIR	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{-(CH}_2\text{-C)- (CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丁烯含量:0~10%(摩尔分数)
	丁苯橡胶	SBR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)- (CH}_2\text{-CH-)} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	无规共聚物
	丁腈橡胶	NBR	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)- (CH}_2\text{-CH-)} \begin{array}{c} \\ \text{CN} \end{array}$	无规共聚物
M	乙丙橡胶	EPM EPDM	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)- (CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)- (CH}_2\text{-CH-)} \begin{array}{c} \\ \text{Cyclopentyl} \\ \\ \text{CH-CH}_3 \end{array} \end{array}$	无规共聚物 无规共聚物 5-亚乙基降-2-冰片烯含量:0~10%(摩尔分数)
	丙烯酸酯橡胶	ACM ANM	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)- (CH}_2\text{-CH)-} \\ \quad \quad \\ \text{O=C-OR} \quad \text{X} \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)- (CH}_2\text{-CH)-} \\ \quad \quad \\ \text{O=C-OR} \quad \text{CN} \end{array}$	X:氯、环氧基、含双键取代基 R:乙基、丁基
	氯磺化聚乙烯	CSM	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)- (CH}_2\text{-CH)- (CH}_2\text{-CH)-} \begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{SO}_2\text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	[Cl]:25%~43%(质量分数) [S]:1.0%~1.4%(质量分数)
	氟橡胶	FKM FEPM	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)- (CF-CH}_2\text{)-} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH-CH}_2\text{)-} \end{array}$	偏氟乙烯类氟橡胶 四氟乙烯-丙烯类氟橡胶
O	氯醚橡胶	CO ECO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-CH-O)-} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{-(CH}_2\text{-CH-O)- (CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)-} \end{array}$	均聚物 无规共聚物
U	聚氨酯橡胶	AU EU	$\text{-(R-O-C(=O)-NH-R'-NH-C(=O)-O)-}$	R:聚酯(AU) 聚醚(EU)