

橡 胶 化 学

〔英〕 J.A.布赖德森 著

王梦蛟 戴耀松 译
曹泽新 涂学忠

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书首先讲述了橡胶化学的历史、橡胶的分子特征以及橡胶弹性的分子理论,继而对橡胶的基本化学性质、制备化学和橡胶工艺中的化学问题从理论和实践两方面进行了全面论述。全书系统性强、概念清楚,可供高等院校有关专业的师生、科研人员以及橡胶合成和橡胶加工工业的技术人员参考。

本书由王梦蛟(前言、第七、八、九章)、戴耀松(第三、四、五、六章,翻译中李新华、宋家琪也做了一定工作)、曾泽新(第十、十一、十二、十三、十四章)和涂学忠(第一、二、十五、十六、十七章)译。索引部分由曾泽新译出并排字顺,全书由王梦蛟进行了校订。

J. A. Brydson
Rubber Chemistry
Applied Science Publishers
Ltd., London(1978)

橡 胶 化 学

王梦蛟 戴耀松 译
曾泽新 涂学忠

责任编辑: 肖振华

封面设计: 李玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京朝阳区京辉印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张14 字数370千字印数1—6,670

1985年6月北京第1版1985年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3650定价2.60元

目 录

第一章 橡胶化学发展史	1
1.1. 引言	1
1.2. 早期	2
1.3. 合成橡胶	3
1.4. 高温丁苯胶和低温丁苯胶	6
1.5. 有规立构橡胶和特种橡胶	7
1.6. 橡胶的反应性	8
1.7. 未来趋势	9
第二章 天然橡胶分子的化学性质	10
2.1. 引言	10
2.2. 天然橡胶的化学式	10
2.3. 分子量和分子量分布	15
2.4. 次要基团和微凝胶	17
2.5. 端基	19
2.6. 蛋白质的影响	20
第三章 橡胶弹性的分子理论	22
3.1. 引言	22
3.2. 分子的大小	22
3.3. 单个分子链的弹性	28
3.4. 网络的弹性	30
3.5. 非高斯网络	40
3.6. 其他关系式	42
3.7. 橡胶弹性的热力学分析	49
3.8. 结论	55
第四章 橡胶结构与性能的关系	63
4.1. 基本分析	63
4.2. 非橡胶态特性	66

4.3. 结构和加工性能	87
4.4. 橡胶的强度	93
第五章 二烯类均聚橡胶	100
5.1. 引言	100
5.2. 单体的制备	100
5.3. 二烯类橡胶中的异构现象	105
5.4. 微观结构的表征	108
5.5. 二烯烃的聚合	113
5.6. 二烯类橡胶的结构和性能	121
第六章 二烯类共聚橡胶	128
6.1. 引言	128
6.2. 共聚物结构的一般讨论	128
6.3. 丁苯橡胶	131
6.4. 丁腈橡胶	141
6.5. 丁吡橡胶	149
6.6. 丁二烯-甲基异丙烯基酮橡胶	149
6.7. 烯烃-二烯烃的交替共聚物	150
第七章 二烯类橡胶的反应性 I	152
7.1. 引言	152
7.2. 链烯烃的反应性	153
7.3. 氢化	156
7.4. 氢卤化	160
7.5. 卤化	162
7.6. 顺/反异构化	165
7.7. 环化橡胶	170
7.8. 马来酸衍生物	175
7.9. 环氧化、羟基-酯化和羟基-卤化的二烯聚合物	176
7.10. “烯”和1,3-偶极反应	177
7.11. 结论	181
第八章 二烯类橡胶的反应性 II——交联过程	183
8.1. 引言	183
8.2. 加促进剂的硫黄硫化	186
8.3. 用含硫化合物硫化	228

