



北京市高等教育精品教材立项项目

XIANGJIAO
HUAXUE YU WULI DAOLUN

橡胶化学与物理导论

焦书科 主编



化学工业出版社

北京市高等教育精品教材立项项目

橡胶化学与物理导论

焦书科 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材是北京市教育委员会精品教材。全书是按橡胶化学与物理学科体系,以结构-性能相关性为主线,遵循因果关系分析思路,全面系统地论述了橡胶合成反应和橡胶物理,以及橡胶合成反应与橡胶品种,聚合方法与生产效率和生产质量、改性反应与胶种特性、生胶加工硫化技术与制品强伸物性之间的内在相关性。另外,还单辟一章介绍了橡胶弹性理论及其拉伸结晶。

本书共分为六章,第1章是以橡胶名称、特性和分类为题,重点是介绍橡胶及其相关术语的含义等基本概念,以期逐步澄清橡胶行业一直存在的多词共存混用的局面;第2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及其在合成橡胶中的具体应用;第3章是与橡胶合成反应密切相连、并将其付诸实施的生产技术陈述、对比分析和相关技术演进;第4章是生胶的交联和改性,较详细地介绍了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;第5章橡胶加工硫化技术及其与橡胶物性之间的相关性,主要是论述生胶的流变特性及其与辊筒行为之间的关系、生胶加工工序和加工工艺、混炼胶的硫化,继而把硫化胶物性与橡胶结构和分子运动关联起来,以较大的篇幅详细地论述硫化胶在恒定外力和交变应力作用下的静、动态力学性能及其与分子结构的关系;第6章则首先对橡胶网络进行热力学分析,以揭示硫化胶呈现高弹性的内因和限度,随后系统地阐述了单个分子链和交联网链的弹性理论及橡胶拉伸结晶行为的研究历史和现状。

本教材可作为高等院校合成材料专业高年级本科生和研究生教材或教学参考书;也可供橡胶行业的从业人员(橡胶材料合成、制造和加工应用行业的科技人员乃至销售人员)参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

橡胶化学与物理导论/焦书科主编. —北京:化学工业出版社, 2009.5
北京市高等教育精品教材立项项目
ISBN 978-7-122-05048-9

I. 橡… II. 焦… III. ①橡胶化学-教材②橡胶-物理学-教材 IV. TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 037910 号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:李 珏

责任校对:凌亚男

装帧设计:韩 飞

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:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 456 千字 2009 年 6 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:32.00 元

版权所有 违者必究

前 言

众所周知，橡胶有两大类：一类是由橡胶树汁经凝聚干燥制得的天然橡胶，另一类是由低分子量单体经聚合（或共聚）而成的（人工）合成橡胶。合成橡胶又分为通用（用以制造轮胎和各类橡胶制品）橡胶和特种橡胶。就其分子结构、性质和存在状态而论，无论哪类橡胶都是冷则变硬、热则发黏的黏弹性线形分子柔软固体，通常称作生（橡）胶。它们必须经过加工硫化后才能转变成有使用价值的、弹性得以充分发挥的交联橡胶，又称硫化胶、橡皮、橡胶制品或弹性体。由于橡胶的硫化是生胶在加热条件下与硫黄发生交联反应而形成弹性固体的，所以这些橡胶又称作热固性橡胶。20 世纪 60 年代初出现了第一个无需硫化、且可用热塑性塑料成型方法加工成型的聚氨酯橡胶，当时就取名叫热塑性橡胶，如今更广泛采用的名称是热塑性弹性体。近代书刊（见本书第 1 章）几乎把所有的合成橡胶都改名为合成弹性体。后来 ASTM D833 又推荐用弹性体一词来涵盖原用的橡胶、生胶、硫化胶等的含义（也是泛指）。这样一来，弹性体几乎又成为橡胶一词的同义语，长期以来上述诸多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等生胶，时而又指硫化胶、橡皮等交联橡胶，很多情况下又是泛指；在论述橡胶性能-结构和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。由此导致目前在文献、书刊和学术交流中一直存在着多词（术语）并存混用的局面。

有鉴于此，本书在第 1 章首先详细地论述了橡胶及其相关术语的涵义。继而依据 ASTM、ISO 和相关辞典等权威性著作“橡胶相关标准术语学”规定的橡胶和弹性体弹性定义，从理论和实际两方面解析了橡胶和弹性体在结构-性能上存在的明显差别。并对本书所用的橡胶及相关术语作出明确规定，即“当涉及交联橡胶时将采用硫化胶、弹性体、橡皮等同义术语，未注明上述术语的橡胶则专指生胶或橡胶类别”。之所以如此界定，一是希望引领初涉橡胶行业的读者从一开始就认知各类专业术语都有其特定的科学内涵，橡胶类术语与其结构-性能密切相关，不可各执一词，随意变通，二是期待行业从业人员和知识传播者在论著、报告和语言交流中使用真切、标准、规范的术语。

