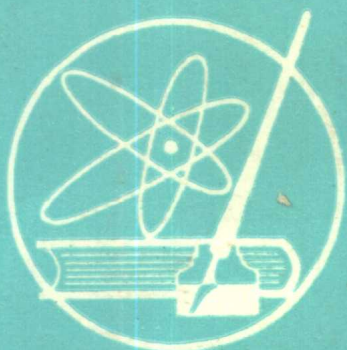




高等学校试用教材

# 橡胶化学与物理

华南工学院等合编

朱 敏 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

# 橡胶化学与物理

华南工学院等合编

朱 敏 主编

化学工业出版社  
· 北 京 ·

(京)新登字039号

**图书在版编目(CIP)数据**

橡胶化学与物理/朱敏主编. —北京: 化学工业出版社,  
1984.12 (1996重印)

高等学校试用教材

ISBN 7-5025-0454-0

I. 橡… II. 朱… III. ①橡胶化学-高等学校-教材②橡胶-物理性能-高等学校-教材 IV. TQ330.1

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第03280号

---

**出版发行:** 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里3号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

**经 销:** 新华书店北京发行所

**印 刷:** 北京市朝阳区东华印刷厂

**装 订:** 三河市延风装订厂

**版 次:** 1984年12月第1版

**印 次:** 1996年4月第4次印刷

**开 本:** 787×1092 1/16

**印 张:** 30<sup>1</sup>/<sub>2</sub>

**字 数:** 759千字

**印 数:** 17 221—20 220

**定 价:** 23.50元

## 前 言

建国以来,我国尚未出版过自己编写的《橡胶化学与物理》理论书籍。而当前各院校橡胶专业极需有一定理论水平的专业理论教材,广大橡胶科技人员及大量专业教育也迫切需要高等院校的《橡胶化学与物理》教材作参考。有鉴于此,遂根据全国高等院校橡胶专业教材编写工作会议所制订的《橡胶化学与物理》教材编写大纲编写了本教材。

《橡胶化学与物理》系橡胶专业理论课程,但橡胶科学技术除本身迅速发展外,也同时随着整个高分子材料学科的发展而发展。在教材内容方面如何处理好这种共性和个性关系,以及如何在一定篇幅内,既要较全面地编写有关各方面的基本概念和理论,介绍最新的发展与成就,而又要能按循序渐进规律编写,以有利于教学和自学,都是需要不断研究、实践和改进的问题。

本教材内容较全面,涉及的领域也较多、较宽,因此各院校可根据本校各自教学计划的实际情况,选用一部分基本章节作为必修,而其余章节可供选修,或供学生自学和参考之用。

本书共十六章,由华南工学院负责编写的各章中:刘鸿编写第十章,杨洪业、王迪珍编写第四、五、十一、十三章,江皖兰编写第十二章、朱敏编写第一、二、七、八、九章。由山东化工学院编写的各章中:邓本诚编写第十四、十六章,纪奎江编写第十五章,罗国华编写第三章。北京化工学院周彦豪编写第六章。绪论由刘鸿、朱敏编写。全书由朱敏主编,刘鸿主审。

由于各编写人员编写的格调不完全一致,难以完全统一,兼之限于编者的水平和经验,因此本书中一定存在不少缺点和错误,尚希广大读者予以指正,以便改进。

编者

1982年11月

## 内 容 提 要

本书共分十六章，前几章以橡胶为中心论述了高聚物的共性知识和各种基本概念、基本理论；并适当介绍了当前新的发展概况，如高聚物的合成、结构与性能、力学状态、溶液等。在橡胶理论的专章论述中，有橡胶的高弹性、流变、硫化、老化、补强、化学改性、其它物理性质及胶乳等。此外，还就橡胶工程技术综合应用的几个重要领域，如粘合、并用、力化学等的基本理论和概念进行了论述，最后有选择地介绍了近代测试技术的原理及其在橡胶科技中的应用。

