

现代橡胶工艺学

杨清芝 主编

中国石化出版社



现代橡胶工艺学

杨清芝 主编

中国石化出版社

1130 1/2

内 容 提 要

本书共分十五章，前六章系统地论述了橡胶及其配合体系（各种弹性体的结构与性能及其应用、硫化、补强与填充、老化防护、增塑）以及共混的原理与方法。中间四章概述了橡胶配方设计的原理及方法，后五章全面地阐述了塑炼、混炼、压延、压出和硫化五个基本工艺过程的原理及实施方法。

本书理论联系实际，深入浅出、图文并茂，可作为高等院校橡塑工程专业本科生和研究生的教材，也可作为职工大学和高级培训班的教材，并可供有关研究人员和工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代橡胶工艺学/杨清芝主编. —北京: 中国石化出版社, 1997 ISBN 7-80043-630-6

I. 现… II. 杨… III. 橡胶加工-工艺学 IV. TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 07115 号

*

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安外大街 58 号

邮政编码: 100011 电话: (010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 43.5 印张 1134 千字 印 1—3000

1997 年 6 月北京第 1 版 1997 年 6 月北京第 1 次印刷

定价: 56.00 元

《现代橡胶工艺学》编写人员

主 编	杨清芝		
编 者	杨清芝	宁英沛	孟宪德
	刘毓真	李俊山	张殿荣
	安宏夫		
主 审	朱 敏	傅 政	

前 言

橡胶的科学和技术是个正在发展中的学科，近几十年来，橡胶科学与技术方面发展较快，出现了很多新理论、新技术、新工艺和新方法。目前国内尚无一本全面、系统的反映这些新进展的教科书和专著，为了提高橡塑工程专业的教学水平，满足广大在职科技人员的继续教育和知识更新的需要，我们根据有关作者的教学和科研工作，组织了本书的编写。

本书总体框架分为原材料和配合原理、配方设计及工艺过程三大部分，各章的编写有新的模式。本书突出了基本原理部分，在理论内容方面力求深化，在技术内容方面力求典型实用，在表达形式方面力求用图表简化。本书还适当地拓宽了范围，强化了部分技术理论内容。因此，本书作为教材使用时不一定全讲，可留下部分章节作为学有余力的学生自学内容。

本书共十五章，分别由下列人员编写：杨清芝编写绪论、第一、三章，宁英沛编写第二、十五章，孟宪德编写第四章，刘毓真编写第五、十四章，李俊山编写第六章，张殿荣编写第七、八、九、十章，安宏夫编写第十一、十二、十三章。全书由杨清芝主编，由华南理工大学朱敏教授、青岛化工学院傅政教授主审，由杨清芝、张殿荣统稿。

在本书的编写过程中，青岛橡胶集团公司的楼坚挺高级工程师对工艺过程部分提出了许多宝贵的意见。青岛化工学院教务处及橡胶工程学院给予了大力支持和鼓励，有关专家也给予了热情的帮助，编者在此谨致衷心的感谢。

由于各执笔人编写格调不同，兼之编者的水平限制，因此书中肯定会有缺点和错误之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

1995年10月

目 录

绪论	1	二、丁基橡胶的结构	47
第一章 生胶	5	三、丁基橡胶的性能	48
第一节 概述	5	四、丁基橡胶的配合加工	52
一、橡胶的分类	5	五、卤化丁基橡胶	53
二、各种橡胶的用量范围	6	六、丁基橡胶的应用	54
第二节 天然橡胶	7	第七节 丁腈橡胶	55
一、天然橡胶植物	7	一、丁腈橡胶的制造与分类	55
二、天然橡胶的制造	7	二、丁腈橡胶的结构	55
三、天然橡胶的分类和分级	9	三、丁腈橡胶的性能	56
四、天然橡胶的成分	12	四、特殊品种的丁腈橡胶	59
五、天然橡胶的橡胶烃结构	12	五、丁腈橡胶的应用	60
六、天然橡胶的性能	15	第八节 氯丁橡胶	60
七、天然橡胶的配合	20	一、氯丁橡胶的制造与分类	60
八、天然橡胶的加工	22	二、氯丁橡胶的结构	61
九、异戊橡胶	23	三、氯丁橡胶的性能	63
十、天然橡胶的应用	23	四、氯丁橡胶的加工与配合	65
十一、天然橡胶生胶的质量检控	23	五、氯丁橡胶的应用	68
第三节 丁苯橡胶	25	第九节 特种橡胶	68
一、丁苯橡胶的制造及分类	25	一、氟橡胶	68
二、丁苯橡胶的成分	26	二、硅橡胶	69
三、丁苯橡胶的结构	26	三、聚氨基甲酸酯橡胶	69
四、丁苯橡胶的性能	27	四、以乙烯为基础的弹性体	70
五、丁苯橡胶的配合与加工	29	五、氯醚橡胶	71
六、丁苯橡胶的应用	33	六、丙烯酸酯橡胶	71
第四节 聚丁二烯橡胶	33	七、聚硫橡胶	71
一、聚丁二烯橡胶的分类	33	第十节 液体橡胶	72
二、聚丁二烯橡胶的结构	34	一、与固体橡胶相比液体橡胶的优缺点	72
三、顺丁橡胶的性能	35	二、液体橡胶的分类	72
四、顺丁橡胶的配合与加工	36	三、遥爪液体橡胶的结构	72
五、1,2-聚丁二烯橡胶	39	四、液体橡胶的应用	73
第五节 乙丙橡胶	40	第十一节 粉末橡胶	73
一、乙丙橡胶的制造与分类	40	第十二节 热塑性弹性体	73
二、乙丙橡胶的结构	40	一、概述	73
三、乙丙橡胶的性能	42	二、热塑性弹性体的分类	74
四、乙丙橡胶的配合与加工	44	三、典型热塑性弹性体	74
五、乙丙橡胶的应用	46	第十三节 胶粉与再生胶	77
第六节 丁基橡胶	47	一、胶粉	77
一、丁基橡胶的制造与分类	47	二、再生胶	78