有使用价值的橡胶材料几乎都是以合成橡胶厂生产的（天然橡胶除外）生胶为原料，经加工硫化成硫化胶制品或部件。所以现行的工艺类橡胶教材、专著、手册和年度技术评述等也是按生胶生产工艺（或技术）和橡胶加工硫化技术（有的书名是橡胶工艺）编写的。尽管各种版本的编撰方式、内容多寡、取材新旧和论述深浅程度乃至书名各不相同，但其编撰体例和模式却基本相同。例如，合成橡胶生产技术类论著基本上都是按单一胶种的特性和应用→生产发展史→聚合流程和工艺→产品后处理直至生产安全技术的程式化素描直述；橡胶加工硫化技术类图书也多是按传统的加工程序、加工硫化工艺和设备等的半经验式直观陈述。专门论述橡胶弹性、结构-性能等橡胶物理类论著很少。

与上述各类专著是按照阶段产品的生产过程属性分册论述不同，本书则是以橡胶化学和物理学科体系对橡胶的合成反应、生胶加工硫化技术和硫化胶结构-性能关系进行概括性综合论述。其中，橡胶化学概括的内容分别是：①以可以合成出符合各项分子界定参数的生胶为目标的各类聚合反应（第 2 章）和聚合方法及其在合成橡胶中应用（第 3 章）；②为提升生胶强度并使其弹性得以充分发挥的硫化反应和方法；③以改善或赋予橡胶某种特性为目的的各类改性反应和方法（第 4 章）。橡胶物理涉及的内容有：①生胶加工硫化技术及其与生

胶、硫化胶结构-性能相关性的系统论述（第5章）；②橡胶弹性理论及其拉伸结晶（第6章）。

按产品制造过程是否有化学反应发生的上述内容概括和划分只是大致的、粗略的。严格说来，无论是生胶合成过程还是把生胶加工硫化成硫化胶制品，化学变化和物理作用几乎是同步发生的。例如生胶合成反应本质上低分子量单体在引发剂作用下迅速键接成高分子量生胶的聚合反应，可是当聚合物形成后立刻会产生大分子之间的相互作用导致其堆砌方式、存在状态不同；再如生胶塑炼和混炼一般认为是物理混合过程，可是生胶在塑炼和混炼过程中也会发生分子断裂和形成炭黑结合橡胶的化学反应。而且利用这种化学反应与物理作用并举性质来对生胶改性（例如第4章所述的活性链端改性和单体在生胶基体中聚合、交联改性）已成为当今最重要的改性途径和方法。尽管如此，按照学科体系来描述产品制造过程的分子反应和产物性质变化细节，并逐次进行理性分析仍是目前广为采用的编撰体例和论述方法。因为：①按学科体系论述有利于同类问题的系统阐述和横向对比分析；②与基础学科体系相一致，符合人们对科学问题的认识规律和循序渐进思维方法，从而容易被读者理解和接受；③从原料到制造过程直至产品结构和性能的理性分析有助于引导、启迪从业者开拓创新思路。

以下将分别列出按上述体例编撰的各章主要内容以及与主体内容密切相关的化学反应与物理作用。

第2章“橡胶合成反应”，是在梗概阐述聚合反应与合成橡胶诞生、发展历史渊源的基础上，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。这样的体例不仅有助于从更深层次上理解生产某一胶种的聚合体系、流程和工艺，而且也能从理论上预期各种调节因素和所得生胶的结构和性能。各节的阐述层次有不同的模式和侧重点：对传统的聚合反应侧重于反应本质和特点的介绍；对新聚合反应则着重分析其研发思路、反应特点的对比分析和应用；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；对于用不同的聚合反应合成同一胶种则着重阐明由反应特性不同所带来的控制条件及所得产品结构-性能上的差异。每类聚合各有优缺点，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种橡胶（例如聚氨酯弹性体的合成）。就聚合反应的整体而论，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和热塑性弹性体。但所有聚合反应目前都尚未达到分子设计水平。

第3章“橡胶合成方法及其技术进步”，主要论述了橡胶合成反应付诸生产实施时，聚合物体系 and 工艺条件的优选、实施流程和实效（如生产效率、产品结构和质量、能耗和废弃物对环境的污染）等的对比。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，还对由液相本体聚合演进而来的气相本体聚合方法、由溶液聚合方法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体系、性质和特点进行逐一评述，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4章“橡胶的交联和改性”，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，以为开发新胶种和新性能橡胶制品开阔思路，提供启迪信息。