本书可作大专院校橡胶专业教材，也可供橡胶行业工程技术人员、研究人员、职工大学和培训班参考。

# 目 录

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 结论                      | 1  |
| 第一章 高聚物的合成              | 4  |
| 第一节 加聚反应                | 5  |
| 一、游离基聚合反应历程             | 5  |
| 二、单体结构与聚合能力             | 11 |
| 三、其它                    | 12 |
| 第二节 聚合反应的实施方法           | 13 |
| 一、本体聚合                  | 13 |
| 二、悬浮聚合                  | 13 |
| 三、乳液聚合                  | 13 |
| 四、乳液聚合的反应历程             | 14 |
| 第三节 离子型聚合和定向聚合          | 15 |
| 一、离子型聚合                 | 15 |
| 二、定向聚合                  | 18 |
| 第四节 共聚合                 | 20 |
| 一、共聚合                   | 20 |
| 二、游离基共聚合                | 21 |
| 三、共聚物组成和单体浓度及竞聚率之间的关系   | 22 |
| 四、离子型共聚合                | 23 |
| 五、接枝共聚与嵌段共聚             | 24 |
| 第五节 缩聚反应                | 25 |
| 一、缩聚反应                  | 25 |
| 二、苯酚-甲醛的缩聚反应            | 26 |
| 第六节 液体橡胶的合成             | 27 |
| 一、液体橡胶的合成               | 28 |
| 二、液体橡胶分子的链增长和交联         | 28 |
| 第二章 高聚物的分子结构与超分子结构      | 30 |
| 第一节 高聚物的分子量及分子量分布       | 34 |
| 一、高聚物的分子量               | 34 |
| 二、高聚物的分子量分布             | 36 |
| 三、分子量及其分布与机械性能          | 37 |
| 第二节 高聚物分子的近程结构          | 40 |
| 一、高聚物分子链链节的连接方式及分子的空间结构 | 40 |
| 二、支化与交联结构               | 44 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 第三节 共聚物的分子结构          | 46 |
| 一、无规和有规链结构            | 46 |
| 二、嵌段共聚物               | 46 |
| 三、接枝共聚物               | 50 |
| 第四节 高聚物分子的远程结构        | 52 |
| 一、分子的内旋转与高聚物分子链的柔性和刚性 | 52 |
| 二、高聚物分子的构型与构象         | 55 |
| 第五节 高聚物的结构模型          | 60 |
| 一、高聚物的晶态结构与非晶态结构的早期概念 | 61 |
| 二、折叠链模型               | 62 |
| 三、高聚物的结晶结构            | 63 |
| 四、高聚物的结构模型            | 64 |
| 第三章 高聚物的力学状态和相态       | 67 |
| 第一节 高聚物分子间的作用力        | 67 |
| 一、分子间作用力的类型           | 68 |
| 二、分子间作用力的表示方法         | 69 |
| 第二节 高聚物的物理状态及其转变      | 70 |
| 一、高聚物分子链运动的特点         | 70 |
| 二、高聚物的温度-形变曲线         | 71 |
| 三、影响温度-形变曲线的因素        | 72 |
| 第三节 非晶相高聚物的玻璃态        | 74 |
| 一、非晶相高聚物玻璃态的特征        | 74 |
| 二、影响玻璃化温度的因素          | 74 |
| 三、玻璃化温度的测定            | 76 |
| 第四节 高聚物的结晶            | 77 |
| 一、橡胶的结晶类型和特点          | 78 |
| 二、橡胶的结晶结构             | 81 |
| 三、分子结构对高聚物结晶能力的影响     | 82 |
| 第五节 高聚物的取向            | 84 |
| 一、高聚物分子链的取向           | 84 |
| 二、取向对力学性能的影响          | 85 |
| 第四章 橡胶的溶液             | 87 |
| 第一节 橡胶溶液热力学           | 87 |
| 一、橡胶溶液的混合熵            | 89 |
| 二、橡胶溶液的混合热            | 91 |
| 三、橡胶溶液的混合自由能          | 92 |
| 四、橡胶溶液的偏克分子数量         | 93 |
| 第二节 橡胶稀溶液的性质与橡胶分子量的测定 | 95 |
| 一、橡胶溶液的渗透压及渗透压法测定分子量  | 95 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 二、橡胶溶液的粘度及粘度法测定分子量      | 97  |
| 三、橡胶溶液的光散射及光散射法测定分子量    | 100 |
| 四、橡胶的分子量分级              | 103 |
| 第三节 橡胶的溶胀               | 108 |
| 一、硫化胶的有限溶胀              | 108 |
| 二、橡胶的溶胀和溶剂的关系           | 109 |
| 三、硫化胶交联密度的测定            | 113 |
| 第五章 橡胶的弹性               | 115 |
| 第一节 橡胶的高弹性              | 115 |
| 一、橡胶高弹性的一般特点            | 115 |
| 二、橡胶高弹性的热力学分析           | 115 |
| 三、橡胶高弹变形的统计学研究          | 119 |
| 四、门尼 (Mooney) 方程        | 127 |
| 第二节 实际橡胶的粘弹性            | 129 |
| 一、应力松弛                  | 129 |
| 二、蠕变                    | 136 |
| 三、恢复和永久变形               | 139 |
| 四、波尔兹曼叠加原理              | 140 |
| 五、橡胶的往复变形               | 141 |
| 第三节 橡胶的动态力学性质           | 142 |
| 一、动态变形下橡胶应力、应变的正弦波的周期变化 | 143 |
| 二、动态变形中的阻尼与模量           | 143 |
| 三、橡胶动态力学性质与温度和频率的关系     | 145 |
| 四、橡胶在周期变形中的发热量          | 146 |
| 五、橡胶的动态力学性质与分子结构的关系     | 148 |
| 第六章 橡胶的流变性质             | 151 |
| 第一节 高聚物流动的特点与类型         | 151 |
| 一、粘流态的主要特点              | 151 |
| 二、牛顿型流动                 | 152 |
| 三、非牛顿型流动                | 152 |
| 第二节 影响橡胶流动性-粘度的因素       | 156 |
| 一、链结构                   | 156 |
| 二、切变速率                  | 157 |
| 三、温度                    | 158 |
| 四、压力                    | 160 |
| 五、配合剂                   | 160 |
| 第三节 胶料通过不同截面流动时的流动分析    | 161 |
| 一、圆筒形截面流道               | 162 |
| 二、矩形截面流道                | 165 |