参考文献	79	四、碳酸盐类填料的一次结构	161
第二章 橡胶的硫化体系	80	五、硅酸盐类填料的一次结构	162
第一节 概述	80	第三节 填料的粒径	165
一、硫化定义	80	一、填料的表观粒径	165
二、橡胶硫化发展概况	81	二、填料的平均粒径	166
三、橡胶硫化历程	82	三、填料的粒度分布	167
第二节 无促进剂的硫黄硫化	85	四、填料的粒径及形状与比表面积 的关系	167
一、硫黄的反应性	86	五、填料的粒径范围	167
二、不饱和橡胶分子链的反应性	87	六、填料粒径测定方法	169
三、天然橡胶与硫黄的硫化反应	88	第四节 填料形态	169
第三节 促进剂的硫黄硫化	91	一、炭黑的结构	170
一、促进剂分类	92	二、炭黑结构的测定方法	170
二、各类促进剂的结构及特点	93	第五节 填料的表面	171
三、促进剂硫黄硫化的作用机理	105	一、填料表面的一般性质	172
四、硫载体硫化机理	111	二、炭黑的表面及表面基团	174
五、氧化锌和硬脂酸的作用	113	三、白炭黑表面上的基团	178
六、防焦剂的功能	113	四、陶土的表面及其基团	181
第四节 各种硫黄硫化体系	116	五、其他无机填料的表面及其基团	182
一、普遍硫黄硫化体系	116	六、填料表面性能的一般测试方法	182
二、有效硫化和半有效硫化体系	118	第六节 填料的其他性质	183
三、高温硫化体系	122	一、填料的容积单价及密度	183
四、平衡硫化体系 (EC)	126	二、填料的光学性质	183
第五节 非硫黄硫化体系	129	三、填料的热性质	184
一、过氧化物硫化	129	四、填料的耐介质性能	185
二、金属氧化物硫化	134	第七节 填料表面的吸附性	186
三、酚醛树脂、醌类衍生物和马来酰 亚胺硫化	136	一、炭黑的吸附性	187
四、通过链增长反应的交联	140	二、白炭黑对于低分子有机物的吸附	191
五、辐射硫化	141	三、填料吸附与酸碱性	193
第六节 硫化胶的网络	142	第八节 结合橡胶	194
一、几个基本概念	142	一、结合橡胶的概念及测试方法	194
二、交联密度、交联类型及交联效率 参数的测定	145	二、影响结合橡胶的因素	195
三、硫化网络结构与性能	149	第九节 填料性质对橡胶加工性能的影响	198
参考文献	152	一、炭黑的结构与包容胶	198
第三章 橡胶的补强与填充体系	154	二、填料性质对混炼的影响	198
第一节 概述	154	三、填料性质对压延压出的影响	202
一、补强与填充的意义	154	四、填料性质对硫化的影响	202
二、填料的分类	155	第十节 填料性质对硫化胶性能的影响	206
三、补强与填充的发展历史	157	一、填料性质对硫化胶一般技术 性能的影响	206
第二节 填料的化学组成及一次结构	158	二、填料性质对硫化橡胶动态性能 的影响	212
一、填料与粉体	158	三、炭黑的性质对橡胶导电性的影响	215
二、炭黑的一次结构	159		
三、白炭黑的一次结构	161		

