

橡膠譯叢

第十四輯

上海橡膠工業制品研究所主編

上海市科學技術編譯館



橡胶译丛～第十四辑

上海橡胶工业制品研究所主编

*

上海市科学技术编译馆出版
(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 6 字数 186,000
1966年7月第1版 1966年7月第1次印刷
印数 1—2,250

编号：15·386 定价：(科七) 0.85 元

目 录

理論部分

硫化程度对硫化橡胶性能的影响	1
橡胶增塑剂与軟化剂	9
应用橡胶物理——磨耗	14
关于非均匀高分子系統的研究	18

橡胶及橡胶用原材料

橡胶用的碳酸鈣	30
丁二烯-甲基丙烯醛胶乳的合成和应用	33
丁基胶热处理用的新型亚硝基衍生物	37

設計部分

如何設計与規定橡胶部件	45
金属編織胶管的耐压强度	56

工艺部分

聚丁二烯橡胶的加工工艺和使用性能	59
硫化网結構对橡胶老化和疲劳的影响及其稳定方法的研究	68
塑炼条件对天然胶塑彈性的影响	73
噻唑类硫化促进剂的併用效果	76
流化床热处理橡胶工业用纤维	80

制品部分

橡胶密封垫片	85
透气性胶布的制造法	91
机車橡胶金属活节減震器的寿命	92
减层輪胎	95
应用氯丁胶乳生产消防胶管	96

—理論部分—

硫化程度对硫化橡胶性能的影响

F. S. Conant

有关硫化橡胶的很多文献資料都述及到硫化的效应。尤其在配方研究、現代測試技术及橡胶结构的基本性质等方面更是如此。在如此广泛的材料中，必然不可避免地会产生一些混淆現象，例如不同的測試方法所得的关于硫化程度变化的結論对某一性能來說往往并不是相等的。因此往往就很难决定到底哪一种測試硫化程度的方法对某一应用是最为适宜的。但另一方面如此多的文献資料却亦說明了硫化程度和它的效应在橡胶工艺中是非常重要的。

所謂硫化橡胶的“硫化程度”即是指这一种硫化橡胶的某一性能通过了一定的硫化条件（硫化溫度与時間）后所达到的程度。这与橡胶的交联程度是直接有关的；实际上交联程度往往就是測定硫化程度的标准。正因为交联不能达到最大程度（虽然能随硫化时间的增长而提高），所以通过它的測試并不一定能反映出“欠硫”、“正硫化”或“过硫”的概念。实际上到目前为止，尚无一种公认的測試方法能肯定地明確“硫化程度”。首先必須找出一种能作为測試硫化程度基准的特种性能。例如某一試样的抗撕性能可能是已經过硫了，但以它的滞后性能来讲可能还属欠硫。目前各种測定硫化程度的方法都基于測定在胶料硫化过程中能連續变化的性能。一般讲硫化胶的“硫化程度”是指在一系列硫化递进过程中的状态。

在橡胶的配方設計方面往往亦需要比較几种不同胶料的硫化性能，因此有必要牽涉到硫化速率的概念。在指定的硫化時間下的硫化速率是根据某一物理性能在这一条件下于单位時間內的变化来衡量的。增加硫化剂或促进剂可提高硫化速率及在規定硫化時間內的硫化程度。

目前一般公认的測定硫化程度的方法是測定交联程度。下述各种測試方法将对某一已知胶料的硫化程度进行鑑定并对不同胶料的硫化程度較。硫化程度对硫化胶各种性能的效应亦將

些方法进行研究。在研究中发现，硫化剂含量低的胶料經長時間硫化后与高硫量或促进剂含量多的胶料經短時間硫化后其性能是有所不同的。

从工艺上讲，所謂正硫化即是指最佳的硫化程度。正因为硫化时各种性能的变化速率是不相同的，所以用某一性能来衡量的正硫化程度未必与用另一种性能来衡量的完全相同；例如以輪胎胎面胶来讲，增加硫化程度对耐磨耗及滞后性能虽都有所提高，但却降低了耐裂口扩大的性能。因此，正硫化的定义祇能指某一性能到达最高峰时的硫化时间。

从物理上来讲，硫化的定义为在不降低彈性的条件下減少可塑性的一种措施。随着硫化程度的提高，其他性能亦相应显著变化直至到达降解点为止（包括溶解度、溶脹度及游离硫的減低）。表中列示几种橡胶的硫化程度对橡胶物理性能所起的效应。在研究硫化程度对性能的效应前有必要先对各种測試硫化程度的常用方法作一綜述。

表 硫化程度提高后的一般效应
(含补強剂精法炭黑的胶料)

物理性能 \ 橡胶类型	天然胶	丁苯胶	氯丁胶	丁基胶
300% 定伸强力	1	2	2	2
抗 張 强 度	1	1	1	3
伸 长 率	4	4	4	4
73°F 时的回彈性能	1	4	5	6
212°F 时的回彈性能	1	5	5	1
蕭 氏 硬 度	1	2	2	2
动 态 模 数	1	2	2	1
內 摩 擦	7	8	8	8
靜 态 剪 切 模 数	5	5	5	5

1——增加至最大值然后下降

6——效应很小

2——連續增加

7——减少至最低值

未加增加

后再增加

8——减少至平坦綫

箇

測試硫化程度的各种方法

游离硫及結合硫 在用硫黃作硫化剂的硫化胶中发现，测定橡胶的結合硫量能作为衡量硫化程度的一种系数。硫化系数即是指：在硫化过程中橡胶的化学結合硫数量。一般以每 100 份橡胶中的硫黃重量份来表示。这應該与硫化溫度系数有所区别，因为后者是指每相差 10°C 时硫化速率的比。虽然过去常以結合硫作为衡量硫化程度的标准，但目前却未能被公认为一个很好的系数，因为不同的胶料虽有相同的硫化系数却由于促进剂及其他因素的关系会呈现不同的性能。实际上已經证实硫化橡胶的性能与結合硫量之間并不存在着直接的关系。在特殊的情况下結合硫量的測試还可能导致錯誤的結論，即当胶料中含有硫酸鋅、鋅白时。在結合硫測試中所发生的上述困难可以用測試游离硫的数据来避免。这一方法比之定伸强力測試法至少有一个优点，即它能显示出在胶料中是否存在足以使胶料发生噴霜的游离硫量。游离硫的測試与結合硫的測試同样地不能正确地鑑定硫化程度。

定伸强力、抗張强度及伸長率 如前所述，橡胶制品的正硫化是指該制品所要求有的性能达到最适宜时的硫化程度。在很多情况下，例如在某些聚合物的配方研究中或控制制品的生产时，需要有一个統一的測試硫化程度的方法。在这种情况下，研究者往往采用定伸强力、抗張强度及扯断伸長率的数据。这些标准測試方法在美国标准 D 412 中已有明文規定，但如何用測試数据来解釋硫化程度或决定正硫化点尚未有标准的規定。曾經有过很多工艺师們通过这些方法对一已知胶料进行过測試并以此来确定正硫化，但均未得要領。

在同一个系統的胶料中，以不同硫化時間进行硫化；当胶料的抗張强度达到最大值时，这一硫化時間往往即被定为正硫化时间。很多人喜欢选择比最大抗張强度略为低一些的硫化時間作为正硫化時間，因为制品在老化过程中，其硫化程度会提高。如图 1 所示，从工艺上看氯丁胶料的正硫化時間根据抗張强度應該是略小于 40 分钟。超过此正硫化点其机械强度下降。該現象是与硫化胶中交联网格的濃密程度增加以致使分子鏈的定向排列发生困难分不开的。图 1 列示了硫化程度对四种胶料抗張强度的效应。

胶料配方如下(天然胶硫化溫度 284°F , 丁苯胶 302°F , 氯丁胶 284°F , 丁基胶 302°F)：

	天然胶配方	丁苯胶配方	氯丁胶配方	丁基胶配方			
天 然 胶	100	丁苯胶	100	氯丁胶	100	丁基胶	100
氧 化 锌	5		5		5		5
硫 黃	3		2	氧化鎂	4	硫 黃	2
硬 脂 酸	3		1.5		1		3
DM 促進劑	1		3		—		0.5
防老剂 D	1		—		—	促進劑 TMTD	1.0
槽法炭黑	50		40		35		50

