

橡胶材料性能

傅 政 编著

与设计应用



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

橡胶材料性能与设计应用

傅 政 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

橡胶材料性能与设计应用/傅政编著. —北京:
化学工业出版社, 2003. 9

ISBN 7-5025-4816-5

I. 橡… II. 傅… III. 橡胶加工-工艺学
IV. TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 086410 号

橡胶材料性能与设计应用

傅 政 编著

责任编辑: 宋向雁 李晓文

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 26½ 字数 656 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4816-5/TQ·1824

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

现代橡胶材料科学与技术已经发展成为多种学科和多种技术相互渗透和交叉的综合性学科。因此要求从事橡胶材料科学与工艺方面的科研、教育、工程技术和管理人员必须具备广博的基础理论和更高的素质,必须不断扩大自己的知识面,能够看到其他领域的科技活动,并善于解决与其他学科相关的问题。基于这种想法与认识,编者贸然举笔,在多年的教学与科研工作积累的基础上,广泛收集了近年来的相关专著及文献资料,编撰了此书。本书力图突出理论性、系统性、新颖性和实践性相结合的特色,不拘泥于某些众说纷纭的理论综述,力求概念清晰,较全面系统地阐述橡胶科学技术领域的基本理论和技术,注重反映最近几年出现的新理论、新材料和新技术,奢望能反映当前国内外橡胶科学与材料的水平和概貌。若本书能在我国橡胶工业的发展中起到抛砖引玉的作用,能使读者从中获取某些裨益和启发,编者足矣。

本书的内容包括两部分。第一部分(第一章至第四章)主要从分子水平(分子链结构、分子运动等)研讨橡胶的结构特征与性能间的关系,深入地讨论了橡胶材料的主要性能;第二部分(第五章、第六章)从材料设计角度,以橡胶材料的内涵和外延为中心,阐述橡胶材料设计原理及其工艺加工技术,体现材料工程的有效性和经济性原则。第一章讲述了天然胶和合成橡胶的合成方法、结构特点和分类以及主要性能和应用。第二章探讨了橡胶材料的结构层次,即分子链的构造、构型、构象以及聚集态结构和多相体系结构等。这种分子内和分子间复杂的相互作用决定了材料结构的多层次性和复杂性,是橡胶材料的设计基础。第三章重点讨论了橡胶的交联反应与老化现象,交联反应与老化是橡胶突出的化学特征。交联反应使橡胶分子链生成三维网络结构,从而具有优异的高弹性能和使用价值;老化作用使橡胶分子链降解或结构化,从而失去高弹性能和使用价值。第四章是本书的重点内容,较为翔实地阐述了橡胶材料的物理化学结构与性能之间的内在关系及规律。橡胶材料性能是结构特征的宏观反映,本章特别侧重于和实际应用最密切的主要性能,包括相容性、热转变性质、高弹形变与黏弹性、破坏现象和强度性能以及加工流变性能等。第五章也是本书的重点内容,在有关结构与性能关系的理论基础上,阐述了如何实现按材料的使用性能要求,设计出具有一定可控结构的橡胶材料。其中包括各种橡胶和配合剂的特性与选择;橡胶材料配方设计的基本方法;某些高性能和功能性橡胶材料的设计原理和要求,诸如低滚动阻力与抗湿滑材料、耐高低温材料和导热材料、耐介质橡胶材料、低透气性和耐真空材料、微孔橡胶材料、阻尼材料、阻燃橡胶材料以及导电橡胶材料等。第六章是橡胶材料的加工过程与技术。许

多性能优异的橡胶材料，由于加工工艺与技术的问题，而直接影响其性能与用途不能充分发挥，因此材料设计人员必须研究材料加工过程的动态化学与物理变化及其影响因素，该章讨论了塑炼、混炼、挤出、压延和硫化等基本的加工过程单元的加工原理、设备特征、工艺条件及其影响因素等相关问题。

本书编写过程中，沈纬教授、周丽玲副教授和研究生王津等对本书作了全面核对与整理，高分子科学与工程学院和高分子工程材料研究所的领导和同事们给予诸多热忱协助，借此谨致谢意。