第十一节 补强机理与应力软化	216	三、防止金属离子催化氧化的方法	308
一、应力软化效应	216	第六节 橡胶的臭氧老化及防护	313
二、炭黑的补强机理	218	一、臭氧老化的特性	314
第十二节 填料的表面改性	220	二、橡胶臭氧老化机理	314
一、无机填料的特点	220	三、影响橡胶臭氧老化的因素	318
二、无机填料表面改性的主要方法 及其表征方法	222	四、橡胶臭氧老化的物理防护法	322
三、改性剂的分类及其改性效果	224	五、橡胶臭氧老化的化学防护法 ——抗臭氧剂的使用	322
四、表面改性对填料表面吸附性和 润湿性的影响	231	第七节 橡胶的疲劳老化及防护	330
五、典型填料与各种改性碳酸钙的性 质及其填充胶的性能对比	236	一、疲劳老化的机理	330
第十三节 短纤维补强	238	二、疲劳老化的防护	334
一、短纤维的性能特点	238	第八节 橡胶防老剂	341
二、短纤维增强的受力分析	240	一、常用橡胶防老剂	341
三、短纤维应用于橡胶中的某些实际 问题	240	二、非迁移性防老剂	346
四、短纤维在橡胶制品中的实际应用	242	参考文献	351
第十四节 填料的使用	243	第五章 橡胶的增塑体系	352
一、填料的选用原则	243	第一节 橡胶增塑剂的分类	352
二、填料的常规质量检测	244	第二节 橡胶增塑原理	352
参考文献	245	一、增塑剂与橡胶的相容性	353
第四章 橡胶的老化与防护体系	247	二、增塑剂对橡胶玻璃化温度的影响	354
第一节 概述	247	第三节 石油系增塑剂	356
一、橡胶老化的概述	247	一、石油系增塑剂的生产	356
二、橡胶老化的原因	247	二、操作油	356
三、橡胶老化的防护	248	三、工业凡士林、石蜡和石油树脂	366
四、橡胶老化与防护的历史与研究 进展	248	第四节 煤焦油系增塑剂	366
第二节 橡胶的热降解	249	一、古马隆树脂	367
第三节 橡胶的热氧老化	252	二、煤焦油	368
一、热氧老化的机理	252	第五节 松油系增塑剂	368
二、橡胶在热氧老化过程中的变化	255	一、松焦油	368
三、影响橡胶热氧老化的因素	264	二、松香	369
第四节 橡胶热氧化老化的防护	274	三、妥尔油	369
一、链断裂型防老剂的作用原理	274	第六节 脂肪油系增塑剂	369
二、破坏氢过氧化物型防老剂的 作用机理	278	一、油膏	369
三、防老剂的结构与防护效能的关系	288	二、硬脂酸	370
四、抑制热氧化防老剂的并用与协同 效应	297	第七节 合成增塑剂	370
第五节 金属离子的催化氧化	303	一、合成增塑剂的分类及特性	370
一、橡胶中的金属离子的来源及种类	303	二、酯类增塑剂对橡胶物性的影响	372
二、金属离子对橡胶的催化氧化	303	三、增塑剂在几种橡胶中的使用特点	373
		第八节 新型增塑剂	376
		参考文献	376
		第六章 弹性体共混改性	377
		第一节 聚合物的相容性	377
		一、聚合物的热力学相容性	378
		二、部分相容的临界条件	382

三、聚合物混合体系的相图	383	一、未硫化胶加工性能的测定	476
四、聚合物相容性的预测	385	二、硫化胶性能的测定	477
五、聚合物的工艺相容性	390	三、橡胶测试的一般要求	480
第二节 聚合物共混物的形态结构	391	四、试验结果处理	482
一、共混物形态结构类型	391	参考文献	483
二、共混物的界面	393	第八章 配合体系与橡胶性能的关系	485
三、共混物形态结构的影响因素	394	第一节 配合体系与硫化胶物性的关系	485
四、共混工艺对形态结构的影响	398	一、配合体系与拉伸强度的关系	485
第三节 配合剂在共混物中的分布	400	二、配合体系与撕裂强度的关系	489
一、硫化剂在共混物中的分布	401	三、配合体系与定伸应力和硬度的关系	490
二、补强填充剂在共混物中的分布	407	四、配合体系与耐磨耗性的关系	495
第四节 共混物的共交联	411	五、配合体系与疲劳破坏的关系	501
一、共混物共交联的结构	412	六、配合体系与弹性的关系	504
二、通用橡胶的共交联	414	七、配合体系与扯断伸长率的关系	505
三、特种橡胶的共交联	415	第二节 配合体系与胶料工艺性能的关系	505
四、橡胶塑料共交联	421	一、未硫化胶的粘度	505
第五节 弹性体共混物	425	二、配合体系对混炼特性的影响	507
一、橡胶共混物	425	三、炼胶时的包辊性	508
二、橡塑共混物	437	四、防焦烧性的配合特点	509
第六节 共混型热塑性弹性体	443	五、配合体系对喷霜的影响	510
一、TPV 的特性参数	444	六、配合体系对压延的影响	511
二、TPV 的制备原理	446	七、配合体系对压出的影响	512
三、动态硫化共混型热塑性弹性体	453	八、增加胶料粘着性的配合要点	513
参考文献	464	九、连续硫化胶料的配合要点	513
第七章 橡胶配方设计的基本概念及配方性能的测试方法	466	十、注压硫化胶料的配合要点	515
第一节 橡胶配方设计的重要性	466	参考文献	517
第二节 橡胶配方设计的特点	467	第九章 橡胶配方设计的数学方法	518
一、橡胶配方的组成是多组分的	467	第一节 单因素变量的试验设计与优化	518
二、橡胶配方设计是个因子水平数不等的试验问题	467	一、黄金分割法	519
三、橡胶配方中各组分之间有复杂的交互作用	467	二、平分法(对分法)	520
四、工艺因素有时对橡胶配方实施有重要作用	467	三、分批试验法	521
五、橡胶配方试验中必须尽力排除试验误差	468	第二节 多因素变量的试验设计与优化	523
六、配方经验规律与统计数学相结合	468	一、正交试验设计法	523
第三节 橡胶配方设计的原则与配方形式	468	二、中心复合试验设计法	533
一、橡胶配方设计的原则	468	参考文献	537
二、橡胶配方设计的形式	468	第十章 特种性能橡胶配方设计	538
第四节 橡胶配方的组成及表示方法	473	第一节 耐热橡胶	538
第五节 橡胶配方性能的鉴定及测试	475	一、橡胶品种的选择	538
		二、硫化体系的选择	538
		三、防护体系的选择	539
		四、填充剂的选择	539
		五、增塑剂的选择	539