注：本文所述的各种胶料配方都与此相同。

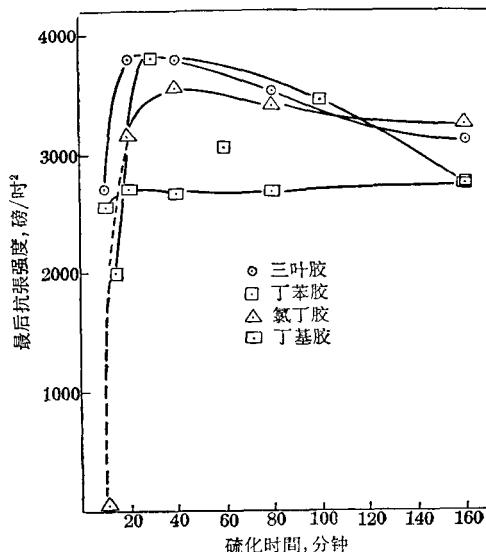


图 1 硫化程度对四种橡胶抗張强度的效应

判断硫化程度的另一种常用指标是定伸强力，即在等速拉伸下測試試片单位斷面積上的應力（一般采用每分钟伸长 20 吋的速率）。例如 100% 定伸强力系指将試樣拉伸至 100% 伸長率時的抗張强度。这些測試数据是應該在試樣初次伸長時即予測定。否則連續反复將試樣拉伸時，應力將逐次相應下降，这样测得的数据是不正确的。尤其是含有补强性填料的胶料更为如此，它将显著地下降直到应力与拉伸純胶料时所需的应力相接近时为止。图 2 列示硫化時間与定伸强力的关系（可用来測試硫化程度）。当曲綫急剧自定伸强力軸弯轉时，这一轉折点往往可被定为正硫化点（尤其是丁苯或氯丁胶料，它们的定伸强力随硫化時間的延长而增加）。在图 2 中可选用 50 分钟为氯丁胶的正硫化点。另一方法可通过原点先作一条直綫与定伸強力曲綫上的长时间硫化点的一个終点相連接。例如图 2 所示的 160 分钟。再划第二根直綫（与第一根直綫相平行），

使与定伸强力的曲綫相切。与切点相应的硫化时间即定为正硫化时间，以氯丁胶为例即为 55 分钟。

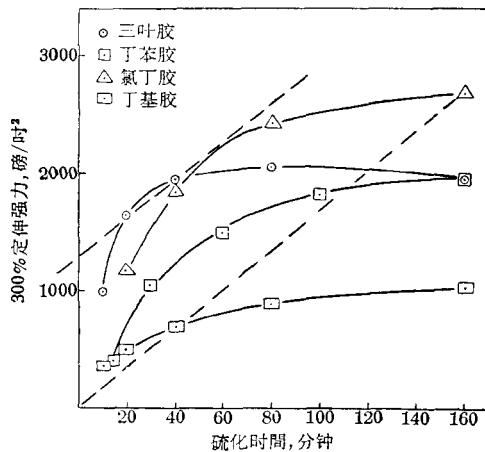


图 2 硫化程度对各种橡胶 300% 定伸强力的效应

在选择正硫化时，在考虑扯断伸长率的同时，应考虑抗張强度及定伸强力。如图 3 所示，当硫化开始时（硫化时间十分短时），这时的伸长率达到最高值；当硫化时间增加时，伸长率即連續下降。当伸长率突然下降时，即可选择正硫化。因为一般不希望有伸长率“短”的胶料。随着硫化程度的加深，硫化胶的伸长率是逐渐下降的；其后若继续硫化则伸长率继续下降，其下降速率受胶料中炭黑含量的影响，往往是炭黑含量较多的胶料其下降速率较小。

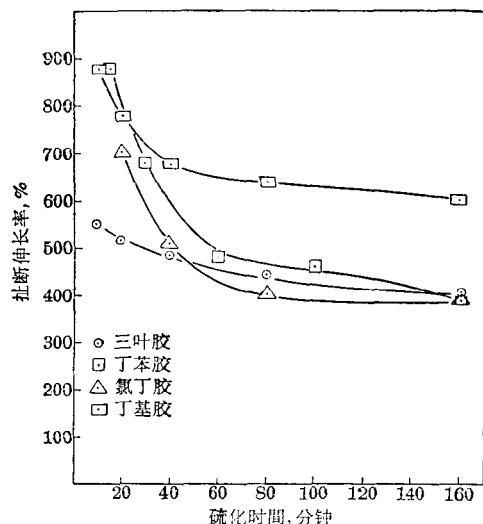


图 3 硫化程度对胶料扯断伸长率的效应

抗張积 有經驗的工艺师往往从抗張强度、定伸强力、伸长率的測試結果来选择胶料的正硫化时

間。同样也可以根据抗張积（抗張强度与扯断伸长率的乘积）来决定这一時間。

应变測試 所有上述的測試方法都可用来决定胶料在“正硫化”，“欠硫”和“过硫”时的应力-应变性能。但它们都不足以用数据来表示出胶料經過規定硫化時間后的硫化程度。如果我們同意 Weigand 对硫化程度所下的定义：“胶料的硫化程度即为胶料在硫化过程中某一性能达到最大值时的那一程度”，那末这类方法亦属必要。

Schade 在使用应变測試机时，发现胶料在定負荷下的伸长率是随硫化時間的增长而减少（如图 4 所示）。

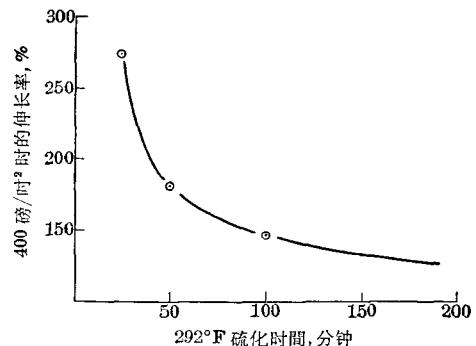


图 4 硫化程度对定負荷伸长率的效应

从图中不难看出，当胶料在未开始硫化时，伸长率是无限大的，同样，当硫化时间无限长时，伸长率即等于零。曲綫上的任何一点都能代表該硫化時間的硫化程度。如果胶料发生結晶或硫化到达降解速度超过交联速度时，使用这一方法就会发生困难。

Claxton 提出：胶料的硫化程度可用定伸强力的增长比率来表示。图 5 列示这一方法。

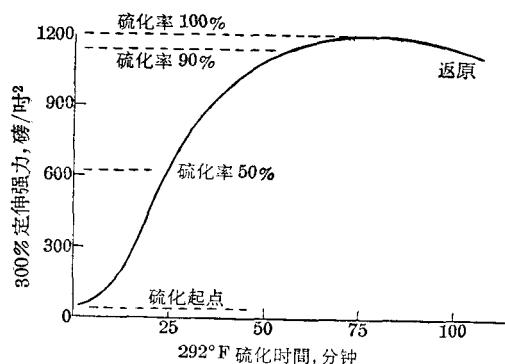


图 5 以定伸强力数据来决定硫化程度

永久变形 如果胶料在不降低彈性的情况下減少可塑度即可称之为硫化的話，那末測試硫化胶的

永久变形也是衡量硫化程度的一种方法。有必要指出，在测定永久变形时一定要让試片处在松弛状态下，例如一已知高度的圓柱形試样在 212°F 下压缩至 35%，經 2 小时后将压缩試样松弛再放入 212°F 的烘箱中，經 1 小时后測其高度，計算松弛后的压缩变形 (ASTM B 法)。图 6 列示出一套典型的測試結果：随着硫化時間、硫黃用量的增加，天然胶的永久变形是有規律地相应地减少 (天然胶以易混槽黑作填料，含“Santocure”促进剂 0.6 份/橡胶 100 計)。

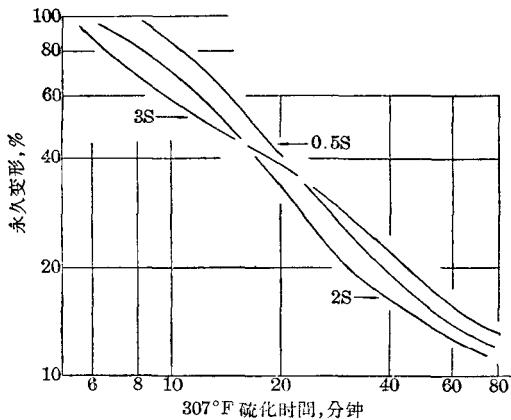


图 6 硫化程度对配有不同的硫黃含量天然胶永久变形的效应

根据定义，松弛的压缩变形以 0~100 表示之；100 代表未硫化胶料，“零”代表完全硫化。因此硫化在进行时，永久变形会不断减少。用上述方法測試胎面胶时证明，大多数胎肩硫化胶的松弛压缩变形在 15~25% 之間，而輪胎表面胶在 10~20% 之間。当胎面胶的永久变形值超过 30% 时，由于发热量过大，一般认为該輪胎的使用性能是不佳的。