8.4. 无硫或无硫化合物硫化	231
第九章 二烯类橡胶的反应性Ⅲ——氧化及有关过程	244
9.1. 引言	244
9.2. 饱和烃和不饱和烃的氧化	245
9.3. 硫化物和烯烃-硫化物体系的氧化	252
9.4. 二烯橡胶网络结构的氧化	253
9.5. 氧化的防护	262
9.6. 塑炼、氧化和力化学	265
9.7. 臭氧与二烯橡胶的反应	268
第十章 氯丁橡胶	276
10.1. 引言	276
10.2. 单体的制备和性质	276
10.3. 聚合	278
10.4. 聚合物结构	279
10.5. 硫化	282
10.6. 氧化和老化	286
10.7. 氯丁胶的工艺比较	287
第十一章 聚异丁烯和丁基橡胶	289
11.1. 引言	289
11.2. 聚合化学和制造	290
11.3. 聚异丁烯和丁基橡胶的结构	291
11.4. 丁基橡胶的卤化	292
11.5. 鉴别和特征	294
11.6. 丁基橡胶的交联	294
11.7. 其他丁基型橡胶	300
第十二章 以乙烯为基础的橡胶	303
12.1. 引言	303
12.2. 乙丙橡胶	304
12.3. 具有极性单体的乙烯橡胶共聚物	319
12.4. 氯化 and 氯磺化聚合物	320
第十三章 氟橡胶	326
13.1. 引言	326
13.2. 早期的进展	327

13.3. 含偏氟乙烯的共聚物	328
13.4. 含全氟(甲基乙烯基醚)的共聚物	335
13.5. 亚硝基氟橡胶	337
13.6. 膦腈氟橡胶	339
13.7. 全氟烷撑三嗪橡胶	341
13.8. 聚朱基氟化物和有关的橡胶	342
13.9. 其他氟橡胶	342
第十四章 丙烯酸酯橡胶	344
14.1. 引言	344
14.2. 丙烯酸酯橡胶的一般聚合化学	345
14.3. 低脆化温度耐油橡胶的开发	346
14.4. 活性硫化位置	347
14.5. 硫化体系	350
14.6. 丙烯酸酯橡胶的老化	351
14.7. 聚乙烯基醚弹性体	352
第十五章 用缩聚和开环聚合机理制造的橡胶	354
15.1. 引言	354
15.2. 聚酯和聚酯-酰胺	356
15.3. 聚酰胺	358
15.4. 聚醚和聚硫醚	359
15.5. 聚硫橡胶	363
15.6. 硅橡胶	370
15.7. 聚链烯烃	379
15.8. 聚降冰片烯	382
第十六章 聚氨酯橡胶	385
16.1. 引言	385
16.2. 中间体、结构和性能	389
16.3. 交联和物理机械性能	392
16.4. 浇注型聚氨酯橡胶	395
16.5. 混炼型聚氨酯橡胶	397
16.6. 海绵聚氨酯	399
16.7. 热塑性聚氨酯	399
16.8. 聚氨酯加工中的毒性	399

第十七章 热塑性橡胶	401
17.1. 引言	401
17.2. 嵌段共聚物	402
17.3. 工业化生产的嵌段共聚物热塑性橡胶的评述	407
索引	418

第一章 橡胶化学发展史

1.1. 引言

大自然赋予人类用于建设的所有材料中，天然橡胶是非常特殊的。天然橡胶拉伸后可高度回复的特性强烈吸引了那些具有好奇心理的人。自从哥伦布及其探险队把天然橡胶带到东半球以来，研究这种材料的名人与日俱增。他们当中有创造了“橡胶”这一词汇的 Priestley，确定了天然橡胶化学式的 Faraday，后来成为以色列首届总统的 Weizmann 以及诺贝尔化学奖金获得者 Staudinger、Flory、Ziegler 和 Natta。

当时炼丹术对橡胶神秘性的影响是不小的。Hancock 在十九世纪二十年代偶然发现了塑炼方法。但直到二十世纪四十年代末期才证明塑炼是用机械方法使化学键断裂所致，从而创立了力化学学科。硫化是在对其所涉及的过程全然无知的情况下发现的，这一工艺过程使橡胶降低了对温度的敏感性，不再溶解。同时使塑炼胶恢复了高弹性。十九世纪初，Goodyear 和其他人在沸腾硫黄罐中将橡胶片加热的情况，与莎士比亚《麦克佩斯》一剧中的女巫煎药的情形颇为相似。尽管如此，在过了一百五十年后的今天，硫黄仍然是最主要的硫化剂。