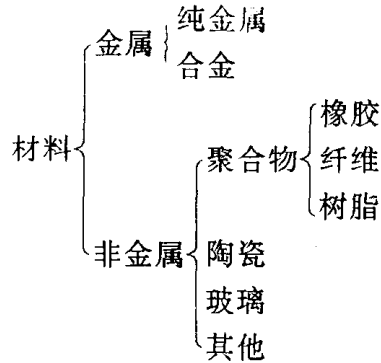
第二节 耐寒橡胶	540	三、油膏和母炼胶制造	576
一、橡胶品种的选择	540	四、称量配合	577
二、耐寒橡胶的配合体系	540	第二节 混炼工艺	577
第三节 耐油橡胶	541	一、开炼机混炼工艺	578
一、橡胶品种的选择	542	二、密炼机混炼工艺	582
二、耐油橡胶的配合体系	542	三、连续混炼工艺	595
第四节 耐腐蚀橡胶	543	四、混炼后胶料的补充加工与处理	595
一、橡胶品种的选择	543	第三节 各种橡胶的混炼特性	596
二、配合体系	544	第四节 混炼胶质量检查	602
第五节 导电橡胶	545	一、胶料的快检	603
一、导电橡胶基胶的选择	545	二、物理机械性能测定	603
二、导电橡胶的配方设计	545	三、配合剂的分散度检查	603
第六节 磁性橡胶	546	四、胶料硫化特性的检查	606
一、磁性材料	546	第五节 混炼理论	606
二、磁性橡胶配方设计	547	一、混炼胶的结构特性	606
第七节 海绵橡胶	547	二、炭黑的混炼过程	607
一、橡胶品种的选择	548	三、混炼机理	608
二、发泡剂的选择	548	四、结合橡胶的作用	609
三、发泡助剂的选择	549	五、表面活性剂的作用	610
四、硫化体系的选择	549	参考文献	610
五、其他配合体系的选择	550	第十三章 压延工艺	611
第八节 吸水膨胀橡胶	550	第一节 压延原理	611
一、橡胶的选择	550	一、压延时胶料的塑性流动和变形	611
二、吸水树脂	551	二、压延时胶料的延伸变形	612
三、硫化体系	552	三、胶料在辊筒上的受力状态和流速分布	612
四、其他配合体系	552	四、辊筒挠度的影响及其补偿	613
参考文献	552	五、胶料压延后的收缩变形和压延效应	614
第十一章 生胶塑炼工艺	553	第二节 压延准备工艺	615
第一节 概述	553	一、胶料的热炼与供胶	615
第二节 塑炼方法与机理	554	二、纺织物干燥	616
一、生胶的增塑方法	554	三、纺织物的浸胶	616
二、生胶塑炼的增塑机理	555	四、尼龙和聚酯帘线的热伸张处理	620
第三节 机械塑炼工艺	564	第三节 压延工艺	622
一、准备工艺	564	一、胶片压延	622
二、开炼机塑炼工艺	565	二、纺织物挂胶	627
三、密炼机塑炼工艺	569	三、钢丝帘布的压延	631
四、螺杆塑炼机塑炼工艺	571	四、压延半成品厚度的检测控制	633
五、塑炼后的补充加工	572	第四节 压延胶料的性能与配合	635
第四节 合成橡胶的机械塑炼特性	573	参考文献	636
参考文献	574	第十四章 压出工艺	637
第十二章 混炼工艺	575	第一节 橡胶挤出机	637
第一节 混炼前的准备	575	第二节 压出原理	638
一、原材料与配合剂的质量检验	575		
二、配合剂的补充加工	575		