亦有以抗張(扯断)永久变形来測試胶料的硫化程度的。

硫化进行时以連續法測試硫化程度 所有上述各种測試硫化程度的方法都必須先准备好一套不同硫化时间(程度)的試样，然后再进行測試。很多研究者都发现，如果硫化在进行时，以一个試样作适当的測試則既可以节省时间，又可以节约胶料。在这种情况下毋需进行分段硫化而直接可以根据一个单独試样的測試数据繪制出硫化曲線。在每一种測試中都是以胶料的硬度或定伸强力来衡量硫化程度的。Juve 提出一种方法，即用門尼硫化測試仪的測試結果来推导正硫化时间。这一方法对硫化速率的研究比諸硫化程度的測試更有直接的关系。

Vulkameter 是一种測定硫化程度的仪器；它

是根据动态剪切应力与硫化时间的关系来决定硫化程度的。試样的型式如图 7 所示。

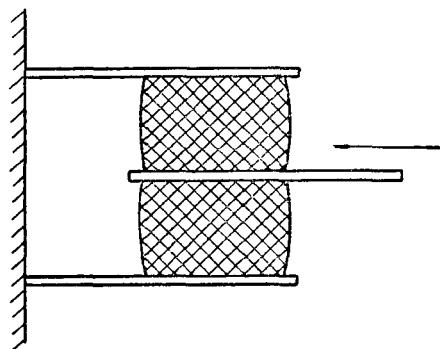


图 7 Vulkameter 及 Curometer 的試样型式

硫化曲綫中的峰点与用 300% 定伸强力 (对硫化时间) 所得的曲綫上的峰点是完全相符合的；上述儀器除了用以測定正硫化外，尚未发现有其他用途。

另一种連續測試仪是 Wallace-Shawbury 的硫化仪，它所使用的原理与 Vulkameter 相同。自动測繪仪可繪出連續的硫化曲綫。由于硫化試样是在无靜压下进行的，所以必然会产生气泡。但經过革新后的最新仪器已能使試样避免蜂窩現象。革新的要点有三：1. 增加行程长度；2. 製片的宽度減少至 $1/8$ 吋左右；3. 将試样放入一个特制的小模型中，使試样在硫化过程中避免发孔(在圆形模型的直徑上开有小孔)。与 Vulkameter 相同，Curometer 只能用作正硫化的測定。

CEPAR 仪(它可应用于胶料的硫化、压出可塑性及复原性等的測試) 是測試硫化速率及硫化程度的两用仪器。图 7' 系該仪器的示意图。

試样放置在用电加热至需要溫度的硫化室中，

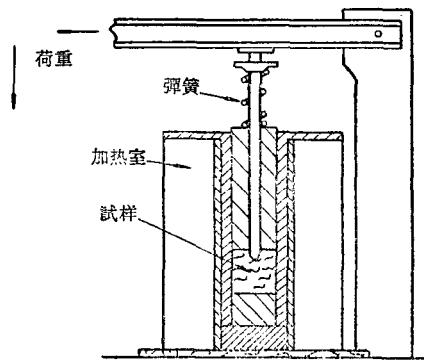


图 7' 测定硫化特性的 CEPAR 仪示意图

以一靜負荷(用電動的偏心軸)周期地施加於 $1/4$ 吋直徑的圓柱塞上(周期時間自1分鐘~1小時不等),負荷的压力足以使未硫化的試樣以一定方向壓縮至約8%。被移置的橡膠朝着螺旋形的彈簧向上移動。用約50磅/吋²的力將柱塞頂尖壓入橡膠中,并在硫化過程中使它保持埋藏在橡膠中。這樣的壓力能使硫化胶不發生氣泡。在硫化進行過程中,柱塞的偏差度由自動記錄儀測繪,如圖7''所示。圖內 R_s 代表焦燒時間, R_0 代表誘導時間。達到各種硫化程度的時間亦都列示於圖內。90%硫化程度系指非常接近於以抗張強度為標準的“正硫化”點。由於這一儀器同樣可以計算出過硫化時的降解程度,因此它是測定硫化及降解的兩用儀(它是利用橡膠的模數變化進行測試的)。

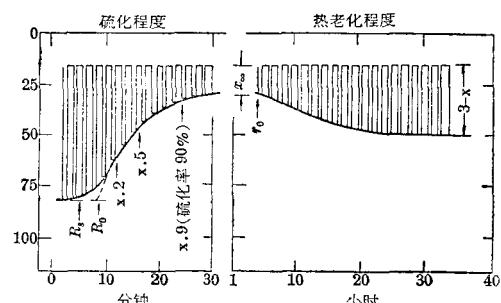


圖 7'' CEPAR 仪的硫化及降解曲線图示例

很清楚,用CEPAR仪測定硫化程度的方法其原則與定伸強力的方法是相同的;即,以在規定硫化時間內所增加的“最後”模數的比例來表示這一時間的“硫化程度”。

平衡模數 曾對下列事實進行過爭論:平衡模數比非平衡模數更適宜於評定交聯的網結構,因為前者同每一單位體積中的交聯鏈數量存在着一定的關係,而後者則受次價鍵的影響。並且完全未硫化的膠料在非平衡測試中亦能顯示出一定的模數。如果將這種測試數據來表示硫化程度,則顯然是錯誤的。遺憾的是實際上尚未有真正能測定硫化胶平衡應變的方法。目前仅有幾種方法尚能測得近似的平衡模數值。例如,增加測試溫度。如果模數的增值與絕對溫度的增值成正比關係時(如彈性動力理論所斷定的那樣),所測得的模數即可作為平衡模數的近似值。

在其他研究中發現交聯密度與溶脹測試中的平衡抗張模數是相符合的(交聯密度很高時例外)。

在溶劑中溶脹 從理論研究角度來看,測定平

衡溶脹體積是衡量交聯結構的最好方法之一。但在交聯密度較高的情況下,剛度的增加比交聯度增加得更快。這亦證明了除交聯外,沿着分子鏈還存在着其他類型的束縛。圖8列示出以平衡溶脹體積來區分用四種不同硫化溫度制得的丁基胶的硫化程度。

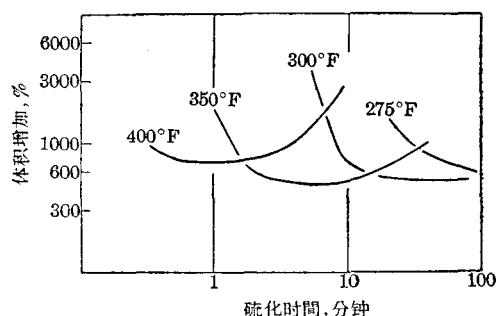


圖 8 硫化程度對丁基胶在25°C環己烷中平衡溶脹的效應

三根較低硫化溫度的曲線都很相似,僅隨溫度的增加而向左移動。它們都下降至一個明顯的極限值——500%體積溶脹,這或許是代表一種交聯度達到飽和程度的狀態。這種情況對丁基胶講是可能的,因為它在未硫化時的不飽和度已經是非常低的,而一般天然胶、丁苯胶的軟質硫化胶就不可能如此。

硫化程度對硫化胶性能的效應

彈性體的所有物理和化學性能几乎都受硫化程度的影響。茲將硫化程度對各種性能的效應論述如下:

定伸強力 以中粒子熱裂法炭黑填充的天然胶硫化胶其100%定伸強力是與交聯密度成線性關係的。當炭黑用量增加時,定伸強力的增加速率就超過交聯密度的增加;即100%定伸強力與交聯密度的關係直線坡度是較大的。

隨著交聯密度的增加,純胶及低炭黑含量胶料的300%定伸強力亦相應增加,其增加速度比之兩者(交聯密度與300%定伸強力)成線性關係時的增長速率快,而高炭黑含量胶料的300%定伸強力與交聯密度的關係適相反。