#### IV

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第四节 用毛细管流变仪测粘度         | 168 |
| 一、简介                   | 168 |
| 二、方法                   | 169 |
| 第五节 流动过程的粘弹性-弹性记忆效应    | 171 |
| 一、弹性记忆效应的本质与表示方法       | 171 |
| 二、影响弹性记忆效应的因素          | 173 |
| 第六节 断裂特性               | 175 |
| 一、断裂特性                 | 175 |
| 二、断裂特性与分子结构参数的关系       | 179 |
| 三、断裂特性与生胶加工性能的关系       | 181 |
| 第七章 橡胶的化学改性            | 186 |
| 第一节 概述                 | 186 |
| 一、化学改性的意义              | 186 |
| 二、橡胶化学改性的某些特点          | 186 |
| 三、橡胶的反应能力              | 187 |
| 第二节 橡胶的各种化学改性          | 189 |
| 一、橡胶的卤化                | 189 |
| 二、橡胶的氢化                | 192 |
| 三、橡胶的环化                | 193 |
| 四、橡胶的环氧化               | 195 |
| 五、橡胶的磺化                | 196 |
| 六、橡胶的顺-反异构化            | 198 |
| 七、橡胶与顺丁烯二酸酐的反应         | 199 |
| 八、橡胶的其它化学改性            | 201 |
| 第八章 橡胶的硫化              | 204 |
| 第一节 无促进剂的硫黄硫化          | 206 |
| 一、硫黄分子的裂解和橡胶分子链的反应性    | 206 |
| 二、硫黄与橡胶的化学反应           | 208 |
| 三、顺式1,4-聚丁二烯硫化时的顺-反异构化 | 213 |
| 第二节 有促进剂的硫黄硫化          | 215 |
| 一、有机促进剂的种类             | 216 |
| 二、促进剂-硫黄硫化的主要反应阶段      | 216 |
| 三、顺式1,4-聚丁二烯模拟化合物的硫化   | 221 |
| 四、有关硫黄硫化的动力学           | 222 |
| 第三节 交联密度、交联键类型及交联效率的测定 | 223 |
| 一、交联密度的测定              | 224 |
| 二、交联键类型的测定             | 227 |
| 三、交联效率的测定              | 229 |
| 第四节 常用促进剂的硫黄硫化         | 230 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| 一、促进剂M或MBT (2-硫醇基苯并噻唑) .....       | 230 |
| 二、促进剂NOBS[2-(4-吗啡啉基硫代) 苯并噻唑] ..... | 231 |
| 三、促进剂TMTD或TT (二硫化四甲基秋兰姆) .....     | 232 |
| 四、促进剂D或DPG (二苯胍) .....             | 234 |
| 五、氧化锌与硬脂酸的作用 .....                 | 235 |
| 六、促进剂的并用 .....                     | 236 |
| 七、橡胶化学结构对硫化的影响 .....               | 237 |
| 第五节 硫化胶的结构与性能 .....                | 239 |
| 一、交联密度和交联键类型与强度性能的关系 .....         | 239 |
| 二、有关硫化体系与硫化胶的结构及性能 .....           | 241 |
| 三、有关交联键端的链型与交联结构 .....             | 245 |
| 第六节 橡胶的非硫黄硫化 .....                 | 248 |
| 一、有机过氧化物 .....                     | 248 |
| 二、酚树脂硫化体系 .....                    | 248 |
| 三、辐射硫化 .....                       | 249 |
| 四、其它硫化剂 .....                      | 249 |
| <b>第九章 橡胶的老化与防护</b> .....          | 250 |
| 第一节 橡胶的热降解 .....                   | 250 |
| 第二节 橡胶的氧化 .....                    | 253 |
| 一、天然橡胶的自动氧化 .....                  | 253 |
| 二、聚丁二烯的自动氧化 .....                  | 256 |
| 三、硫化胶的化学应力松弛曲线 .....               | 259 |