一、挤出机的喂料	638	参考文献	653
二、胶料在挤出机内的塑化(压缩)	639	第十五章 硫化工艺	654
三、胶料在压出中的运动状态	639	第一节 正硫化及其测定方法	654
四、胶料在机头内的流动状态	640	一、正硫化及正硫化时间	654
五、胶料在口型中的流动状态和压出 变形	640	二、正硫化的测定方法	655
第三节 挤出机的生产能力	641	第二节 硫化条件的选取和确定	659
第四节 口型设计	643	一、制品厚度的影响	660
一、口型设计的一般原则	643	二、硫化压力	660
二、口型的具体设计	644	三、硫化温度和硫化时间	661
第五节 压出工艺	645	第三节 硫化介质和热传导的计算	669
一、热喂料压出工艺	645	一、硫化介质	669
二、胎面及内胎压出	647	二、硫化热传导的计算	670
三、冷喂料压出工艺	650	第四节 硫化方法	676
四、其他类型挤出机压出	652	第五节 硫化橡胶的收缩率	683
		参考文献	685

绪 论

一、橡胶材料的特征

当前，人类使用着品种繁多的材料，它们大致包括下述主要类别：



橡胶是高分子材料中的一种。据统计，全世界 1991 年的橡胶产量为 1507.0 万吨，树脂为 9985.0 万吨，纤维为 1780.6 万吨。可见，橡胶的用量是比较大的。

常温下的高弹性是橡胶材料的独有特征，是其他任何材料所不具备的，因此橡胶也被称为弹性体。橡胶的高弹性本质是由大分子构象变化而来的熵弹性。这种高弹性截然不同于由键角键长变化而来的普弹性。高弹性材料的表现是，在外力作用下具有较大的弹性变形，最高可达 1000%，除去外力后变形很快恢复，而具有普弹性的金属材料变形只有约 1%。高弹性材料的形变模量低，只有 $10^5 \sim 10^6 \text{N/m}^2$ ，而金属材料的模量高达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{N/m}^2$ 。

什么是橡胶？ASTM D1566 中定义如下：橡胶是一种材料，它在大的形变下能迅速而有力恢复其形变，能够被改性。改性的橡胶实质上不溶于（但能溶胀于）沸腾的苯、甲乙酮、乙醇-甲苯混合物等溶剂中。改性的橡胶在室温下（18~29℃）被拉伸到原长度的两倍并保持一分钟后除掉外力，它能在一个月内恢复到原长的 1.5 倍以下。

定义中所指的改性实质上是指硫化。轻度交联的橡胶是典型的高弹性材料。

橡胶属于高分子材料，所以它具有这类材料的共性，如密度小，对流体的渗透性低，具有绝缘性、粘弹性和环境老化性等。此外橡胶比较柔软，硬度低。

生胶，即尚未被交联的橡胶，由线形大分子或者带支链的线形大分子构成。随着温度的变化，它有三态，即玻璃态、高弹态及粘流态。例如，天然橡胶在 -72°C 以下为玻璃态，高于 130°C 为粘流态，两温度之间为高弹态。当然，在外力作用下，由于作用速度不同也会出现相应的这三种状态。即使在高弹态下生胶也是粘弹体，在外力作用下表现出明显的粘性变形，且随着温度升高其粘性变形愈加突出，直到流动态。未硫化的橡胶低温下变硬，高温下变软，没有保持形状的能力且力学性能较低，基本无使用价值，必须经过硫化才有使用价值。也就是说生胶需要通过一系列的加工才能制成有用的橡胶制品，由此便产生了橡胶加工业。

二、橡胶工艺学的主要内容

要使生橡胶转变为具有特定性能、特定形状的橡胶制品，要经过一系列的复杂加工过程。这个过程包括橡胶的配合及加工。

1. 橡胶的配合 橡胶的配合是指根据成品的性能要求, 考虑加工工艺性能和成本诸因素, 把生胶与各种配合剂组合在一起的过程。一般配合都包括生胶、硫化体系、补强填充体系、防护体系及增塑体系, 有时还包括其他配合体系。

- 配合体系
- 生胶 (或与其他高聚物并用) ——母体材料或称基体材料
 - 硫化体系——与橡胶大分子起化学作用, 使橡胶线形大分子交联形成空间网络结构, 提高性能, 稳定形状
 - 补强填充体系——提高橡胶力学性能, 改善加工工艺性能, 降低成本
 - 防护体系——延缓橡胶老化, 延长制品使用寿命
 - 增塑体系——降低混炼胶的粘度, 改善加工性能, 降低成品硬度
 - 其他配合体系——主要是指一些特殊的配合体系, 如阻燃、导电、磁性、透明、着色、发泡、香味、耐高低温及耐特种介质等配合体系

上述各配合体系中进一步细分还会有许多品种及类别, 且各自的作用机理及使用要领不同。

2. 橡胶的加工工艺过程 对不同的制品, 加工工艺过程不相同。对于一般橡胶, 不论做什么样的制品均必须经过炼胶及硫化两个加工过程。大部分制品, 如轮胎、管、带还必须经过压延、压出这两个加工过程。所以塑炼、混炼、压延、压出及硫化这 5 个工艺过程就是橡胶加工中最基础最重要的加工过程。