更令人惊异的是，天然橡胶的源泉是数百种植物的乳状树汁。这种乳状树汁（或称胶乳）凝固干燥后得到的材料不仅是橡胶态的，而且从某种方式来说还是结晶态的。目前已有许多人造橡胶问世，但天然橡胶和其他受到合成材料挑战的天然材料不同，至今仍然在世界工业舞台上扮演重要角色。

乍看起来，可能认为橡胶性能是一成不变的，橡胶就是橡胶，如此而已。但经过进一步考虑便会意识到，能用天然橡胶制

作的产品品种繁多，而这些产品的性能则又千差万别。从轮胎、玩具气球、硬橡胶蓄电池壳、擦字橡皮和热水袋，就能了解适当调节配方即可大大改变橡胶的性能。实际上业已证实，加入基础橡胶的添加剂的选择对橡胶性能的影响比改变基础橡胶还要大。

1.2. 早期

在西班牙塞维利亚的安达卢西亚城内阿尔卡萨大教堂和瓜达尔基维河之间，矗立着东印度公司档案馆大厦。在该馆珍藏的 38000 份资料文献中，有关于文明人类制造橡胶的最早记载。最早的参考文献据说是 1530 年 d'Anghiera 的《De orbe nuovo decades》书中和 1535~37 年塞维利亚出版的 Valdes 的《La Historia natural y general de las Indias》出版物中，但进一步搜寻或许能发现更早的文献。

十七世纪，一些西班牙编年史作者描述了美洲印第安人，实际上还有在墨西哥定居的西班牙移民对橡胶的种种应用，例如，用胶乳涂刷帽子使其不透水。但所有这些都漠不关心的欧洲人忽略了，所以都是把 Voltaire 的朋友 Charles Marie de la Condamine 于 1736 到 1743 年之间在南美洲的旅行看作是欧洲重新发现橡胶的年代。的确只是到 la Condamine 返回法国时，第一批橡胶样品才横渡过大西洋。这时欧洲人特别是法国 Fresneau、Herrissent 和 Macquer 才第一次对橡胶真正发生了兴趣。虽然他们在发现用松节油作为橡胶溶剂方面获得了某些成功，但他们加工这种材料的能力非常有限。

大约在 1820 年苏格兰人 Macintosh 再次发现了溶解橡胶的方法，并把橡胶溶液置于两层布之间，结果把布粘合到一起而不透水，同时还去掉了早期产品的粘性。因此，他的名字，即以讹传讹后的名字 Mackintosh 成了各种各样雨衣、防水胶布的代名词从而永垂青史。

聚合物溶解几乎不能算作化学反应。但 Macintosh 的同事 Thomas Hancock 提出的方法——塑炼，从现在的认识看来，

就应算化学反应。Hancock发现, 如果将橡胶胶条反复切割、捏炼和粉碎, 材料的弹性就会降低, 粘性就会增大, 并能流动。我们现在认识到, 这一过程使分子产生断裂形成低分子物质。Hancock认为, 尽管产物的弹性不如以前, 但这种方法仍是一种使橡胶易于加工的方法。

然而, 除少数几种用途外, 生胶和塑炼胶的性能在大多数情况下是不能令人满意的。1893年美国人 Charles Goodyear 发现将橡胶、硫黄和铅白混合物加热可得出性能优异的材料。这一关键性的发现无疑是橡胶发展史上最重要的里程碑。Hancock把这个方法用于工业生产, 向公众提供了一种天热不粘、天冷不硬、不溶于普通溶剂的弹性材料。Hancock的另一个朋友Brockeden把这一过程叫做硫化, 直到今天橡胶工艺工作者和化学工作者仍沿用这一叫法。现在我们认识到, 这一过程系聚合物链交联形成网络结构, 它严格限制了链的互相滑移能力。虽然我们现在已知道更多有关理想交联剂的要求和掌握了许多硫化反应机理方面的知识, 但硫黄在世界橡胶工业用交联剂中仍占统治地位。