第5章“橡胶加工、硫化技术及其与橡胶结构-性能的相关性”，是按生胶流变特性及其与辊筒行为（塑炼、混炼、压延）之间的关系、生胶加工工序和加工工艺、混炼胶的硫化交联和配方设计的传统模式和层次，分节论述；然后与生胶、硫化胶的结构和分子链运动特征

关联起来，以较大篇幅论述了硫化胶在恒定外力和交变应力作用下的“静态”和动态力学性能及其与分子结构的关系。

近年来在合成橡胶界和轮胎制造行业出现了一个新的研发热点，即要求胎面胶同时兼具低滚动阻力（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。针对这一要求，本书首先从胎面胶网络结构及其完善程度（见第6章）、交变应力-应变特性和内耗产生的内因出发，论述了它们与胎面胶的抗湿滑性、滚动阻力和耐磨性之间的关系。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进程和生产现状（参见第2章“活性阴离子聚合在合成橡胶中的应用”）。

第6章“橡胶弹性理论及其拉伸结晶”，首先是对橡胶网络的应力-应变过程进行热力学分析，以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至极致，还引入了“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。

从以上各章对橡胶结构-物性的论述可以看出，无论是天然橡胶还是合成橡胶都是生胶（初级或中间产品）或称原料胶（raw rubber），它们必须经过加工硫化才能转变成有使用价值的橡胶材料或制品（热塑性弹性体除外）。与三大合成材料中的合成树脂和合成纤维相比，其加工成型特点是先成型后硫化（后两者经常是加工成型一次完成）。通用合成橡胶的突出力学特性是低强度（生胶的拉伸强度小于0.5MPa，纯胶硫化胶的拉伸强度低于3.0MPa）和高弹性（纯胶硫化胶的可逆弹性形变可达100%~1000%）。橡胶合成和加工硫化的最终目的是尽可能提高其强度并使其弹性发挥至极致，使生胶转变成有实用价值的弹性体制品。对合成橡胶来说，提升生胶强度和充分发挥其弹性是一对矛盾体，也就是说要想通过增大分子间的作用力来提升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（如丁苯橡胶）只能依靠加补强剂（或反应性补强）和交联才能使硫化胶强度达到材料所要求的水平。可是，对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，还可凭借其交联网链的拉伸结晶补强大幅度提高其强度。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纯胶硫化胶的强度达到高水平（29.5MPa）。这里需要特别指出的是，对于可结晶橡胶的结晶作用并不总是有利于强度提高而不影响其弹性发挥的正性效果。例如，Bayer公司全力开发的反式聚（环）戊烯橡胶，大量的实测数据证明，反式聚环戊烯橡胶的加工性能和硫化胶物性均优于通用合成橡胶，其拉伸补强作用甚至超过天然橡胶，就是因为其低温（-10~+10℃）结晶速度太快，致使其硫化胶胎面在低温环境中放置不久即因结晶而变硬，丧失弹性。这正是该橡胶迄今尚未工业化生产的主要原因。看来问题的关键还是结晶速度的温度敏感性、结晶熔点（或熔限）随伸长速率增大而升高的最高结晶度和形成晶体的最高熔点问题。在第6章“橡胶的拉伸结晶”一节所述的各种立构规整橡胶硫化胶的结晶数据对比中可以看到，只有天然橡胶硫化胶在高温下的结晶速率最快，低温下的结晶速率最慢，拉伸结晶度最高（达25%），晶体熔点随拉伸比的提高增幅最大（从未拉伸时的-4℃提高到伸长率达250%时的53℃）。这些数据证明，天然橡胶硫化胶是制作轮胎胎面胶补强能力最大而又不损伤弹性发挥的最好胶料。因为轮胎的滚动频率一般 $\geq 10^5$ Hz，行驶温度一般在-20~100℃运行，这些条件恰好是天然橡胶硫化胶形变结晶速率最快，而形成的结晶又能不断熔化，使运行的胎面胶连续不断的处于结晶

补强的高强力状态。这正是本章对橡胶的拉伸结晶进行系统论述的主要原因，也是合成橡胶在效仿天然橡胶结构合成立构规整橡胶之后，又一个研究并效仿天然橡胶结晶行为的重要方向。

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

本书在编纂过程中曾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并协助整理、校核文稿；编撰和出版获得北京市教育委员会精品教材立项和北京化工大学“研究生教材建设基金”的资助及化学工业出版社的大力支持。在此一并向他们表示诚挚谢意。