- 加工过程
- 塑炼——降低橡胶分子量, 增加塑性, 提高加工性的工艺过程
 - 混炼——使配方中各组分均匀分散, 形成一个以母体材料或以母体材料与能溶于母体材料的配合剂为连续相, 以填料等不溶于母体材料的配合剂为分散相的胶体分散体系, 即制成一个混炼胶的工艺过程
 - 压延——混炼胶或与纺织物通过压片、压型、贴合、擦胶、贴胶等操作制成一定规格的半成品的工艺过程
 - 压出——混炼胶通过压出口型压出各种断面的半成品, 如内胎、外胎胎面、胎侧、胶管等的工艺过程
 - 硫化——橡胶加工的最后道工序, 通过一定的温度、压力和时间后使橡胶大分子发生化学反应形成交联的工艺过程

三、橡胶的发展历史

考古发现人类在 11 世纪就开始使用橡胶。西班牙文献中清楚地记述了南美人制造橡胶球、橡胶鞋及橡胶瓶的原始方法。

1493~1496 年哥伦布第二次航行发现新大陆到美洲时, 海地岛上土人玩的球能从地上跳起来, 经了解才知道球是用一种树流出的浆液制成的, 此后欧洲人才知道橡胶这种物质。这种树因割破皮就能流出浆液, 所以当地印第安人称这种树为哭树, 即卡乌-丘克 (Cahuchu)。有些国家用这个词的译音为橡胶取名, 例如原苏联把橡胶叫做 Каучук。1770 年宗教家 Priestley 因发现橡胶能擦去铅笔痕迹, 在英语中取印第安的“揩擦物”Rubber 为橡胶定了英文名。

作为科学文献详细地记载橡胶性质、采集方法及应用的是 Condamine。1735 年他参加巴

黎科学院考查赤道附近子午线弧度的考察队，在拉美生活了 8 年，他详细地记述了橡胶的资料，收集了橡胶样品并寄回了巴黎，这样欧洲人对橡胶才有了进一步认识。

可是在当时欧洲人不能把胶乳成功地运回欧洲。1761 年英国人马凯尔和赫立桑发现了凝固的橡胶可溶于松节油及乙醚，这是橡胶制品生产成为可能的加工工艺的开端。马辛托希发展了溶解法，他于 1823 年创办了世界上的第一个橡胶厂，生产防水布，这就是橡胶工业的开始。

1839 年固特异经长期的艰苦试验研究发明了硫化，加上 1862 年 Honcock 发明了双辊机，这两项发明奠定了橡胶加工业的基础。

17 世纪中叶，工业上遥遥领先的英国已建立了相当规模的橡胶工业。橡胶进入市场，野生橡胶供不应求，于是拟定了人工栽培橡胶的计划。当时英国皇家植物园负责人 Hooker 开始收集橡胶种子，但最初成绩很小。1876 年英国在巴西的农场主偷运了 70000 颗种子回英国，有 2000 枚播种在英国皇家植物园。之后将树苗移植到当时英属的锡兰（现斯里兰卡）。从此英国便在东南亚殖民地国家开始了橡胶的种植，曾经有人将种植橡胶称为第二代橡胶。

如果说硫化及双辊机的发明为橡胶工业奠定了基础，那么橡胶工业的真正起飞便是汽车工业的发展。1888 年 Dunlop 发明了充气轮胎。这种轮胎代替了金属或实心的轮胎，于是约 80% 的橡胶用于轮胎。

固特异发明的硫化硫磺用量多，硫化时间长，性能低。这些问题需要解决。1904 年发现氧化锌有促进硫化作用，但效果不那么好。1906 年发现苯胺有促进硫化作用，但直到 1921 年促进剂 D 才被使用，解决了上述问题，使橡胶加工技术又前进了一步。但如何提高橡胶的耐磨性及其力学性能呢？1904 年 S. C. Mote 用炭黑使天然橡胶的拉伸强度提高到 28.7MPa，找到了补强的有效途径。

在橡胶工业发展的同时，高分子化学家及物理学家经过研究证明了天然橡胶是异戊二烯的聚合物，确定了链状分子结构，从而揭示了橡胶弹性的本质。奠定了高分子科学发展的基础，开拓了高分子材料合成的新方向。

合成橡胶的历史一般认为从 1879 年布却特发现异戊二烯聚合试验开始，实际上直到 1900 年人们了解了天然橡胶分子结构后，人类合成橡胶才真正地成为可能。1932 年前苏联工业生产丁钠橡胶后相继生产的合成胶有氯丁、丁苯及丁腈橡胶。50 年代 Zeigler - Natta 发现了定向聚合是合成立体规整橡胶的开始，导致了合成橡胶工业的新飞跃，出现了顺丁、乙丙、异戊橡胶等新胶种。1965~1973 年间出现了热塑性弹性体，这是第三代橡胶，是橡胶领域分子设计成功的一种新尝试，是近代橡胶的新突破。

由上述可见，人类应用橡胶有近千年的悠久历史，发展成橡胶工业还不到 200 年，橡胶科学更年轻。这期间有许多探险家、植物学家、科学家不畏艰险，付出了艰辛的劳动才使橡胶工业技术、橡胶科学达到今天的水平。