虽然Faraday在1826年就已指出橡胶是化学式为 C_5H_8 的烃, 但直到十九世纪末叶才开始逐步认识天然橡胶的结构, 到1930年才基本弄清。天然橡胶的结构将在下一章讨论。

1.3. 合成橡胶

在橡胶结构确定以前很久就有人想制备合成橡胶。1860年Greville Williams蒸馏橡胶, 然后将馏分分级。他从最低馏分中得到一种在 $37\sim 38^\circ\text{C}$ 下沸腾的液体, 并将其称作异戊二烯。Williams进一步介绍了他将异戊二烯暴露于空气中, 最后得到一种白色海绵状弹性物质的实验。可以设想, 这就是第一种人造橡胶, 尽管“初始原材料”异戊二烯本身是从天然橡胶中得到的。

1879年, F. G. Bouchardat用异戊二烯制成一种多方面性能酷似天然橡胶的材料, 但和Williams的实验一样, 他用的异戊二烯也是从天然橡胶中得到的。1884年, W. A. Tilden先用松

节油制备异戊二烯，然后再用类似Bouchardat使用的方法把异戊二烯转变成橡胶类材料，终于用与天然橡胶无关的原料制出了橡胶。但这种产品在许多方面必然与天然橡胶有不同之处，认识这一点是非常重要的。

这时人们逐渐认识到，异戊二烯以外的共轭二烯也能转变成弹性物质。1881年 von Hofmann 用 1,3-戊二烯制备了一种橡胶，1892年 Couturier 将 2,3-二甲基-1,3-丁二烯进行了聚合，但他对其产品未曾给予注意。

二十世纪头十年当中，天然橡胶需求量不断增加，从而使天然橡胶价格不断上涨。因此德国拜耳公司和伦敦 Stranger 和 Graham 公司成立了研究小组研究制造合成橡胶的工业化方法。1910年两个小组都独立地发现，金属钠可引发异戊二烯的聚合反应，从而发明了工业化生产的方法。但是，大约同时，栽培橡胶的出现导致橡胶价格急剧下跌。因此，英国的研究工作实际上终止，德国的研究工作亦大大缩减。

第一次世界大战的爆发，德国天然橡胶供应紧张，于是又重整旗鼓继续研究合成胶的工业化生产方法。异戊二烯价格昂贵，虽然采用高温聚合法可以用它制造质量相当好的橡胶，但产量不高。用钠催化聚合可提高产量，但产品质量低劣。由于当时丁二烯制备困难，成本又高，故二甲基丁二烯成了比较好的单体。1917年，德国人首先开始用二甲基丁二烯大规模工业化生产人造橡胶。这种橡胶有两个品种：一种是W型甲基橡胶，系采用高温聚合（约70℃）生产的，历时5个多月；另一种是H型甲基橡胶，系一种硬橡胶，适用于蓄电池外壳和其他硬质胶制品，它采用低温聚合（30~35℃），历时约3~4个月。这次大战期间，共生产了2350吨。由于甲基橡胶的性能比天然橡胶差得太远，所以战争一结束，生产就停止了。

以后数年中，合成橡胶研究工作进展非常缓慢，但大约在1926年出现了两个刺激因素：第一，Staudinger确立了橡胶分子的长链特性，第二，燃橡胶的价格再次上涨。IG Farben 公司

(这时老拜耳公司已成为IG Farben公司的一部分) 进行的研究表明, 在水乳液中, 特别是有约1%过氧化苯甲酰存在的情况下, 对单体的聚合是有利的。同时丁二烯的钠催化聚合方法也得到改进, 这就导致丁钠(Buna)橡胶(这个名字来源于丁二烯 butadiene和钠的拉丁名称 natrium 这两个词的词头) 的出现, 该种橡胶的生产一直进行到第二次世界大战才结束。