| 四、生胶结构与氧化的关系 .....                 | 260 |
| 五、吸氧曲线与自动氧化机理 .....                | 261 |
| 第三节 橡胶氧化的防护 .....                  | 263 |
| 一、抗氧剂的防护机理 .....                   | 264 |
| 二、重金属离子钝化剂 .....                   | 266 |
| 三、抗氧剂的结构与效能 .....                  | 267 |
| 四、抗氧剂的协同效应 .....                   | 274 |
| 五、反应性防老剂 .....                     | 274 |
| 第四节 硫化胶结构对氧化的影响 .....              | 275 |
| 一、硫黄交联键的影响 .....                   | 276 |
| 二、硫化胶分子主链变异和网外物质的影响 .....          | 279 |
| 第五节 橡胶的臭氧老化 .....                  | 281 |
| 一、臭氧与橡胶的作用及臭氧龟裂的产生 .....           | 281 |
| 二、对臭氧龟裂生长的影响因素 .....               | 282 |
| 三、有关臭氧老化的防护 .....                  | 284 |
| 第六节 橡胶的光老化与光氧老化 .....              | 285 |
| <b>第十章 炭黑与补强</b> .....             | 288 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第一节 炭黑生产方法概要           | 288 |
| 一、油炉法炭黑                | 288 |
| 二、槽法炭黑                 | 289 |
| 三、热裂法炭黑                | 289 |
| 第二节 炭黑的分类和命名           | 290 |
| 第三节 烃类化合物生成炭黑粒子的过程     | 291 |
| 一、晶核的生成和增长             | 291 |
| 二、“分散相”学说              | 291 |
| 三、“油滴”学说               | 292 |
| 第四节 炭黑粒子的微结构           | 293 |
| 一、石墨晶体的结构              | 293 |
| 二、炭黑的X-光衍射分析结果         | 293 |
| 三、电子显微镜观察氧化炭黑          | 294 |
| 四、相差电子显微镜              | 294 |
| 五、炭黑的石墨化               | 295 |
| 第五节 炭黑的粒度、比表面积和孔隙度     | 296 |
| 一、炭黑粒度的测定和分布           | 296 |
| 二、BET 法测定炭黑的比表面积       | 297 |
| 三、碘吸附法                 | 299 |
| 四、着色强度                 | 299 |
| 五、炭黑的孔隙度和“t”表面积        | 302 |
| 六、大分子表面活性剂吸附法          | 303 |
| 第六节 炭黑的化学性质            | 305 |
| 一、炭黑的元素组成              | 305 |
| 二、炭黑的化学性质              | 305 |
| 三、炭黑表面的含氧基团            | 306 |
| 四、炭黑的pH值               | 307 |
| 五、炭黑表面上的氢和含氧基团对补强作用的影响 | 308 |
| 六、炭黑的游离基反应             | 310 |
| 第七节 炭黑与橡胶的结合反应         | 312 |
| 一、吸附热                  | 313 |
| 二、从溶液中吸附橡胶             | 314 |
| 三、化学吸附                 | 315 |
| 四、结合橡胶                 | 317 |
| 五、炭黑在橡胶中的分布            | 321 |
| 第八节 炭黑的结构              | 321 |
| 一、结构的意义                | 321 |
| 二、测定炭黑结构的方法            | 322 |
| 三、炭黑结构形态的电子显微镜研究       | 323 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 四、炭黑结构的断裂                        | 326 |
| 五、吸留橡胶                           | 327 |
| 第九节 动态性质                         | 328 |
| 一、振幅与弹性模量 $G'$ 的关系               | 328 |
| 二、损耗模量 $G''$ 和损耗角正切 $\tan\delta$ | 329 |
| 三、 $\tan\delta$ 与回弹率或打击弹性        | 330 |