鉴于编者的专业水平和知识面所限，书中难免会出现疏漏和谬误之处，敬请读者予以批评指正。

编著者
于青岛科技大学
2003年5月

内 容 简 介

本书比较系统而全面地研讨了橡胶材料与工艺学方面的基本理论和技术,注重反映近年来出现的新理论、新材料和新技术,具有理论性、系统性和实践性相结合的特色。全书共分六章,内容包括两个方面:一是从分子水平探讨了橡胶材料的结构特征与性能间的内在关系,揭示了橡胶材料分子内和分子间复杂的化学反应和物理作用,在此基础上,讨论了与材料实际应用关系最密切的相容性、热转变性、高弹形变与黏弹性、破坏现象和强度性能以及加工流变性能;二是从材料设计角度,阐述了如何实现按材料的使用性能要求,设计出具有一定可控结构的橡胶材料,论述了各种橡胶和配合剂的特性与选择,列举了某些高性能和功能性橡胶材料的设计原理和要点,简述了橡胶材料加工过程的加工原理、设备特征、工艺条件及其影响因素等相关问题。

本书可供橡胶工业系统从事科研和生产的科技人员以及有关高分子材料工作者,作为进修和参考资料之用;也可作为高等学校中与橡胶相关专业的研究生及高年级学生的教学参考书。

目 录

绪论	1
一、橡胶科学技术与工业的概况	1
二、橡胶科学技术与工业的展望	2
第一章 天然橡胶与合成橡胶	5
第一节 引言	5
一、橡胶的发展过程	5
二、单体与合成方法	5
第二节 天然橡胶	6
一、天然橡胶的分子结构与生物合成历程	7
二、天然橡胶的性能与质量等级	8
三、天然橡胶的改性	11
四、杜仲橡胶和古塔波橡胶	12
第三节 丁苯橡胶	13
一、丁苯橡胶的制备与结构特征	13
二、乳液聚合丁苯橡胶	15
三、溶液聚合丁苯橡胶	15
四、丁苯橡胶的新发展	16
第四节 聚丁二烯橡胶	17
一、聚丁二烯橡胶的分子结构与催化剂体系	17
二、几种主要的溶聚丁二烯橡胶	18
三、聚丁二烯橡胶的发展	19
第五节 聚异戊二烯橡胶	20
一、聚异戊二烯的分子链结构与催化剂体系	21
二、聚异戊二烯橡胶的主要性能	22
三、反式-1,4-聚异戊二烯	23
第六节 丁基橡胶	24
一、催化剂体系与分子结构	24
二、丁基橡胶的性能	24
三、卤化丁基橡胶	25
第七节 乙丙橡胶	26
一、单体与催化剂体系	26
二、乙丙橡胶的分子结构与性能	27
三、乙丙橡胶的发展	28
第八节 氯丁橡胶	29
一、单体与分子链结构	29

二、氯丁橡胶的性能	30
三、易加工型氯丁橡胶和耐寒氯丁橡胶	31
第九节 丁腈橡胶	32
一、单体与分子链结构	32
二、丁腈橡胶的性能	32
三、丁腈橡胶的发展	33
第十节 氟橡胶	35
一、氟橡胶的组成与结构特征	35
二、含氟烯烃类氟橡胶	36
三、亚硝基类氟橡胶	39
四、全氟醚橡胶和磷腈氟橡胶	39
第十一节 其他烯烃类弹性体	40
一、氯磺化聚乙烯	40
二、氯化聚乙烯	40
三、丙烯酸酯橡胶	41
第十二节 杂链橡胶	42
一、硅橡胶	43
二、聚硫橡胶	44
三、聚醚类橡胶	44
四、聚磷腈橡胶	45
第十三节 热塑性橡胶	46
一、嵌段型热塑性橡胶	47
二、接枝型热塑性橡胶	49
三、共混型热塑性橡胶	50
四、互穿网络共混物	52
第十四节 液体橡胶	53
一、低聚物类液体橡胶	53
二、乳胶	58
参考文献	60
第二章 橡胶材料的结构特征	61
第一节 引言	61
第二节 橡胶的微观结构	62
一、分子链的构造	62
二、分子链的构型	68
三、分子链的构象	71
第三节 橡胶的细观结构	80
一、聚集态结构	80
二、多相体系结构	90
第四节 微观和细观结构的解析手段 (简介)	96
参考文献	102