我国从 1904 年开始在雷州半岛等地种植天然橡胶，并于本世纪 50 年代初将橡胶树北移试种取得成功。这一成功打破了过去国际上公认的北纬 17° 以北为“橡胶禁区”的结论。在北纬 18°~24° 的广西、云南等地大面积种植了橡胶树。现在我国天然橡胶产量占世界产量第四位。

1915 年我国在广州建立第一个橡胶加工厂——广州兄弟创制树胶公司，生产鞋底。1919 年在上海建立了上海清和橡皮工厂，现在的正泰橡胶厂是 1927 年建立的，大中华橡胶

厂是 1928 年建立的。30 年代以后在山东、辽宁、天津等地逐步建立了橡胶厂。

旧中国的橡胶工业是半封建半殖民地的工业，其生产规模小，品种少，质量差，轮胎寿命约为 1.2 万公里，原材料及设备主要靠进口，产值低。解放前的 34 年中 1943 年为最高，年产值约为人民币 2 亿元，耗胶量 1.5 万吨。

中华人民共和国成立后，经过三年恢复及七个五年计划，橡胶工业已建成为具有强大物质基础的完整的工业体系。据 1990 年统计，其产值为 180 亿元。全国县级以上企业有 1000 多家，耗胶量 85 万吨，居世界第四位。全国有 14 个大型研究设计单位，有数所高校培养专业人才，还有一批与橡胶加工业相配套的合成橡胶、配合剂研究制造单位，天然橡胶研究种植单位，设备及仪器研究设计、加工单位。成立了中国橡胶学会、协会，组织国内外学术活动和行业活动。

四、橡胶工业的重要性

橡胶工业是一个重要的工业部门。据 1990 年统计，它的总产值为 180 亿元，约占全国工业总产值的 1.5%，约占化工工业总产值的 25%。

橡胶工业是个配套工业，它在交通运输、建筑、电子、宇航、石油化工、农业、机械、军事、水利各工业部门以及信息产业、人民生活等各方面都获得了广泛的应用。

不能想象没有橡胶，我们这个世界会成为什么样子？若没有橡胶，便没有充气轮胎，也不会有今天这样发达的交通运输业。交通运输业需要大量的橡胶，例如一辆汽车需要 240kg 橡胶，一艘轮船需要 60~70t 橡胶，一架飞机需要 600kg 橡胶，一门高射炮需 86kg 橡胶等。有些橡胶制品虽然不大，但作用却十分重要，一旦失去作用，便会产生巨大的损失。例如美国“挑战者”号航天飞机因密封圈失灵而导致航天史上重大的悲惨事件，而对植入人体的橡胶制品的要求则更为苛刻。

近年来，橡胶工业新技术发展迅速，换代快，特别是非轮胎领域的精细橡胶制品发展更快，对橡胶制品要求越来越高，正向功能化方向发展。产品结构方面不断出现新构思，轮胎继续朝着扁平化、小型化、无内胎化方向发展，并使其具有低噪音、安全舒适、全天候行驶的特点。在胶管方面特别要求提高保险期至 10 年以上，而且要求低渗透性。鞋类全世界每年需要约 80 亿双，要求舒适、卫生、美观。

在材料方面，目前人们正采用高分子设计技术与电子计算机模拟手段开发具有安全、节能、舒适的高性能胎面胶。固特异开发的 SIBR 就是其中的一种。通过卤化、氢化、环氧化、接枝、共混、增容、动态硫化等改性方法作为开发新材料的主要手段。例如近年成功地开发了环氧化天然橡胶、氢化丁腈橡胶等新型弹性体。热塑性弹性体正在向系列化、高功能化方面发展。所有这一切均会促使橡胶产品性能发生突破性进展。

尽管如此，橡胶科技领域中尚有许多问题需要人们去认识、去开拓，特别是橡胶科学领域中更有一些深奥的理论问题需要人们去探索和钻研。

参 考 文 献

- (1) 北京化工学院化工史编写组. 化学工业发展简史. 北京: 科学出版社, 1985
- (2) [印尼] G de Boer, 张永泰译. 实用橡胶学. 广州: 热带作物杂志社, 1958
- (3) Maurice Morton. Rubber. Technology Third Edition. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987
- (4) 世界化学工业年鉴编辑部. 世界化工年鉴. 北京: 化学工业部科学技术情报研究所出版社, 1992
- (5) 于清溪. 中国橡胶. 1987, (1): 25, (2): 27