| 四、动态参数之间的关系                      | 330 |
| 第十节 补强机理                         | 331 |
| 一、容积效应                           | 331 |
| 二、弱键和强键学说                        | 331 |
| 三、比切 (Bueche) 炭黑粒子间橡胶链的有限伸长学说    | 331 |
| 四、分子链滑动学说                        | 332 |
| 第十一章 橡胶的力化学                      | 334 |
| 第一节 强机械力的作用                      | 334 |
| 一、高聚物机械活化破坏机理                    | 334 |
| 二、高聚物机械活化破坏时的分子量分布               | 337 |
| 三、温度对高聚物机械活化破坏的影响                | 338 |
| 第二节 橡胶与炭黑机械混合时的力化学反应             | 339 |
| 一、炭黑凝胶的生成                        | 339 |
| 二、混炼条件与炭黑凝胶生成量的关系                | 340 |
| 第三节 力化学在接枝、嵌段共聚中的应用              | 341 |
| 一、原理和应用条件                        | 341 |
| 二、用冷塑炼法接枝与嵌段的实施方式                | 343 |
| 三、其它实施方法                         | 344 |
| 第四节 橡胶疲劳时化学过程的发展                 | 345 |
| 第五节 静外力作用下弹性体网状结构的力化学发展过程        | 347 |
| 第十二章 橡胶的胶粘                       | 350 |
| 第一节 胶粘接触的形成                      | 350 |
| 一、胶粘剂与被粘物分子间的相互作用                | 350 |
| 二、胶粘接触的形成                        | 353 |
| 第二节 胶粘的基本理论                      | 357 |
| 一、吸附理论                           | 357 |
| 二、静电理论                           | 359 |
| 三、扩散理论                           | 361 |
| 四、化学胶粘理论                         | 363 |
| 五、胶粘的分子理论                        | 365 |
| 第三节 胶接强度                         | 366 |
| 一、胶接破坏的特性                        | 366 |
| 二、胶接强度与温度-时间的关系                  | 368 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 三、表面处理对胶接强度的影响                  | 370 |
| 四、内应力对胶接强度的影响                   | 372 |
| 五、环境对胶接强度的影响                    | 374 |
| <b>第十三章 橡胶的并用</b>               | 376 |
| 第一节 橡胶并用的意义及其并用途径               | 376 |
| 第二节 橡胶并用的热力学                    | 377 |
| 一、橡胶并用的混合热                      | 378 |
| 二、橡胶并用的混合熵                      | 379 |
| 三、橡胶并用的混合自由能                    | 381 |
| 第三节 橡胶并用的理论依据                   | 382 |
| 第四节 并用橡胶的微观结构及其影响因素             | 384 |
| 第五节 并用橡胶中填充剂的分布                 | 388 |
| 一、影响炭黑在并用胶中分配的因素                | 388 |
| 二、炭黑在并用胶中的分配对胶料性能的影响            | 390 |
| 第六节 并用橡胶的共交联理论                  | 391 |
| 一、硫黄、硫化促进剂在橡胶中的溶解和扩散            | 392 |
| 二、在并用胶中引起硫化不均一的原因和提高并用胶共硫化程度的方法 | 394 |
| 第七节 并用橡胶的结构与性能的关系               | 395 |
| 一、并用橡胶的相结构与性能的关系                | 395 |
| 二、并用橡胶相结构区域大小与性能的关系             | 399 |
| <b>第十四章 橡胶的其它物理性质</b>           | 401 |
| 第一节 橡胶的电学性质                     | 401 |
| 一、橡胶的极化                         | 401 |