結晶 某些橡膠尤其是天然胶、氯丁胶等在正常情況下幾乎完全是無定形的,但當發生高度變形時(或置於足夠的低溫下)會產生高度的結晶現象。提高硫化程度能使結晶程度及結晶速度下降。天然胶的硫化程度與結晶程度的關係是通過T-50測試法而預測的。

T-50 測試法是將試樣先拉伸至扯斷伸長率的75%或更長一些，然後在拉伸狀態下置於丙酮液中使其冷卻至足夠低的溫度，以保證試樣在放鬆時絲毫不發生收縮。以後將丙酮液的溫度逐漸以勻速提升（每分鐘提高1°C）。溫度提升時，試樣即逐漸收縮；待收縮達到原拉伸長度的50%時，這一溫度即被定為T-50值。T-50值愈低則表示硫化程度愈好。圖9列示硫化程度對四種不同配方天然膠料（T-50值）的效應。

如圖所示，天然膠的T-50值雖不能單純地以結合硫的系數來斷定，但確是隨結合硫量的增加而有所下降。結合硫量是表示硫化程度的一種標誌。另一特徵表示出不同硫化系數之間的關係是經常受配方所影響的；在圖9中是以不同的金屬氧化物作對比試驗的。

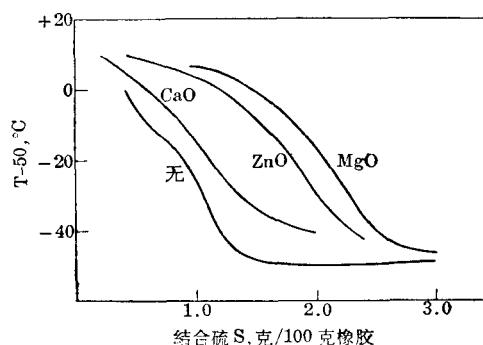


图 9 硫化程度及不同金属氧化物对天然胶结晶性能(T-50值)的效应

雖然T-50測試已明確地顯示出結晶性能是受硫化程度所影響的，但近年來又不能滿意地作為測試硫化程度的一種方法；這主要是由於它只能局限於測試天然膠或天然併用膠料的緣故。

硫化程度對橡膠在室溫下拉伸時所產生的結晶效應與對在低溫下拉伸時所產生的效應是不同的。在室溫下橡膠被拉伸至任何伸長率，所產生的結晶度最初都是隨著交聯度的增加而增加，然後即回降。四種不同伸長率的天然膠結晶性能與交聯度的關係如圖10所示。

結晶度最初增加時，交聯使鏈的排列更為一致，因此抑制了分子流動；但當交聯度繼續增加時，却使硫化橡膠的扯斷伸長率下降，因此由於拉伸而產生的結晶度當然亦勢必下降。上述天然膠是以二叔丁基過氧化作硫化劑的。如以硫黃作硫化劑，則天然膠的硫化時間（硫化程度）增加時，結晶程度是下降的（至少自硫化開始到达“充分硫化”程度時是如此

的）；換一句話說，在圖10中亦就看不到結晶度的最高值了。在伸長率低的時候，硫化程度的效應較在高伸長率時為大。

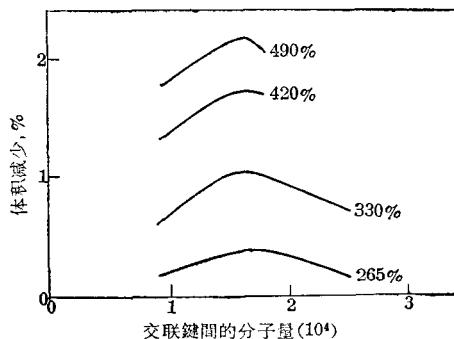


图 10 硫化程度及伸长率对天然胶结晶性能(体积变化)的效应

以鋰聚合的異戊二烯胶在拉伸時，能否發生結晶狀態要根據膠料配方及硫化情況而定。與天然胶採用同一配方的鋰異戊二烯胶的結晶度是低於天然胶的。氯丁胶W的結晶度與硫化程度成反函數關係。

动态性能和曲撓的发热性能 硫化胶的动态模数是随着硫化程度的提高而增加的，而未硫化胶的模数是极小的（如图11所示）。

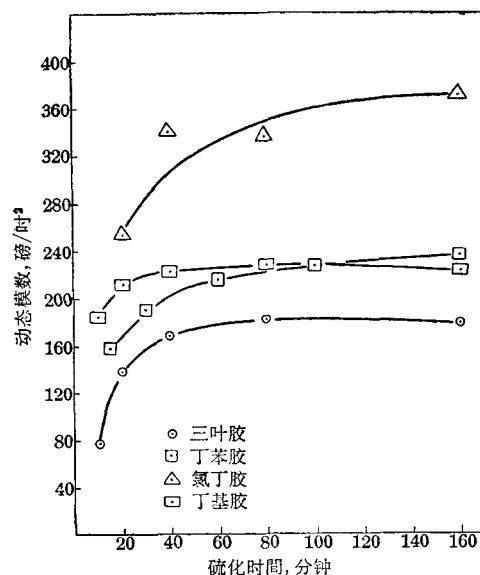


图 11 硫化程度对动态模数的效应

硫化程度的提高促使假平衡动态模数比动态模数更快地增加，尤其在較低溫度時更为顯著。在溫度較低時“物理”鍵比“化學”鍵的作用更大一些，因

此在 20°C 时硫化程度高的与低的橡胶其动态模数都是相差不多的,但在较高的温度下,这一差额就显得突出,因为温度升高时“物理”键的效用减弱而“化学”键的效用则相对提高。根据这一基础,动态模数主要是反映“物理”键的存在而静态模数则反映“化学”键的存在。只有在高温和高硫化程度以及当变形速率低的时候,“化学”键才有显著的效应。增加硫化程度对动态模数增加的效应是随着所使用促进剂的类型而变化的。在丁苯胶中使用促进剂 M 时,其动态模数的增加较使用三乙醇胺时更为有规律。

当不配有助剂的氯丁胶的硫化程度增加时,动态模数即随着增加。在配有助剂的氯丁胶中,动态模数增加至最大值后即保持这一数值,并且在一般的硫化时间内都无显著的降解效应。但在天然胶中当动态模数到达最高值后,即随着硫化时间的延长而逐渐下降。

不同的研究者对于硫化程度对内摩擦的效应有不同的看法(测试是在高速变形及 60 周/秒的频率下进行的)。有的认为内摩擦与硫化时间是无关的,有的却认为当硫化时间延长时内摩擦即下降。图 12 列示出内摩擦在最初阶段是下降的,随着硫化时间的延长就略有增加或保持原来水平。

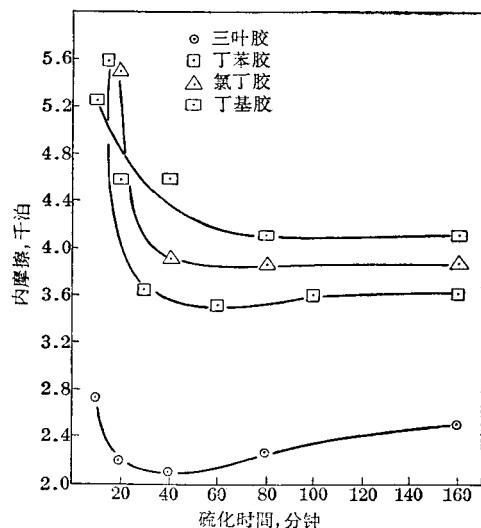


图 12 硫化程度对内摩擦的效应

当硫化时间增加时,以抗张滞后周线测得的滞后损失显得有一最低值。天然胶在正硫化点时有一明显的最低值。以丁苯胶为例,如果亦存在最低值的话,一般多在长时期过硫化时才能发生。