本书的第1、第2、第3、第5、第6章由焦书科编写，第4章由焦书科、周彦豪、张立群、吴卫东共同讨论撰写。

限于编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欠妥之处，敬希读者指正。

编者
2009年3月

目 录

第 1 章 橡胶名称、特性和分类	1
1.1 从天然橡胶到合成橡胶	1
1.2 橡胶及其相关术语的涵义	2
1.2.1 橡胶与弹性体	2
1.2.2 橡胶相关术语的涵义	4
1.3 橡胶的分类	7
参考文献	8
第 2 章 橡胶合成反应	9
2.1 合成橡胶与聚合反应的历史渊源	9
2.1.1 阴离子聚合与共轭二烯烃橡胶	9
2.1.2 异丁烯阳离子共聚与丁基橡胶	10
2.1.3 自由基乳液共聚与乳聚丁苯橡胶	11
2.1.4 配位聚合与立构规整橡胶	13
2.2 橡胶分子界定参数	15
2.3 聚合反应及其在合成橡胶中的应用	16
2.3.1 自由基聚合	16
2.3.2 阴离子聚合	34
2.3.3 阳离子聚合	50
2.3.4 配位聚合	57
2.3.5 共聚合反应	72
2.3.6 开环聚合	82
2.3.7 聚加成反应与聚氨酯弹性体	91
参考文献	97
第 3 章 橡胶合成方法及其技术进步	101
3.1 本体聚合	103
3.1.1 典型的本体聚合及其优缺点	103
3.1.2 最早用以合成橡胶的本体聚合	103
3.1.3 本体聚合法合成橡胶的技术进步	104
3.2 悬浮聚合	111
3.2.1 悬浮聚合体系	112
3.2.2 自由基悬浮聚合成粒机理	112
3.2.3 用以合成橡胶的悬浮聚合实例	112
3.3 乳液聚合	113
3.3.1 乳化剂及其作用	113
3.3.2 乳液聚合机理及动力学	115
3.3.3 乳液聚合法合成橡胶实例及分析	119
3.3.4 乳液聚合新技术	120

3.4 溶液聚合	127
3.4.1 溶液聚合中溶剂的性质和作用	127
3.4.2 溶液聚合法合成橡胶工艺实例	129
3.4.3 溶液聚合法合成橡胶的技术进步	129
参考文献	132
第4章 橡胶的交联和改性	134
4.1 橡胶的(硫化)交联反应	134
4.1.1 化学交联与物理交联	134
4.1.2 二烯烃类橡胶的(硫化)交联	135
4.1.3 饱和橡胶的(硫化)交联	145
4.1.4 交联网络结构对硫化胶性能的影响	146
4.1.5 互穿聚合物网络	147
4.2 橡胶的化学改性	147
4.2.1 活性链端改性	148
4.2.2 异戊橡胶与特定试剂反应改性	150
4.2.3 加氢改性	151
4.2.4 卤化改性	153
4.2.5 磺化改性	161
4.2.6 环氧化改性	163
4.2.7 单体在橡胶基体中聚合改性	164
4.3 合成橡胶的配合和共混改性	164
4.3.1 配合改性	164
4.3.2 共混改性	169
参考文献	185
第5章 橡胶加工、硫化技术及其与橡胶结构-性能的相关性	189
5.1 生胶的流变特性及其与辊筒行为之间的关系	189
5.1.1 冷流和切变	189
5.1.2 生胶的切变性能与包辊行为	191
5.1.3 胶料的切变行为与挤出膨胀、破裂	192
5.2 生胶加工工序和加工工艺	195
5.2.1 塑炼	195
5.2.2 混炼	196
5.2.3 挤出	198
5.2.4 压延	200
5.2.5 注射成型硫化	202
5.3 混炼胶的硫化交联	203
5.3.1 硫化体系种类及其选择	203
5.3.2 硫化历程和硫化工艺	206
5.3.3 硫化方法和设备	208
5.3.4 硫化技术新进展	209
5.4 混炼配方和配方设计	210
5.4.1 橡胶配合剂体系	210

5.4.2 配方设计	211
5.5 橡胶结构及其分子运动特征	212
5.5.1 分子链结构与分子链柔性	212
5.5.2 聚集态结构	216
5.5.3 交联结构	220
5.6 硫化胶物性与分子结构的关系	220
5.6.1 硫化胶的主要物理性能	220
5.6.2 硫化胶在恒定外力作用下的力学性能及其与分子结构的关系	221
5.6.3 硫化胶在周期性外力作用下的动态力学性能及其与分子结构的关系	223
5.6.4 滞后损耗(内耗)与胎面胶的抗湿滑性能、滚动阻力、阻尼性能之间的关系	228
5.6.5 磨损性能与橡胶分子结构的关系	229
5.6.6 动态力学性能的测试方法 ^[2,25]	230
5.7 橡胶、橡皮耐热、耐热氧化性能与分子结构的关系	232
5.7.1 耐热性和热降解	232
5.7.2 热氧化降解	232
5.7.3 臭氧老化(或称臭氧龟裂)	236
参考文献	237
第6章 橡胶弹性理论及其拉伸结晶	238
6.1 橡胶的形态和受力变形特征	238
6.2 橡胶(交联)网络形变的热力学分析	238
6.2.1 拉伸形变过程中的构象熵	238
6.2.2 拉伸形变热效应	240
6.3 单个分子链的弹性理论	241
6.3.1 高分子链的构象	241
6.3.2 橡胶分子链的构象统计	244
6.3.3 分子链柔性的表征	249
6.4 橡胶(交联)网络的弹性理论	250
6.4.1 橡皮形变类型及描述应力-应变行为的基本物理量	250
6.4.2 网络结构及其弹性形变	252
6.4.3 网络形变的状态方程	254
6.4.4 天然橡胶硫化胶的高度拉伸形变	257
6.5 橡胶的拉伸结晶	260
6.5.1 天然橡胶的拉伸结晶	260
6.5.2 合成橡胶的拉伸结晶	264
6.5.3 橡皮拉伸结晶研究现状分析	271
参考文献	272