| 二、介电系数                          | 402 |
| 三、介电损耗                          | 404 |
| 四、体积电阻与表面电阻                     | 406 |
| 五、电击穿                           | 407 |
| 六、橡胶电学性能与力学性能的相似性               | 408 |
| 第二节 橡胶的光学性质                     | 409 |
| 一、橡胶的折射率                        | 409 |
| 二、橡胶分子的光学各向异性                   | 410 |
| 三、橡胶的光弹性                        | 411 |
| 第三节 橡胶的热学性质                     | 413 |
| 一、橡胶的热膨胀性                       | 413 |
| 二、橡胶的热传导                        | 414 |
| 三、导温系数                          | 416 |
| 第四节 橡胶的声学性质                     | 417 |
| 一、声波在橡胶中的传播                     | 417 |
| 二、橡胶的声速                         | 418 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 三、橡胶的声阻抗·····          | 419 |
| 四、橡胶的吸声性能·····         | 420 |
| 第五节 橡胶的低分子透过性·····     | 421 |
| 一、气体透过性·····           | 422 |
| 二、橡胶分子结构与扩散系数的关系·····  | 423 |
| 三、橡胶分子结构与透过性的关系·····   | 424 |
| <b>第十五章 天然胶乳</b> ····· | 427 |
| 第一节 天然胶乳的来源·····       | 427 |
| 一、橡胶植物·····            | 427 |
| 二、天然胶乳的采集·····         | 428 |
| 三、天然橡胶的生物合成·····       | 429 |
| 第二节 天然胶乳的化学组成及其作用····· | 429 |
| 一、蛋白质·····             | 429 |
| 二、类脂·····              | 430 |
| 三、水溶物·····             | 430 |
| 四、无机组分·····            | 431 |
| 五、粘性体·····             | 431 |
| 六、酶及细菌·····            | 431 |
| 第三节 天然胶乳的性质·····       | 432 |
| 一、天然胶乳的物理性质·····       | 432 |
| 二、天然胶乳的胶体性质·····       | 433 |
| 第四节 天然胶乳的凝固与保存·····    | 437 |
| 一、天然胶乳的凝固·····         | 437 |
| 二、天然胶乳的保存·····         | 438 |
| 三、天然胶乳的变异性·····        | 439 |
| 第五节 胶乳的胶凝和成膜·····      | 440 |
| 一、胶乳的胶凝·····           | 440 |
| 二、胶乳的胶凝历程及其结构·····     | 443 |
| 三、胶乳的成膜·····           | 444 |
| <b>第十六章 仪器分析</b> ····· | 445 |
| 第一节 核磁共振波谱·····        | 445 |
| 一、核磁共振的简单原理·····       | 445 |
| 二、核磁共振波谱的分析基础·····     | 446 |
| 三、核磁共振波谱的应用·····       | 447 |
| 第二节 电子显微镜·····         | 449 |
| 一、电子显微镜的基本原理·····      | 450 |
| 二、电子显微镜的构造及样品制备·····   | 451 |
| 三、电子显微镜的应用·····        | 452 |
| 四、扫描电子显微镜简介·····       | 454 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第三节 红外吸收光谱       | 455 |
| 一、红外吸收光谱的基本原理    | 455 |
| 二、红外吸收光谱的应用      | 457 |
| 第四节 热分析          | 460 |
| 一、热重量分析 (TGA)    | 460 |
| 二、差示热解重量分析 (DTG) | 462 |
| 三、差热分析 (DTA)     | 462 |
| 第五节 凝胶渗透色谱       | 465 |
| 一、凝胶渗透色谱分离的简要原理  | 466 |
| 二、凝胶渗透色谱分离技术简介   | 467 |
| 三、凝胶渗透色谱的应用      | 468 |
| 附录               | 472 |