在室温测试时,回弹性与硫化程度显得无关(图

13),但在高溫下测试时,随着硫化程度的增加,回弹性却急速增加,直至到达正常硫化时为止(图 14)。

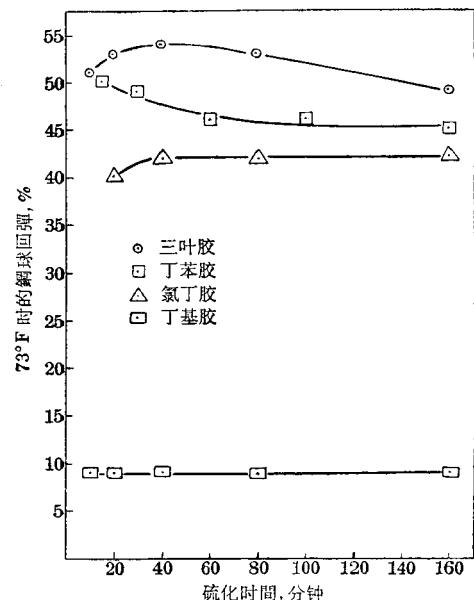


图 13 在 73°F 时硫化程度对回弹性能的效应

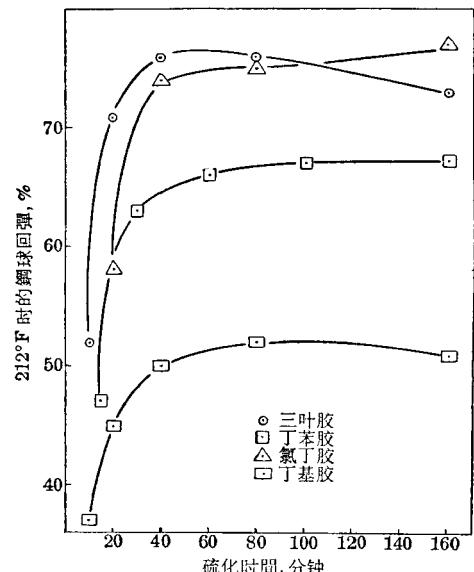


图 14 在 212°F 时硫化程度对回弹性能的效应

当硫化程度低时,回弹性随着测试温度的增加而下降。这或许是由于动态模数变化的直接效应所致,并且这一现象也可用化学及物理键来解释。硫化程度对回弹性能的效应亦与使用的促进剂类型有关(至少天然胶是如此的)。在这方面使用 DPG 促进剂的其回弹性能变化率较使用三乙醇胺的要慢一些,比使用 MBT 促进剂时更慢。丁苯胶或天然胶

的回弹性都受胶料中硫黄含量的影响。如硫黄含量超过3%时，胶料更显得对温度有灵敏性。在回弹性要求高的配方中应避免使用阻滞材料，而使用足量的促进剂以使胶料获得“坚实”的硫化程度。在丁苯胶中增加促进剂用量可增加胶料的回弹性。

当胶料中大量使用炭黑后，增加硫化程度对回弹性性能的效应却显得减少。当炭黑用量到达50体积%时，其效应已基本消失。当炭黑浓度高时，在回弹性测试中交联的效应为橡胶-炭黑及炭黑-炭黑键所冲淡。

不加填充剂的氯丁胶其拉伸所做的功（即应力-应变曲线与应变轴之间的面积）受硫化程度的影响极小。相反，当加有填充剂的丁苯胶硫化程度增加时，可使拉伸所做的功显著增加。在定幅变形下，所发生的热基本上与硫化程度无关，这表明内摩擦力是几乎不变的。在定负荷下弯曲时，所发生的热量随硫化程度的增加而下降，这表明模数是增加的。

用 Yerzley 回弹测试仪测得天然胶试样，在负荷下的自由摆动最初随着硫化时间的延长而上升，待到达最大值后就下降。氯丁胶的回弹性随硫化时间的增加而继续上升，而在正常硫化范围内并无明显最大值。

回缩速率 经常被作为判断硫化程度及质量的橡胶动态性能是一种“爽快感觉”。硫化胶最重要的特征之一是减少塑性流动而增加定伸强力。由于这些性能显著地影响了回缩速率，因此回缩速率对硫化程度的反应是十分灵敏的，尤其是当硫化程度低于正硫化时更为显著，如图 15 所示。

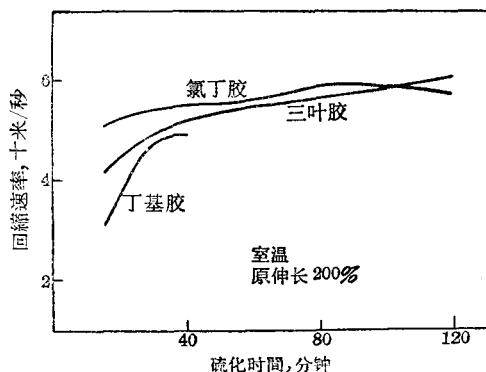


图 15 硫化程度对胶料回缩速率的效应

虽然对于氯丁纯胶其硫化程度的效应不十分明显，但在其他胶料的曲线中都显现着一个弯曲。这说明当硫化进行时，胶料的塑性减少，定伸强力增加，内摩擦力下降。在这些试验中，在接近正硫化时

都有这样的弯曲，因此回缩速率可作为选择正硫化的一种方法。

蠕变、回复及应力松弛 蠕变、回复及应力松弛已经于测试一节中讨论过。在硫化过程中未加填充剂的天然胶和很多品种的合成软质胶的松弛性能不发生显著变化。某些研究者发现，在48小时内的短期蠕变测试中，增加丁苯胶胎面胶的硫化程度，的确能减少蠕变与永久变形的比率。在1000小时较长时期的测试中，硫化程度对这一比率（蠕变对永久变形比率）无显著的影响。当硫化进行时，应力的绝大部分被比较稳定的主价网结构移去，而流动的分子单元却基本上保持着相同的作用。

化学（不可回复）的应力松弛显著地受着所使用硫化体系的影响。在聚合和硫化过程中，聚硫或硅橡胶内残存的离子型杂质能促进应力松弛。在聚硫胶中使用二异氰酸酯代替过氧化铅硫化剂，可减慢松弛速率达一百倍。对硅橡胶讲，使用射线硫化比使用过氧化苯甲酰的应力松弛速率慢得多，因为用过氧化苯甲酰硫化的胶料中难免会残存苯甲酸而影响速率。

摩擦 增加硫化胶的硫化程度可使橡胶的静态摩擦系数下降并且亦降低了接触压力变动时系数的灵敏度。事实上如继续硫化至硬橡胶程度时（象普通硬质材料一样），橡胶的静态摩擦系数与压力和接触面积就显得无关。

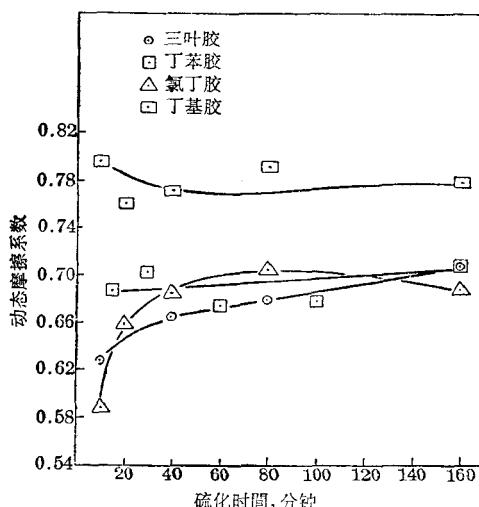


图 16 硫化程度对各种胶料在潮湿水泥表面上的动态摩擦系数的效果

硫化程度对干燥表面上动态摩擦系数的效果是较小的，但硫化程度增加时，一般能使系数下降。曾

（下接第 29 页）

橡 胶 增 塑 剂 与 軟 化 剂

F. M. McMillan

橡 胶 结 构 和 增 塑 剂 的 作 用

为了在邏輯上达到本文的目的，首先應該考慮到橡膠单分子的本质，以便形象地說明增塑剂或軟化剂在橡膠中所起的作用。現在先从橡膠分子的簡化形象或机械模型开始，这样比拟在科学上虽不甚确切，但便于理解为什么不同增塑剂具有不同的作用，并告訴我們怎样在具体工作中选择合适的軟化剂。

仔細察看由无規定向纤维制成的新穎无紡織布，很易見到它通过单纤维的简单的物理纏繞而获得撓性和强力，也不難預測：当纤维变硬、变粗时或緊松度变化时，这些性能将受到怎样的影响。

橡膠块也是由大量无規纏繞的纤维組成的，但該纤维比真纤维細得多，甚至經高倍率放大后也看不到。然而，这些亚微观纤维却賦予橡膠各种特性——它的撓性、彈性及强力。这里的“纤维”乃是指各橡膠单分子，它們由碳原子长鏈构成。恰如无紡織布那样，这些长鏈分子互相纏繞而使橡膠具有