虽然过氧化物引发的乳聚丁二烯的性能不太理想, 但1929年发现丁二烯与苯乙烯共聚和1930年发现它与丙烯腈共聚可得到性能良好的材料。丁苯橡胶 Buna S 是一种有潜力的通用型橡胶, 但当时还无法和天然橡胶竞争。另外, 丁二烯-丙烯腈橡胶 (Buna N, 现在通常称作丁腈橡胶) 具有某些天然橡胶所没有的特性, 如耐油性能, 其工业化生产约始于1935年。丁苯胶的工业化生产直到1937年才实现。在丁苯胶成为世界上最常用的橡胶之前, 又发生了许多事情。

在德国发展以丁二烯为基础的共聚物期间, 美国也获得了一些有意义的研究成果。在1920至1924年期间, C. Patrick 和 N. M. Mnookin 用二氯乙烯和多硫化钠进行缩合反应得到一种新颖的橡胶。这种橡胶具有两个特点: 第一, 有良好的耐油性能; 第二, 这种聚合物不象异戊二烯、二甲基丁二烯及丁二烯那样包含碳-碳双键。工业化生产始于1929年, 稍加改性的品种今天仍在使用中, 所以可以说这种聚硫橡胶仍是在生产的最古老的合成橡胶。

以后不久, 杜邦公司把一种目前在世界上仍是最重要的特种合成胶投入了工业化生产。这种胶起源于Niewland 1906年开始的乙炔化学的研究, 该项研究导致二十世纪二十年代中期提出了用乙炔制造乙烯基乙炔的方法。氯化氢与乙烯基乙炔进行加成反应得到2-氯-1,3-丁二烯(即氯丁二烯), 氯丁二烯经聚合可成为具有优良耐热、耐油、耐臭氧性能的橡胶, 即氯丁胶。1932年杜邦公司投放市场的氯丁胶商品名称为Duprene, 后来又改名为Neoprene。目前法国、西德、日本和苏联的其它厂家也生产类

似的产品。

大约同期，美国化学家还从事了另一种弹性体——丁基胶的研制工作。1930年新泽西州的标准石油公司与西德IG Farben公司签订协议在开发石油化工产品及加工方法方面实行合作。这使IG Farben公司向美国公司透露了采用强路易斯酸催化剂（如三氟化硼）在 -75°C 下可把异丁烯聚合成高分子量聚合物的秘密。标准石油公司的管理部门开始时的兴趣主要在于用这种材料作燃料添加剂，但该公司的两名化学家R. M. Thomas和W. J. Sparks却被这种材料超乎寻常的弹性性能所吸引。它刺激了美国公司关于含少量异戊二烯之共聚物的研究工作。异戊二烯可向饱和烃内引入少许双键从而使该种聚合物能用大体上是普通的硫化体系交联。这种橡胶称作丁基橡胶，工业化生产于1942年实现。

1.4. 高温丁苯胶和低温丁苯胶

IG Farben与标准石油公司的协议具有深远的意义，因为它向美国公司提供了用过氧化物引发的乳聚丁二烯和苯乙烯共聚物Buna S的技术细节。1939年第二次世界大战爆发，1942年日本占领马来亚，然后占领荷兰属东印度群岛，因此，英、美的天然橡胶供应急剧下降。其直接后果是，美国和加拿大政府于1942年和1944年间建立了87个工厂，以Buna S的生产方法为基础生产丁苯胶，总年生产能力约达100万吨。这项应急措施在二次大战中所起的作用怎么估价都不过份，如果没有这种措施，战争的进程无疑将是另一种情况。这种产品后来称作丁苯胶GR-S。和在它之前的甲基橡胶一样，性能一般不如天然橡胶。大战结束时，生产锐减。当作者1949年刚刚涉足橡胶工艺时，和今天的登月旅行一样，该种橡胶的生产已被认为是过去的事了。