第一章 生 胶

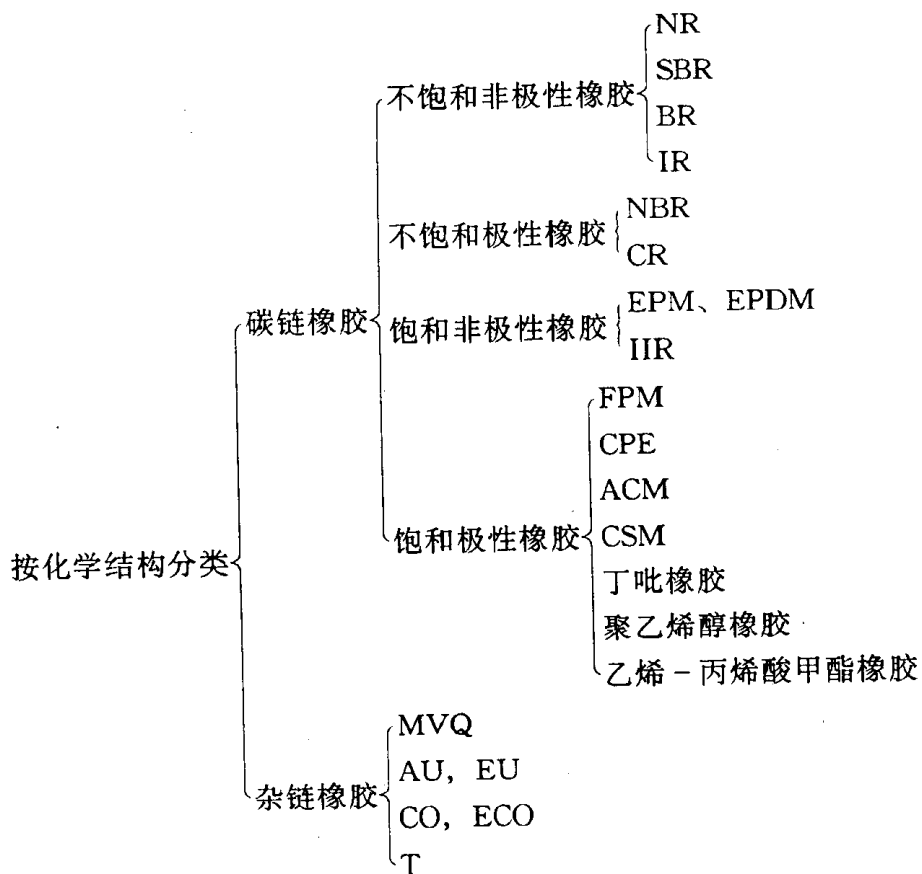
第一节 概 述

生胶是一种高弹性聚合物材料，是制造橡胶制品的基础材料，一般情况下不含配合剂，但有时也含某些配合剂，生胶的商品形式绝大多数呈块状、片状，少量为粘稠状液体，也有粉末的。我国习惯上把生胶、硫化胶统称为橡胶，所以本书中通常也把生胶称橡胶。

一、橡胶的分类

按照分类方法的不同，可以形成不同的橡胶类别。目前橡胶主要按来源及用途加以分类。为了深入了解橡胶性能与结构的关系，本书还介绍按化学结构分类，按形态和交联方式分类的情况。





二、各种橡胶的用量范围

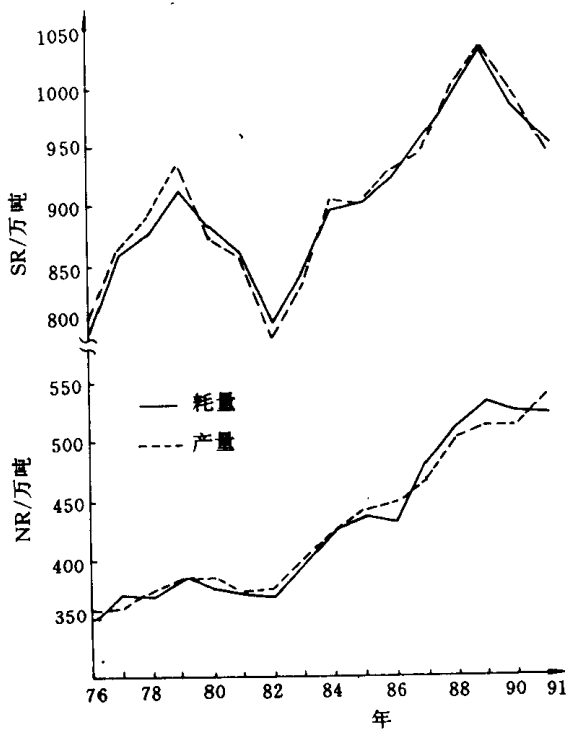


图 1-1 天然橡胶及合成橡胶的产量及耗量

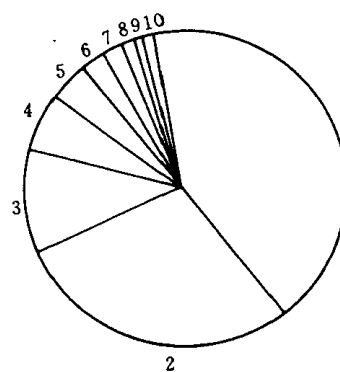


图 1-2 各类橡胶的用量比例 (1986 年)

- 1—NR, 43.2% ; 2—SBR, 30.3% ;
- 3—BR, 11.0% ; 4—EPPM, 5.2% ;
- 5—IIR, 4.5% ; 6—CR, 3.3% ;
- 7—NBR, 2.4% ; 8—IR, 1.4% ;
- 9—ACM, 0.3% ; 10—其他, 1.0% ;