第1章 橡胶名称、特性和分类

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干上割开裂口流出的白色胶乳制得了橡胶球，由于这种球落在地上能够弹回很高，从而成为弹跳球游戏的玩具。这种以来源于“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发明了硫黄硫化橡胶，使线形生胶分子以共价键（ —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黄硫化的交联反应，称作橡胶的硫化或“熟化”，制成的橡胶就叫做硫化胶、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（balata rubber），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，种植橡胶树不仅受气候条件、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 Faraday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]，继而于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。

1.2 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)的橡胶加工厂同名都叫“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)联系在一起,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。

1.2.1 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~V 章的合成橡胶均称为弹性体(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。至于热塑性弹性体,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按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:“橡胶是一类能从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 ($18\sim 29^{\circ}\text{C}$) 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”。这种拉伸-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、且拉伸比只有 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 ASTM D1566—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。

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”。^[5]

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, 大形变又有强烈 (或迅速) 的恢复 (或回缩) 能力。实践已经证明, 无论是橡胶处于未改性态 (生胶) 还是处在改性态 (交联或硫化胶), 它和弹性体都具备这种特性 (或能力); 但是二者所指的大形变值和拉伸次数却不同: 对橡胶来说, 拉伸次数只有一次 (在定义中虽未注明), 而且伸长倍数只有 2 (即伸长率仅为 100%); 对弹性体来说, 其限制条件是反复拉伸至 200% 以上。显然后者更符合 (或接近) 通常所说的大形变概念。其次是恢复速度不同, 尽管二者均以“很快 (或强烈)”和“迅速”表述, 但实践中却是硫化胶和弹性体的恢复速度比生胶更快。更重要的个性差别是二者的恢复程度差别显著, 橡胶弹性定义的恢复程度是从原长度的 2 倍恢复到原长度的 1.5 倍以下, 即恢复程度只有 50% , 而弹性体定义的恢复程度 (虽然未说明时间长短, 只用迅速表达) 却是迅速恢复到 (或接近) 原来的长度 (或原状), 这就明确表明弹性体的弹性恢复程度可达 (或接近) 100% 。因此, 可以认为: 橡胶的大形变恢复 (或称弹性) 只具部分可逆性 (弹性), 而弹性体的形变-恢复则是近乎完全可逆

形变（或弹性）的聚合物。

依据如上的分析对比，可以得出，符合如上弹性定义的弹性体理应包括：①适度交联的天然橡胶和通用合成橡胶硫化胶；②物理交联或化学交联（如热可逆共价交联、离子簇交联）的热塑性弹性体；③不用硫黄但可用相应交联剂交联的饱和橡胶和饱和主链的聚合物。至于平常所说的橡胶（实际上是专指生胶）则不属于弹性体范围。由于这一概括范围（或性能归属）是按聚合物的形变-恢复是否可逆或可逆程度（或称可逆形变、可逆弹性）的本质进行界定和划分的，因而不存在概括面宽窄的问题。

至于生胶不属于弹性体范围的原因，是因为各种生胶虽然也可在低应力作用下发生大形变（100%~1000%），但是由于这种表观的大形变是包括了部分线形分子发生质心位移导致的塑性流动形变和部分线形分子改变构象导致的熵弹形变的共同贡献，前者的形变是不可逆的塑性形变（或称剩余形变），而且反复拉伸次数越多，塑性形变越大；后者却是完全可逆的弹性形变，它几乎不会随拉伸次数的多少而改变。因此，生胶受力所发生的大形变只具部分可逆性，或称部分可逆形变（或部分可逆弹性），这种形变不仅恢复速度慢，而且恢复能力也差。如果这一理解合理，则通常所说的生胶（或橡胶）只是制取弹性体的初始基本原料，其本身并不是具备“近乎完全可逆弹性”的弹性体。