# 绪 论

高分子科学是一门比较年轻的科学。“高分子”这个概念较普遍地为人们所接受，不过还是五十年前的事情，而建立较完整的科学体系，也只有二、三十年的历史。高分子领域的探索研究，多年来主要集中在橡胶、塑料和纤维三大合成材料方面，但近年来关于生物高分子的基础研究和应用研究的发展亦极为迅速。

橡胶作为高分子材料之一，有着和其它高分子材料共同的规律。但橡胶在室温上下很宽的温度范围内具有高弹性能，所以常称为高弹体，这是橡胶同于其它高分子材料的地方，而且橡胶一般要进行交联后才能使用。因此，橡胶在结构、分子运动、力学性能和化学转化以及加工和使用条件等各方面，又都有着独特的地方。本书在介绍高分子材料科学共同规律性的基础上，突出橡胶的特性进行阐述。

橡胶科学的发展又与橡胶工业的发展相互联系，相互促进，现简要概述如下。

## 1. 天然橡胶和合成橡胶

从1820年汉考克（Hancock）发明炼胶机和1839年固特异（Goodyear）发明硫化方法开始，橡胶工业至今已有一百多年的历史。橡胶制品是交通运输、国防、农田水利、生活中的必需品，被认为是重要的战略物资。从化学观点上看，必须搞清楚橡胶的化学结构，然后才能联系橡胶的性质和用途。法拉第（Faraday）于1826年详细分析了天然橡胶的化学组成，确定它的实验式为 $(C_5H_8)_n$ ，也即是不饱和烃化合物，但橡胶的分子量很大，有胶体性质。经过十九世纪末的许多研究，直至1930年才由施陶丁格（Staudinger）等明确了橡胶是线型的高分子化合物，与纤维和塑料相似，都是分子量很大的线型高分子化合物，因为分子量很大，所以它的性质很特殊。

在天然橡胶的结构未搞清楚以前，威廉士（Williams）于1860年通过蒸馏天然橡胶得到异戊二烯，此物置空气中变成海绵状的弹性体，这可以认为是最早的人造橡胶。1879年布查德特（Bouchardat）也做过相似的实验，1884年蒂尔登（Tilden）从松节油中提取异戊二烯，得到与布切代特同样的橡胶，不过都与天然橡胶的结构和性质不一样。1881年范·霍夫曼（Van Hofmann）发现共轭双烯也可以聚合成弹性体，如2,3-二甲基-1,3-丁二烯。

第一次世界大战期间，德国因天然橡胶来源被切断，而异戊二烯和丁二烯也不易得到，遂于1917年采用二甲基丁二烯作单体生产合成橡胶，总共生产了2350吨，因质量远不如天然橡胶，战后即停止生产。

约在二十世纪三十年代期间，德国发明乳液聚合方法，用1%过氧化苯甲酰作引发剂，使丁二烯与苯乙烯共聚合成丁苯橡胶，又可使丁二烯与丙烯腈共聚合成丁腈橡胶。在这段时间里，许多国家都在研制合成橡胶。如美国合成了聚硫橡胶、氯丁橡胶和丁基橡胶。

第二次世界大战期间，日本于1942年占领了马来西亚，垄断了天然胶的来源，于是英、美和加拿大等国大力发展丁苯橡胶，从1942年至1944年期间，建立了87家工厂，生产了一百万吨的合成橡胶，但质量不如天然橡胶。

第二次大战后，冷聚丁苯橡胶的质量大有改进，至五十年代中期，丁苯橡胶在产量上超



过了天然橡胶，成为世界上最重要的合成橡胶。

从三十年代至五十年代中期，除氟橡胶和丙烯酸酯等特种橡胶之外，没有新的合成橡胶出现。五十年代中期，齐格勒（Ziegler）和纳塔（Natta）等创建了定向聚合法，生产了一代崭新的合成橡胶。如结构极规整的顺丁橡胶、结构和性质与天然橡胶一致的异戊橡胶等。