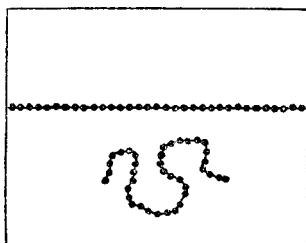


图 1

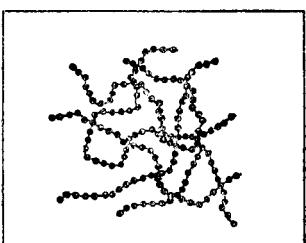


图 2

強力。这些長鏈非常柔韌，能迅速移动而使橡膠具有彈性。

我們可以把橡膠分子形象地設想为一段柔韌的珠鏈(图 1)；而把生胶設想为这許多鏈的纏繞物(图 2)。

橡膠在工厂里进行配炼、压出、压延或模制时，首先必須使它具有塑性并能与配合剂混和。根据原 料生胶的分子模型，要取得纏繞物的易操作和易成型性，需要各鏈能彼此輕易滑过。

軟化橡膠的两种途徑 軟化橡膠有两种途徑(參閱图 2 可知)：一种仅切断少数分子鏈，使它們斷开，从而使整个纏繞物流动得更快些，这是通过化学活性增塑剂来完成的。真正的断鏈剂是氧。事实上，当橡膠(特別天然胶)在炼胶机上塑炼时，的确产生此种过程。其中一些橡膠分子受到氧化作用而断鏈，結果平均鏈長減短，橡膠變得較軟、可塑性增大。化学活性增塑剂起着氧的促集剂和载体的作用，因此能加速断鏈作用。經過一定的塑炼后，胶料更为軟化。此类物质通常被冠以經典的但易誤解的名称——“塑解剂”(peptizer)。

在某些条件下，某些胶料的化学增塑进行得很好；但在另一些条件下效果就較小，而且对某些目的來說，这种断鏈过程略嫌过猛。比較合理的方法是在鏈間加入少量油类，使它們更易滑动。橡膠分子由于互引力(一种分子磁性)而粘附在一起，如在鏈間加入少量的油，便能弱化这种引力，使鏈較易彼此滑过，从而允許整个纏繞物流动。此即第二类主要增塑剂——物理增塑剂——的应用原理。它們起分子間的潤滑剂作用，并完成一系列有效而重要的作用：1.增加混炼胶塑性和可操作性；2.利于湿润及利于顏料的加入；3.降低胶料在軋炼和压延时的粘性；4.增进胶料的自粘性和粘性(在擦胶料中)；5.提供潤滑性、改进压出、模制或其他成型操作；6.在混炼过程中，降低料溫及动力消耗；7.改进硫化胶的性能。

在上述性能中有些是互相矛盾的，因此如何选

擇合适的軟化剂类型、提供所需的特种效果是很重要的。

对硫化胶的影响 橡胶与任何其他物质的区别特征是：大幅度变形下具有显著的快速回复性，它有回弹性（snap）和弹跳性。这种回弹性究竟从何而来？所有长链高分子材料都有回缩性，因为它们的分子跟其他物质一样，都处于恒振之中，每当长链分子中的一个原子振动时，就会将链的两端拉近。因此每当分子链拉到最大长度（即拉直）再放松时，振动马上将它拉回到较短的长度（即卷缩）（见图1）。

如果一块橡胶中数以亿计的分子同时发生上述动作，其弹性源泉便异常清楚了。因此要得到活泼的橡胶，就得有柔韧的长链，它们能进行非常迅速的张缩周期。然而还得把它们结扎起来，使在张力下不致滑动过远，并保持足够的自由，以待张力一旦解除时，立即通过分子振动而恢复原状（图3）。这一结扎过程便是硫化。

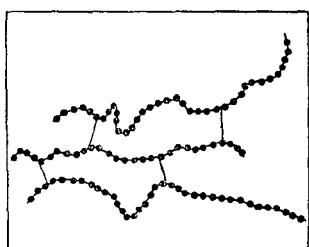


图 3

显然，若化学活性增塑剂被用来断链橡胶，当分子链一通过硫化而缝合时，则遗留在胶料中的外来物极微（因为化学增塑剂的用量很少）。因此充分硫化的橡胶与不用软化剂的相差不多。硫化胶可能略软，强力略逊，但差别不大。相反，使用物理增塑剂——分子间增塑剂时，数量相当多的软化剂小分子被加入橡胶，硫化时，它们并不与橡胶化合。由于它们在硫化后遗留在橡胶中（图4），能继续对胶料产生影响，因此继续起润滑剂的作用，降低胶料的定伸强力和硬度，也可改进弹性（回缩速度）。这将反映

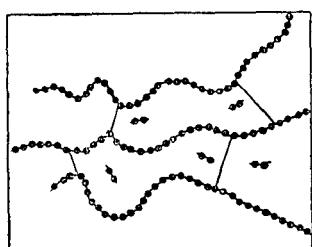


图 4

在回弹性的改进及低滞后（曲折时生热较低）等方面。另一方面，物理增塑剂由于能拉开分子链间距，故能在一定程度上稀释橡胶，降低硫化胶的强力。这些效应的程度取决于橡胶类型，软化剂类型和用量。由于所有这些及其他因素相互影响，构成的情况相当复杂，需进一步详细阐述。

选择增塑剂类型的基础 总的说，两大类增塑剂为指定应用提供了合理的选择基础，一般原理简述如下：

化学增塑剂在以下四种情况最适用：1.首先考虑未硫化胶的改性（比硫化胶性能更为重要）时；2.所用的生胶应适合于这类化学增塑剂；3.配合剂及混炼条件适于发挥增塑剂的最大活性；4.获得同样增塑效果，成本上比其他方法获得时低。

物理软化剂在以下三种情况最适用：1.对硫化胶和未硫化胶的改性同样需要；2.胶料操作时，需由不同的物理软化剂来提供润滑、增粘和其他特种作用；3.成本较合算。

这两类增塑剂在工业上各有应用领域，但以物理软化剂的应用更广。

化学增塑剂之类型 几种常用的化学增塑剂是：

- 某些促进剂（如M及D）对天然胶具有温和的增塑作用；
- 芳香硫醇（如硫代萘酚、二甲苯基硫醇）对天然胶与再生胶有强烈的软化作用；
- 苯肼盐对天然胶具有强烈的软化作用；对丁苯胶具温和的增塑作用。硫黄、炭黑及陶土干扰它的作用，毒性则限制其应用；
- 二硫化秋兰姆是氯丁胶的强力增塑剂；
- 苯酰胺基二苯基二硫化物是天然胶的化学增塑剂，但只在高温下有效，某些其他配合剂则能妨碍其作用；
- 某些石油磺酸盐是天然胶的化学增塑剂，对丁苯胶也有温和的增塑作用；
- 五氯硫酸是天然胶的强增塑剂，大量使用时也可软化丁苯胶，它的锌盐对天然胶的软化效果仍比游离硫酸好。

上述各增塑剂的化学组成各不相同，但都具有化学活性，使它们能参与自由基引发的链氧化过程。因此，被假设为促进橡胶分子氧化断链的增进剂。

化学软化剂在天然胶中变量使用时，其影响示于图5，图中说明随着二苯基硫酚用量增加，天然胶的威廉氏可塑度值下降。图6说明，有或无这种化学增塑剂时，时间和温度对天然胶断链的影响。值得注意的是：在不使用化学增塑剂及低温塑炼的情况下，天然胶断链最快；但在使用化学增塑剂时，在高温下最有效。因此配方人员应在高温下配用足量

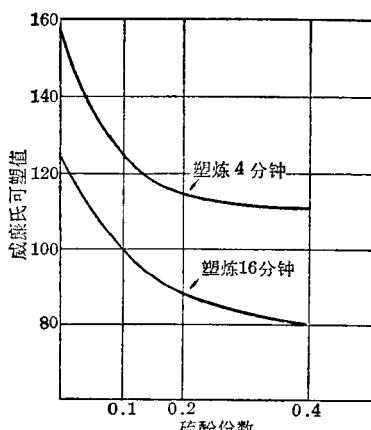


图 5 天然胶中化学活性增塑剂(RPA#3)：浓度的影响

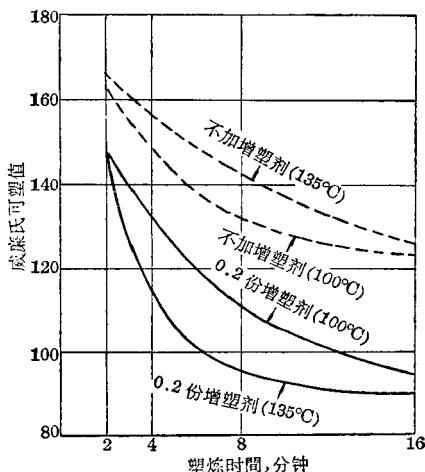


图 6 天然胶中化学活性增塑剂(RPA#3)：塑炼时间与温度的影响

的增塑剂；或在不使用增塑剂的情况下进行尽可能低的低温塑炼。在两者间寻找其他途径是无效的，因为无论对“催化的”或“未经催化的”反应来说，条件都是不利的。的确，化学增塑剂如浓度不适，结果往往不是起软化作用而是起硬化作用。