综上所述，可以看出：橡胶和弹性体的上述界定不仅理论与实践基本相符，而且又可顺理成章地解释生胶硫化后转变成硫化胶（或弹性体）因结构发生了变化导致二者的性能（弹性、强度等）也明显不同。显然，这种理解（或提法）比笼统地说橡胶性能更加准确、清晰。为此建议，橡胶术语还是应持续沿用原始意义上的橡胶名称为好，因为由橡胶树汁得到的天然橡胶，已明确表明它是未改性的生胶，从而也可在一定程度上避免橡胶和弹性“泛指”带来的概念混淆。

更进一步的分子运动解释是，天然橡胶和通用合成橡胶都是二烯烃的均聚物或共聚物，由于它们大都是非极性线形长链分子，分子间作用力很小，分子链中的—C—C—键容易内旋转，通过链段运动呈现多种构象而显示柔性，从而使分子卷曲成无规线团，这些卷曲的分子于常温无负荷条件下又无序地堆砌成无定形态。当施加外力时，一方面卷曲的分子通过链段运动改变构象使分子沿外力方向舒展开来产生大变形，当外力撤去后，它从伸直舒展链又自动地（由于熵值增大）恢复到卷曲状态，由此对伸长-恢复作出贡献；另一方面，有些生胶分子会因施加外力而发生质心位移的黏性流动导致不可逆的永久形变。所以生胶分子聚集体虽有大变形能力，但回缩能力却较小，只有将生胶分子适度交联（用硫黄体系、过氧化物或其他交联剂）后，才能抑制或阻止分子链质心位移所造成的塑性变形，并使之充分发挥其伸长-回缩能力（称可逆形变）。应当指出的是，对热固性橡胶，交联反应是生胶分子与交联剂（硫化剂）发生反应形成化学交联键（多是共价交联），而对热塑性弹性体则主要是由生胶分子组成本身产生的物理交联点。

1.2.2 橡胶相关术语的涵义

（1）天然橡胶和合成天然橡胶 天然橡胶是指由天然橡胶树树汁（浓胶乳），经风干、熏干或凝聚干燥制得的生胶，俗称白皱片。其结构为顺式-1,4-结构含量 $\geq 98\%$ 的聚异戊二烯，是线形聚合物，其分子量 ≥ 35 万；从天然胶乳凝聚出来的固体橡胶除橡胶烃外，还含有少量非橡胶成分，如糖类、羧基物和变性蛋白等极性物质。橡胶行业和书刊中所说的天然橡胶就是专指这种橡胶。

合成天然橡胶是指异戊二烯经活性阴离子或配位聚合（人工）合成的顺式-1,4-聚异戊二烯，俗称异戊橡胶，其顺式-1,4-结构含量随引发剂不同而各异，例如异戊二烯用 RLi 引

发剂引发聚合,其顺式-1,4-结构含量一般为92%~94%;若用Ziegler-Natta催化剂聚合,所得聚异戊二烯的顺式-1,4-结构含量高达94%~98%。由于这种橡胶的顺式-1,4-结构含量(或者说微观结构)和性能都近似天然橡胶,故在开发出异戊橡胶的早期就取名为(人工)合成的天然橡胶,简称合成天然橡胶。随后的大量试验研究和性能测试数据表明,这种人工合成的天然橡胶毕竟还不是天然橡胶,不仅其结构参数(如顺式-1,4-结构含量)与天然橡胶存在一定差距,而且在性能上也比不上天然橡胶。例如其生胶、炭黑混炼胶和硫化胶强度都比天然橡胶低,黏性也比天然橡胶差;其拉伸结晶补强作用也不如天然橡胶。差别的原因,一是合成异戊橡胶的顺式-1,4-结构含量比天然橡胶低2%~4%;二是合成异戊橡胶是纯粹的橡胶烃,而天然橡胶除含橡胶烃(聚异戊二烯)外,还含有约6%的非橡胶成分,这些非橡胶成分中有3%~4%是由十八种不同氨基酸构成的变性蛋白质不溶物,有约15%是可溶于水的糖类衍生物。前者(变性蛋白质)对提高强度起着重要作用^[6,7]。

(2) 合成橡胶和类橡胶 合成橡胶(synthetic rubber)一词的含义比较明确,它是指来源不同于天然橡胶而在性能上类似橡胶弹性的人工合成聚合物。ISO对合成橡胶定义是“由一种或多种单体聚合生产的橡胶”。该词在沿用过程中还曾创造过一个缩写词“synrub”来简称这种聚合物^[8],沿用至今,它已成为表述所有合成橡胶,并被行业内外普遍采用的标准名称。