聚异戊二烯的链节有四种异构体，即顺式1,4-反式1,4-，1,2-和3,4-连接的链节。顺式与反式的区别在于双键的位置，双键在理论上是不能转动的，如果双键都位于长链的同一侧则为顺式结构，如果双键位于长链相反的两侧，则为反式结构。理论上，四种结构都可以存在，但天然橡胶差不多完全是顺式1,4结构，即在一条长分子链上各个链节都是以第1碳原子与相邻链节的第4碳原子依次相连接的。天然橡胶分子链结构的这种规整性说明了，一百年来人们之所以不能真正地合成天然橡胶的原因，直至定向聚合方法发展之后这个问题才得到解决。天然橡胶结构的规整性使其在拉伸时易于结晶，使纯胶有高的强力，凡拉伸不能结晶的橡胶，纯胶的强度都很低，这时就要用活性炭黑来补强，使橡胶的强度达到所需要的水平，因为炭黑粒子可以和多条橡胶分子链有结合点，拉伸的时候，这些结合点的作用就与晶体相似，起着增加橡胶强度的效果。

## 2. 高聚物的物理性质和橡胶的特征

高聚物的物理性质受两种作用力的影响，即原子间作用力和分子间作用力。原子间以化学键相结合，这种键的强度是很大的，化合物通常要在高温才能分解，而金属或矿物则需很大的力量才能断裂。分子间作用力一般是很弱的，如气体、液体、糖、蜡等分子都易于分离，但高聚物的情况则不相同，它的分子链很长，链节的数目以千计，由于加和作用，分子间的作用力变得很大，大过化学键力。所以聚合作用能使低分子化合物成为强韧耐用的高聚物。

分子是不停地运动的，高聚物的热运动主要是围绕单键的旋转运动，这个运动的结果使长分子链通常呈卷曲状态，温度提高可增加分子链的运动，而分子间的作用力和庞大的侧基则起着阻碍运动的作用。橡胶（或橡胶态）的分子间力较低，在一般使用温度范围内，分子链的形态是卷曲柔软的，杂乱无序且有纠结，这样的分子秩序属液体组织，不过因为分子链很长，由于分子间作用力的阻碍和分子链又相互纠结，所以分子链不易于相对移动或流动，粘度很高，常呈固体状态。

橡胶的这种卷曲柔软的分子链在外力作用下能伸长9~10倍，但分子的热运动要使分子链保持它原来的卷曲状态，所以当外力被除去之后，橡胶立刻恢复到原来的长度，橡胶的这种高弹性是独特的，是一切橡胶制品的重要性质。橡胶分子链上的双键虽不能旋转，但它能把单键隔开，减少单键旋转的位阻，使分子链更柔顺，弹性更好。

天然橡胶在高度伸长的时候，由于分子链的规整性，定向靠拢，分子间力的作用使橡胶生成一些晶体，抗断裂，所以强度很高，外力去掉之后，晶体溶解又恢复弹性。橡胶的拉伸结晶与纤维（如尼龙）有所不同，尼龙的分子间力很大，拉伸结晶之后，晶体的熔点很高，常温时仍然保留晶体的状态，成为强有力的纤维。塑料方面如聚乙烯，因分子链结构简单，易于紧密聚集而结晶，<sup>1</sup>熔点在100℃上下，所以在常温时是结晶的高分子材料。

高聚物无定形体（液体）在较低温时尚有一个转变过程，称玻璃化温度（ $T_g$ ）。 $T_g$ 可以看作是液体的“过冷却”转变，此时高聚物失去弹性，变成和玻璃一样的脆性物质。橡胶与塑料不同之处在于橡胶的 $T_g$ 常在零度以下。例如，天然橡胶的 $T_g$ 为-72℃，丁苯橡胶为-50℃，聚丁二烯橡胶为-100℃。因此，橡胶在常温时是高弹性材料。而塑料则不是这样，它们的