然而和第一次世界大战后的情况一样，政治-经济事件和技术发展的综合影响刺激了通用合成橡胶的生产。共产主义和非共产主义世界（原文如此，译者注）之间冷战的紧张局势，导致朝鲜战争爆发，它提醒人们，象橡胶这样重要的物资供应不能依赖

于相当狭小的地理区域。同时，低温聚合工艺的发展使人们获得了性能好得多的产品，为了与在高温下聚合而称作高温丁苯胶的老品种区分，该产品称作低温丁苯胶。这两个因素使得 GR-S 的应用很快恢复，五十年代中期这种橡胶改称 SBR。由于产品质量不断改进，丁苯橡胶终于在产量上超过了天然橡胶，成为世界上最重要的橡胶。

1.5. 有规立构橡胶和特种橡胶

从三十年代初期至五十年代中期之间没有出现什么真正的新胶种，已出现的氟橡胶、丙烯酸酯橡胶等是特种橡胶。虽然合成橡胶这个词通常用来表示当时已能得到的材料的总称，但这是用词不当，即使是用来表示详细分子结构和天然产品相同的人造聚异戊二烯也是如此。1912年 BASF 公司的 Hans Labhardt 在获得的德国 255786 号专利中提出，丁二烯及其同系物可借助烷基碱金属聚合。熟悉 Labhardt 专利的 Ziegler 及其同事于二十年代末开始了一项研究，这项研究使他于五十年代中期研制出有规立构定向催化体系。该体系经 Ziegler 本人和 Natta 等人的发展把它用于新一代橡胶的制造。这些橡胶的分子结构与以往的橡胶相比，更加受到控制。这时才有理由宣布，真正的合成“天然橡胶”已经诞生。

由于聚合反应过程中催化剂的立体定向作用，这类胶常常称作有规立构橡胶，其中不但包括聚异戊二烯、聚丁二烯，而且还包括乙丙橡胶。尽管由于种种原因，它们还没有向占统治地位的丁苯橡胶和天然橡胶提出有威胁的挑战，但现已成为非常重要的、效果良好的橡胶。

在这简短的回顾中所讲的橡胶，基本上都能适应现有的橡胶工艺。在过去二十年中，有两项导致全新加工方法的研究成果：一是使用液体橡胶的工艺，一是热塑性弹性体的开发。

液体橡胶工艺主要起源于聚氨酯的开发。这种材料于 1930 年首次以纤维形式生产，其目的是要超过杜邦公司有关尼龙的专

利。二次大战期间，它导致了固态 Vulkollan 橡胶的出现，随后又出现了硬海绵和软海绵。现代液体橡胶加工工艺已能制作汽车轮胎、车体部件和软印刷胶辊等不同产品。这种工艺和橡胶工业中的传统方法几乎没有共同之处。

热塑性弹性体的情况与液体橡胶差不多，尽管其加工工艺主要来源于塑料工业。六十年代人们对在室温下呈橡胶状，而且行为好像是交联物，但在高温下则成为热塑性并可流动的材料给予了很大注意。加大量增塑剂的聚氯乙烯的聚合物链看起来好像是利用氢键结合机理通过增塑剂的分子交联的。这种聚氯乙烯大概可以看作是热塑性弹性体的前身。六十年代，杜邦公司提出了含离子聚合物，这种聚合物的分子链通过热消性的离子键进行交联，某些聚氨酯和羧基化二烯类橡胶的硫化过程可能与上述情况类似。更有意义的是嵌段共聚物，这种共聚物中在室温下呈非橡胶性的链段（如聚苯乙烯链段）之间镶嵌着橡胶链段。在室温下硬段起着交联键的作用，但加热到硬段的玻璃化温度以上，或加热到其结晶熔点以上时（如果该段是结晶的），则整个材料就变得象普通热塑体一样能够流动。