类橡胶的全称是类橡胶弹性材料(rubber-like elasticity material),是指用共轭二烯烃单体合成的类似橡胶弹性的聚合物的统称。例如1910~1932年Bayer公司以二甲基丁二烯经热聚合生产的甲基橡胶、Lebegev以丁二烯用钠经本体聚合生产的丁钠橡胶等。由于当时对聚合反应和聚合方法的知识甚少,因而无法控制聚合物的精细结构,仅以模拟出类似天然橡胶的弹性为目标来对产物取名,沿用至今,它已成为非立构规整橡胶的统一名称。其另一层含义是它们的综合物性均不如天然橡胶。不过它们和天然橡胶一样都是高分子量的线形聚合物。

(3) 生(橡)胶和原料胶 顾名思义,生橡胶是未经加工熟化的原胶,原(始)料胶明确表明它是制造橡胶制品(硫化胶、熟橡胶)的初始基体(主体)物料。二者英文表达均为raw rubber。显然它们都是线形长链分子。

平常所说的块状天然橡胶和通用合成橡胶都是线形分子生胶,由于其分子链比较柔顺,故常卷曲成无规线团,在常温无负荷条件下这些无规线团又无序地堆积成无定形态;由于其分子间作用力较小,它们受力时既可发生黏性流动,又可发生弹性变形,所以块(条)状生胶是黏性和弹性并存的结合体或简称黏弹体。

(4) 块状橡胶、粉末橡胶和液体橡胶 这几个术语从词义上已明确表明它们只是表观形状、存在状态和应用场合不同的橡胶,而本质上它们都是线形分子的生胶,只不过液体橡胶由于其分子量比固体(块状、粉末)橡胶低得多(一般是几千至1万),故呈液态。目前以溶聚法和乳液聚合法生产的通用合成橡胶(如丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶)大都以块状橡胶产销;丁腈胶乳经喷雾干燥法已批量生产粉末丁腈橡胶,多用于制取橡/塑共混物(如NBR/PVC);利用特殊的聚合反应,各种合成橡胶都可制得液体橡胶。液体橡胶很少直接硫化成橡胶制品,多数用作特种橡胶的软段或固体燃料黏合剂。

(5) 熟橡胶、硫化胶、橡皮和橡胶制品 熟橡胶(cured rubber)是指生胶经过加工熟化了的橡胶;硫化胶(vulcanizate)最早是指生胶与硫黄发生交联架桥反应形成网络结构的橡胶,现在把不用硫黄作交联剂(例如乙丙橡胶用过氧化物作交联剂,氯丁橡胶用ZnO作交联剂)的交联产物都称为硫化胶;橡皮的英文名称原来叫rub或eraser,是擦除或抹迹物的意思,由于最有效的擦除物是高度交联的橡胶,所以后来有人就直接称为橡皮或硫化胶;

有的干脆把橡皮也称为橡胶 (rubber), 这就导致了结构概念上的混乱。事实上, 橡胶一词早就专指线形分子生胶, 而熟胶、硫化胶、橡皮则是指已发生了交联反应变成网络结构的高弹(性)体。前苏联的著名期刊(Каучук И Резина, 即《生胶与橡皮》)早已澄清了这一概念。

上述术语虽名称不同, 但它们在涵义上都能准确地表达出线形生胶分子已转变成交联的网络结构, 从而使遇冷变硬、热则发黏的低强度生胶 ($<0.5\text{MPa}$) 转变成有使用价值的、弹性得以充分发挥的交联橡胶。

交联橡胶是一个学术术语, 它表达的是线形生胶分子已被交联剂连接(或称架桥键合)成交联网络, 理想情况下, 每条橡胶分子平均有一个交联键就可把体系内所有的生胶都连接成一个交联网络大分子。由于天然橡胶和通用合成橡胶生胶(或混炼胶)大都是在硫黄硫化体系的存在下通过加热发生交联反应, 所以这种交联橡胶又常称作硫化胶。如果是纯生胶单用硫黄硫化, 常专称纯胶硫化胶(专用于研究网络结构); 平常所说的硫化胶都是指加有硫化剂、助剂和填料等的混炼胶经硫化交联制得的硫化胶; 如果为了使交联橡胶达到某种性能和形状要求而制得的混炼胶交联橡胶则统称为橡胶制品。

因此, 从分子结构的观点可以认定, 熟橡胶、硫化胶、橡皮和橡胶制品都属于交联橡胶。不过, “熟”只是相对于“生”而言的, 虽容易接受, 但缺乏结构转变内涵, 目前在行业内已很少使用; 硫化胶虽在行业和学术界得到广泛认同和采用, 但有时会使人误认为不用硫黄交联的橡胶不是硫化胶; 橡皮术语不仅字少句短, 通俗易懂, 而且行业内外均已认同。不过这里所说的橡皮大都是指低交联度的硫化胶, 而不是原来用作擦除物的高交联度(加 32 份硫黄)硫化胶; 交联橡胶的结构含义非常明确、且具概括性, 同时也更能说明它和生胶(线形分子)在结构和性能上的重大差异, 因此被广泛采用, 特别是在学术著作中。