极大多数化学活性增塑剂系供天然胶专用（虽然在特定条件下某些化学增塑剂对氯丁胶、丁苯胶多少有一点效果）。图 7 为在丁苯胶及天然胶中使用特定增塑剂所获得的断链程度。此类增塑剂在天然胶中的效果远远超过它在合成胶中的效果。

为指定用途选择化学活性增塑剂时，配方工作者首先不仅要决定使用何种生胶，还要制订配方及混炼、硫化条件。鉴于增塑剂有时要跟其他配合剂互相干扰，而不同配合剂在不同温度下才起效，因此务必小心观察在特种条件下的最宜增塑剂。

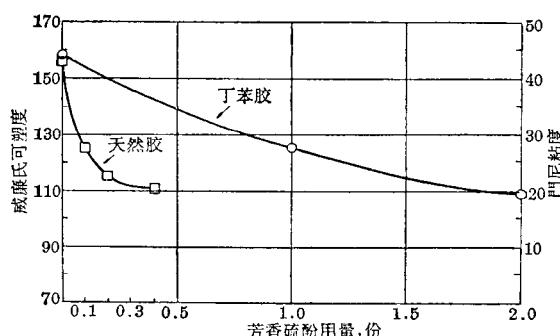


图 7 天然胶与丁苯胶中的化学活性增塑剂

物理软化剂

物理软化剂的种类几乎无限，原料来源各不相同，有时连组成都难以肯定。据称，目前在合成胶中试用的增塑剂已逾 600 种。毫无疑问，已出现的种类肯定大大超过此数。选择软化剂类型的几项规则是：质量最佳、操作最易及成本最低。

物理软化剂的来源 区分物理软化剂的方法之一是从来源着手，同一来源的产品往往具有共性（尽管不是全部如此），因此这一分法对我们有帮助。现用的大多数市售物理软化剂的来源如下：

1. 石油（菜油、芳香族油、树脂、蜡、沥青、矿质橡胶）；
2. 松树（松焦油、木沥青、松脂）；
3. 煤焦（煤焦油、沥青、树脂）；
4. 天然脂肪及油类（植物油、吹制油、脂肪酸）；
5. 合成有机化合物（酯类、液体高分子及杂类化合物）。

除此以外，还有其他一些来源，但为数不多，且限于专用场合。目前的软化剂来源以头三种为最主要，特别是第一种石油类在合成橡胶中最为重要。

性能控制 由同一来源衍生的各种橡胶软化剂，仅因物理化学上的结构类似而相似。简言之，决定任何一种物理软化剂性能的是：分子结构（“极性”或“芳香性”）；分子量及化学活性。

分子结构 分子的“极性”或“芳香性”决定（与橡胶的）共容程度，可用来解释混炼后增塑剂是否留在橡胶内的问题。如果让低分子量增塑剂以小链段形式混在橡胶长链中（图 4），除非它们与橡胶有一定吸引力，否则将自由活动，最后当它们抵达胶料表面时，便告逸出。此即所谓“渗出”（sweating）。

若增塑剂分子对橡胶分子有真正的亲和性，则将被橡胶分子吸住和固定（图 8），继续留在橡胶中，

甚至經劇烈運轉和長時間滯留後也不逸出。高共容性與低共容性增塑劑的區別是，後者不活潑，非極性，膨潤力（或在橡膠中的溶解度）小。共容性增塑劑對橡膠有高親和性或溶解性，且是橡膠的膨潤劑。這些區別都決定於增塑劑分子的化學結構。雖然這僅僅是一個物理現象，不牽涉化學反應，化學結構，却可以決定增塑劑與橡膠間有多大的物理引力。

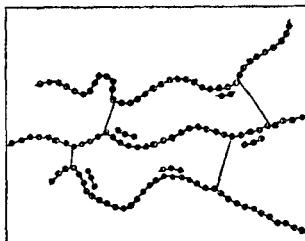


图 8

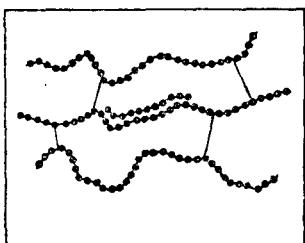


图 9

石油類增塑劑的主要成份是烴，其中一個極端為蠟或凡士林，它們的成份中含有極性小及對橡膠不親和的飽和烴。蠟的分子是如此保持自性，以致在橡膠中以固相分離出來而形成表面噴霜。另一極端則為高芳香石油增塑劑與樹脂，它們大部分由高芳香分子構成，對橡膠具有高膨潤力、溶解力和親和性。芳香類增塑劑亦可部分不飽和及含有其他極性基團（例如硫和氮），從而增加跟橡膠的親和性和共容性。在上述兩個極端之間，則存在所有的等級，包括精煉白油、未精煉蒸油及中芳油。沿着芳香性減少的方向移動，其終點處物質將不能與橡膠充分共容，該終點所在的位置取決於橡膠類型、其他配合劑及軟化劑用量，因此無固定和恒常的切斷位置。如果其他條件都相同，則按極性減低的方向以天然胶的共容極限為最遠，以下順序為丁苯、氯丁、丁腈及聚硫。亦即是說，能與天然胶共容的增塑劑範圍最廣，而與聚硫胶共容的增塑劑範圍最狹。

顯然，為了保證共容，必須使用有足夠極性的軟化劑，但也可以進一步沿極性或芳香性增大方向來考慮，理由是還有其他功效沿着這方向產生。當共容性增加甚至超過噴出消失點後，增塑劑在橡膠中

的混和率仍然增長，混煉胶的自粘性也有增長，顏料濕潤性也沿此方向而轉佳，膠料流動性和密實性則獲改善，這些趨勢示於圖 10。

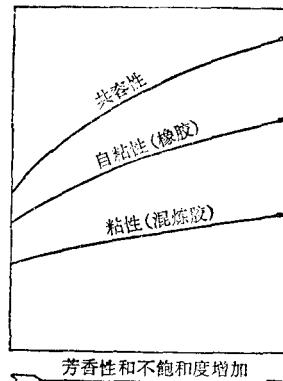


图 10 分子结构的影响

另一方面，可能在一些例子中，當自粘性(tack)增加時，粘性(stickiness)也隨着增加。有時（特別是擠出操作），很希望膠料具有一定的潤滑效果，因此這些效果必須彼此平衡，以求對任何一種特定情況來說，都能達到最宜的共容程度。

分子量 第二個控制性能是軟化劑的分子量，用來控制粘度。正如在汽車引擎中，油太重的話，會使引擎粘住而滯緩，分子量很高的高粘稠軟化劑會導致膠料的流動滯緩，在低溫下更如此。在引擎中，輕油的性能最為輕快，但使用時易揮發，橡膠情況亦是如此：低分子量軟化劑能提供回彈性最好及低溫下保持曲撓的膠料，但也較易在配煉和成品老化過程中通過揮發而損失。

可以預料，沿此方向能出現的另一種影響，即低分子量增塑劑比高分子量增塑劑更易降低膠料的抗張和抗撕強度。這種效應也可從橡膠的珠鏈模型來形象地闡明。顯然，在橡膠中加入大量能自由活動的小分子增塑劑後，會松開鏈結構而獲得更活潑的膠料，但同時又降低其強力。若加入同樣重量但分子稍長的增塑劑（圖 9）後，鏈結構將穩定得多，因此使膠料的活性和彈性方面的效果較差，然對強力的影響也較小。因此，我們必須在高分子量軟化劑所保持的高強力和抗撕力及低分子量軟化劑的較好的彈跳性和滯後性（曲撓生熱較低）之間取得協調，這些效應由圖 11 中可看出。