1.6. 橡胶的反应性

与本世纪已出现的新胶种方面的成就相比，有关现有橡胶类聚合物的反应化学却缺乏引人注目的进展。正如已经指出的那样，硫黄作为重要硫化剂已约有 150 年的历史，但在二烯类橡胶的硫化中几乎仍独占鳌头。但必须强调，现在硫黄的利用效率和硫化胶的质量都有很大提高。其部分原因是由于系统的半经验性的研究开发了大量的硫化促进剂。另一部分原因是整个世界的化学家们，特别是马来西亚橡胶生产者研究协会（其前身为天然橡胶生产者研究协会和英国橡胶生产者研究协会）的化学家们进行了卓越的科学研究。这些研究工作使得硫化及其控制的机理，至少在主要二烯类橡胶中已经相当清楚。

橡胶老化方面的情况与硫化相似。氧化和臭氧老化的机理都

已相当清楚，抗氧剂和抗臭氧剂已得到重大改进。

近年来，许多橡胶化学衍生物获得了应用。其中包括氯化橡胶、盐酸橡胶和环化橡胶。虽然1955~1975年间在这个领域里没做多少工作，但对天然橡胶的重新评价是，它与煤和石油不一样，是一种可以替代的原材料，这一评价刺激了对其衍生物的进一步研究。

1.7. 未来趋势

在过去一百年中，每十年橡胶化学都有一次重大发展。关于橡胶化学的未来肯定是有争议的，而且可能有不同方向。二十世纪橡胶工业的巨大发展与汽车及石油工业的发展密切相关。可以预料，在下一个世纪当中，石油工业将走下坡路，而汽车燃料和合成橡胶的原料都得寻求替代来源。

还有一种要考虑的情况是发现橡胶工业中使用的一些化学助剂有毒，因而不得不对这些助剂的使用加以限制，并要求橡胶化学工作者生产代用体系，或者采用辐射硫化或扩大嵌段共聚物的使用而取消助剂。

虽然也急需有关橡胶工业中什么已经掌握，什么材料可供使用的知识。为了说明这种急需，作者可以谈谈自己的一点经验。我计算过，我买一辆新汽车正常行驶40000英里以后，修理损坏或磨损的橡胶部件所花的钱约为汽车原价的一半。正确选择胶种、配方、设计和制造方法可大大降低这一费用。

参 考 书 目

Törnqvist, E. G. M., Chapter 2 of *Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Part 1*, (Eds. J. P. Kennedy and E. G. M. Törnqvist), Interscience, New York (1968).

Schidrowitz, P. and Dawson, T. R., *History of the Rubber Industry*, Published for the Institution of the Rubber Industry by W. Heffer & Sons, Cambridge (1952).

Pickles, S. S., *Trans. Inst. Rubber Ind.* 27, 148 (1951).

(Text of the Sixth Institution of the Rubber Industry Foundation Lecture entitled 'The Chemical Constitution of the Rubber Molecule').

第二章 天然橡胶分子的化学性质

2.1. 引言

据估计,约有2000种不同的植物可生产类似天然橡胶的聚合物,已从其中500种中得到了不同种类的橡胶。实际上,市售天然橡胶是从原产巴西的巴西三叶橡胶树的胶乳制得的,这种橡胶树现在热带非洲和亚洲广泛种植。

天然胶乳组分变化范围较大,以下是一种胶乳的典型组分:

	%
总固含量	36 (包括33%干胶含量)
蛋白质	1~1.5
树脂类物质	1~2.5
灰分	<1
糖	1
水	约60

非橡胶组分不仅具有生物功能,而且还影响制干胶的凝固方法和胶乳加工工艺。这些在其它书刊中曾详尽讨论过(Blackley, 1966),故本书不拟赘述。但是非橡胶分能够影响橡胶分子反应性,这将在适当的章节加以探讨。

2.2. 天然橡胶的化学式

天然橡胶分子的一般组成已确定约50年了。尽管如此,考虑一下在红外光谱和核磁共振谱等研究手段尚未问世之前的许多年,上述通式是如何得来的,仍是十分值得的。再看看那些指出这种通式微小偏差的现代研究工作是怎样导致了重大的技术发展则是更有价值的。

天然橡胶(NR)分子的化学式好象是Faraday首先测定