(6) 硬橡胶和软橡胶 这两个术语最初是用来描述(或命名)二甲基丁二烯经热聚合后所得生胶专用于制造硬、软橡胶制品的, 由于它既未反映出橡胶的结构, 又未表达出这种橡胶的弹性如何; 更重要的是橡胶的软、硬不仅与生胶的分子结构和凝胶含量有关, 而且还可通过控制交联度和添加填料量作更大范围的调节。所以这两个术语除在丁苯橡胶生产的初期沿用外、部分丁腈橡胶产品仍在沿用外, 现代合成橡胶和橡胶加工业已很少采用。

(7) 热塑性橡胶与热塑性弹性体 相对于 20 世纪 30~40 年代生产的丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶等热固性大品种橡胶而言, 热塑性橡胶则是在 20 世纪 60 年代初随着热塑性聚氨酯橡胶的发现而创立的新术语。与热固性橡胶的生胶必须经加热硫化才能使橡胶获得良好弹性不同, 热塑(性)橡胶无需硫化, 只用热塑性塑料的加工成型方法就可制得良好弹性的弹性体, 这显然是聚合反应和加工技术的一个巨大进步。这类橡胶之所以具备热塑性, 是由于其分子链中同时含有软段和硬段, 而由特定基团(如聚氨酯中的氨基甲酸酯基团)或链段(如 SBS 中的聚苯乙烯嵌段)构成的硬段在常温下可形成玻璃化或结晶微区, 各微区又可因受热而发生塑性流动、降温后又可自动恢复成物理交联点的热可逆转化行为所导致的。20 世纪 60 年代以后出现的众多热塑性橡胶, 为这一术语含义的正确性和持续沿用奠定了坚实基础。不过, 近年来在文献和书刊中广泛采用的术语是热塑性弹性体。这表明科学术语逐渐向更加准确地反映物质结构和本性方向发展。

从以上对各种术语内涵的讨论可以看出: 不同的术语有着不同的时代烙印和特定的科学内涵, 各术语之间既有联系又互有差别。在文字性表述(例如科技著作、论文、报告等)和科学信息交流中, 准确地理解和运用各种相关术语(例如对橡胶结构与性能相关性的解释)可能会有助于澄清“多词共存混用”的局面。正如爱因斯坦对一句名言“艺术是我, 科学是我们”所作的哲理性诠释那样: “如果没有我爱因斯坦, 人们也仍然会得到某种形式的相对

论；可是如果没有贝多芬，我们就绝对听不到第九交响曲”。这就是说，艺术是个人的天才创造，科学却是非个人的，科学术语当然也是非个人的，在论著或语言中使用科学术语不可各执一词，任意变通；传播科学应使用真切的、标准的、规范的术语。

为此，本书在涉及交联橡胶时将采用硫化胶、弹性体或橡皮等同义术语，未注明上述术语的橡胶则专指生胶或橡胶类别。

1.3 橡胶的分类

橡胶有多种分类方法，按其来源可分为天然橡胶和合成橡胶两大类。天然橡胶（NR）主要有巴西三叶胶（顺式-1,4-结构含量 $\geq 98\%$ 的聚异戊二烯）和杜仲胶（反式-1,4-结构含量为 $99\% \sim 100\%$ 的聚异戊二烯），由于前者是无定形高弹性橡胶，后者是结晶型硬橡胶，故书刊和工业中所说的天然橡胶几乎都专指巴西三叶胶。按照用途，合成橡胶又可分为通用橡胶和特种橡胶，大批量生产的通用橡胶品种有：乳（液）聚（合）丁苯橡胶（E-SBR）、溶（液）聚（合）丁苯橡胶（S-SBR）、顺丁橡胶（BR）、异戊橡胶（IR）、氯丁橡胶（CR）、乙丙橡胶（EPDM）和丁基橡胶（IIR）等，它们主要用来制造各种轮胎和一般橡胶制品；批量生产的特种橡胶包括丁腈橡胶（NBR）、硅橡胶（Q）、氟橡胶（FPM）、聚氨酯橡胶（PUR）、丁苯吡啶橡胶（PSBR）和丙烯酸酯橡胶（ACM）等，主要用于制造特殊环境中使用的耐高温、耐低温、耐酸、耐碱和耐油等橡胶制品。应当说明的是，通用胶种中的氯丁橡

表 1-1 可概括橡胶热性能、来源、组成、结构和用途的框架式分类