為用實際數字來作定性說明，引用下列數據（由丁苯胶和從輕油到固態瀝青的各類烴類增塑劑所製）：

為達到最佳的協調，必須選擇一種在使用條件

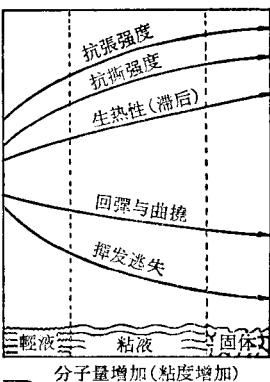


图 11 分子量的影响

表 软化剂分子量对炭黑丁苯胶(热聚)性能的影响

增塑剂类型 性 能	低分子量 (轻质液体)	中分子量 (粘稠液体)	高分子量 (固体)
门尼可塑度	31	39	45
抗张强度, 磅/吋 ²	1405	2290	2605
抗撕强度, 磅/吋	125	180	390
萧氏硬度 A	40	40	42
回弹性, %	45	38	29
抗割口增长, 千周/厘米	0.6	2.5	2.8

下始終保持足够强力和抗撕性的软化剂，又不太重而损害硫化胶弹性。显然，对于不同的应用来说，这种协调亦处于不同的位置。大多数实例证明：最佳性能的平衡协调来自中粘度液体增塑剂，它比质地太轻的轻油或树脂状固体都要好。

现以物理软化剂的两种性能尺度（共容性和分子量）为坐标，绘成下图。图中标出各类烃类软化剂的位置，以表达它们之间的关系。

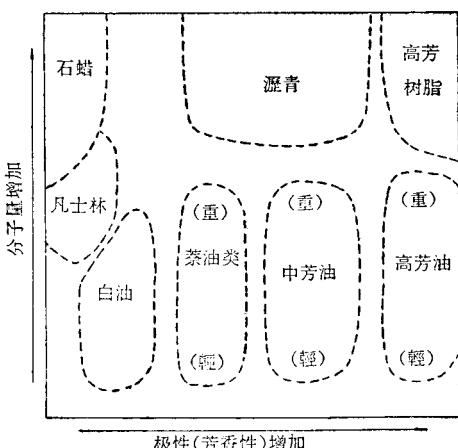


图 12

化学活性 第三个控制性能是软化剂的化学活性，这个名称涉及氧化断链时的催化反应，在前面化学活性增塑剂部分已作了讨论，但在物理软化剂中，化学活性的涵义有所不同，它归因于官能团在硫化中对硫化的加速或延迟及对胶料老化所起的促进或延缓作用。松焦油就是一个例子，它含有有机酸基团，这种基团使其保持自粘性及改进对颜料的湿润力；还能在低温下阻延硫化，因而具有抗焦效果，这是为什么价格尽管较贵但天然胶迄今仍使用它的原因。

煤焦油含有芳香烃和酚基，有时还含活性含氮化合物。这些活性基团都有利于共容，但在不同情况下，可能对硫化起促进或延迟作用，需加考虑。

天然油脂具有两种相反的效果，分子的大部分由长石蜡链构成，具有类似蜡的性能，因而产生低共容性和润滑性；但同一分子中又存在酯基团，能给予某种程度的极性来改进共容。这些性能相互平衡之下，往往使软化剂处于共容（与不共容）的边缘，因此它们的用量一般很少，主要起润滑作用。已发现可可油、棕榈油及某些植物油在胶料（大部分是天然胶）中使用有效。

硬脂酸（由天然脂肪中炼取）是最典型的例子，因为它具有两种（可从组成推断）功能。它一方面具有长的石蜡状链的特征；同时分子末端有一酸性基团。石蜡状的分子末端能提供润滑作用，却限制其共容性；而酸基团则提供某些极性和化学活性。由于酸性基团对颜料表面具有吸收性，硬脂酸又具有活泼的湿润颜料的特性，此外酸基团还具有足够的活性，能和氧化锌或碱性促进剂反应而构成硫化系统的一部分，因此它既是增塑剂又是硫化活性剂。

合成软化剂

其余的物理软化剂得自合成有机化合物，从橡胶配方角度出发，它们的价格较贵，属于特种增塑剂。其中酯类为一大类，包括大部分由有机醇与多价酸组成的酯，例如熟知的邻苯二甲酸二辛酯及癸二酸二辛酯。此类增塑剂在乙烯类树脂中使用最多，因为乙烯类树脂的共容性几乎比任何合成胶都差，而且它们比橡胶更需要改进低温曲挠性。聚氯乙烯在室温下为一硬质固体，因此比橡胶更需要一种强有力的增塑剂。酯类增塑剂也用于丁腈胶的配合，因为这种胶需要改进低温曲挠性。酯类增塑剂的种类很多，它们的组成和性能各不相同。

赵光贤译 虞永鑫校
译自《Introduction to Rubber Technology》

应用橡胶物理——磨耗

金子秀男

磨耗物理

什么是磨耗 耐磨性能是橡胶的重要的性能。据统计，磨耗试验机有29种。但目前的情况是，轮胎除了里程试验，鞋子除了穿用试验外，别无其他可靠的磨耗试验。

一般，合成胶在磨耗试验机上虽有绝好的成绩，但在实际里程试验时未必一定良好。特别象聚氨基甲酸酯橡胶一类轮胎，人们的评语是：在磨耗方面坚牢得使人惊异，而掉块耐切口方面则不值一谈。国外的磨耗试验机是以试验轮胎为标准而设计出来的，因此不适用于试验其他橡胶制品的磨耗性能。

磨耗的本质 橡胶磨耗的物理性质可由表1中看出。构成磨耗的因素很多，除与摩擦现象有关外，几乎和硫化橡胶的所有特性也都有关。

表1 磨耗与物理性能的关系

构成磨耗的因素	与硫化胶物理性能有关的例子	
1. 物理的性质	摩擦特性 热的性质	表面摩擦 发热 热传导
2. 化学的性质	耐老化性	耐氧化性
3. 流变学的性质	强度特性 松弛特性 冲击强度	硬度 定伸强力 动的柔軟性 伸长 抗張力 抗張能 預伸張 冲击切伤
4. 机械的性质	耐撕裂 龟裂特性	高溫撕裂 切口增长 龟裂发生 制靴后的穿着行走特性 回彈性

首先按表1中的顺序对汽车轮胎胎面的磨耗进行了定性的研究：

1. 由于胎面与路面的摩擦力（静的和动的）而产生的机械破坏；2. 由于速度加快，摩擦发热以及橡胶本身的反复变形运动使橡胶生热并把热传至胎

胎的各个部分；3. 由于生热及摩擦静电所发生的臭氧，引起橡胶氧化，形成龟裂老化；4. 由于反复变形及生热而硬度降低；5. 由于同上的原因而定伸强力下降（Mullins效应）；6. 由于同上的原因而抗张强度及伸长特性（即应力-应变曲线的变化）向减少补强性的方向转移；7. 松弛特性（时间的影响）随高速度和经历长时间而扩大积累，生热和疲劳有达到极限（橡胶失去弹性）的危险；8. 由于急煞车、路上小石子或其他的冲击，产生切伤；9. 切伤及氧化龟裂一旦发生，就掺杂着撕裂的性质，特别是在高温下会加速地发展；10. 随着胎面设计的复杂化，不能忽视花纹沟的龟裂；11. 起吸收振动和缓冲作用的回弹性是轮胎的关键，但对于磨耗特别是对于切口性能是有问题的。

以上对于磨耗现象的分析，在鞋底和脱壳胶滚等方面，差异有大小之别，必须加以考虑。总之，磨耗的本质是各种难以捉摸的物理性质的综合，必须予以注意。

什么是摩擦 当一个物体接触另一个物体的表面，要开始或正在运动时，在两个表面之间产生一种阻止运动的力。这时两面之间有摩擦，称这种力为摩擦力。

沿着接触面，作用于移动物体反方向的力就是静止摩擦力。

$$F_0 = \mu N \quad (1)$$

式中， F_0 —最大静止摩擦力

μ —静摩擦系数（数值小于1）

N —垂直抗力（可以看做摩擦面的荷重）

运动着的物体的摩擦称为滑动摩擦或滚动摩擦，和前式同：

$$F = \mu' N \quad (2)$$

式中 μ' 称为动的摩擦系数，一般小于静摩擦系数。

$$\mu' < \mu \quad (3)$$

产生摩擦的主要原因是：

1. 因为两个面的直接接触部发生凝着粘附力；
2. 因为表面细小的凹凸面互相咬住；