第三章 交联反应与老化现象	104
第一节 引言.....	104
一、橡胶化学转变的类型.....	104
二、橡胶化学反应的特征.....	104
第二节 交联反应.....	105
一、硫黄及其同系物的交联反应.....	105
二、树脂和醌类衍生物的交联反应.....	112
三、有机过氧化物交联和辐射交联反应.....	113
四、金属氧化物的交联反应.....	116
五、交联结构与表征.....	118
第三节 老化现象.....	122
一、氧化老化.....	122
二、臭氧老化.....	128
三、物理因素引起的老化现象.....	130
四、老化防护措施.....	133
参考文献.....	139
第四章 橡胶材料的主要性能	140
第一节 引言.....	140
第二节 相容性.....	141
一、相容性的热力学解析及其判定.....	141
二、高分子-溶剂的相容性.....	148
三、高分子-高分子的相容性.....	152
第三节 热转变性质.....	159
一、高分子热运动的特点.....	159
二、热转变行为.....	160
三、玻璃化转变.....	162
四、橡胶结构与玻璃化温度.....	165
第四节 高弹形变与弹性理论.....	167
一、平衡态高弹性的热力学解析.....	168
二、平衡态高弹性的分子统计理论.....	170
三、高弹性的唯象理论.....	176
四、非平衡态高弹性的黏弹行为.....	177
第五节 破坏现象和强度性能.....	190
一、破坏现象.....	190
二、高聚物的强度理论.....	192
三、橡胶的拉伸性能.....	201
四、橡胶的撕裂性能.....	204
五、橡胶的疲劳性能.....	206
六、摩擦与磨损(耗).....	210
七、破坏表面的形貌特征.....	217

第六节 加工流变性能	220
一、稳态流动特征——非牛顿型流动	221
二、影响熔体流动性的因素	225
三、弹性效应与不稳定流动	232
参考文献	238
第五章 橡胶材料设计基础	240
第一节 引言	240
一、橡胶材料设计的范畴	240
二、材料设计程序与实验研究	241
第二节 本体材料和配合剂的特性与选择	242
一、本体材料(生胶)	242
二、交联体系	248
三、老化防护体系	265
四、补强填充体系	276
五、增塑(软化)体系	307
六、加工助剂	314
七、其他助剂体系	315
第三节 橡胶材料设计方法	319
一、橡胶材料设计的特点	319
二、橡胶材料设计方法简述	320
第四节 橡胶材料设计简论	323
一、低滚动阻力与抗湿滑材料	323
二、耐高低温材料和导热材料	328
三、耐介质橡胶材料	332
四、低透气性和耐真空材料	339
五、微孔橡胶材料	341
六、阻尼橡胶材料	345
七、阻燃橡胶材料	348
八、导电橡胶材料	352
参考文献	356
第六章 橡胶材料的加工过程与技术	359
第一节 引言	359
一、橡胶材料的加工过程及特点	359
二、关于反应性加工	360
第二节 塑炼	360
一、塑炼目的	360
二、塑炼机理	360
三、塑炼工艺与设备	365
第三节 混炼	370
一、混炼目的	370

二、开放式炼胶机混炼.....	371
三、密闭式炼胶机混炼.....	375
四、连续混炼机混炼.....	381
五、各种橡胶的混炼特性.....	383
第四节 压延和挤出.....	384
一、压延.....	384
二、挤出.....	390
第五节 硫化.....	397
一、硫化历程和正硫化的确定.....	397
二、硫化工艺条件及其确定方法.....	399
三、硫化方法与设备.....	404
参考文献.....	408
附录.....	409
1. SI 单位和非 SI 单位换算表.....	409
2. 各种单位的中英文名称和符号.....	410

绪 论

沐浴着新世纪的曙光，迎来了知识经济的新时代。世界高新技术革命的发展正在加速，以新材料、信息技术、生物技术和新能源为代表的高技术群正在向经济和社会各个领域渗透和扩散，推动了社会生产力的飞跃发展，改变着生产方式和产业结构的面貌。

材料科学与工程是人类文明的物质基础，材料的使用与国家在一个历史时期内的生产力和科学技术的发展水平密切相关，材料的品种和产量是衡量一个国家的科学技术、经济发展和人民生活水平的重要标志之一。因此，加速发展新材料是国际高新技术激烈竞争的重要目标。包括橡胶材料在内的世界高分子材料工业在 20 世纪得到迅速发展的原因，一方面是它们的优异性能使其在许多领域得到广泛应用；另一方面是它们的生产和应用所需要的投资比其他材料低，经济效益显著，已经逐步取代金属等传统材料。橡胶工业以弹性体为特征，在第二产业中已独树一帜，作为材料工业，它同高分子工业是“同族异性”，息息相关。天然橡胶的应用和橡胶工业的起步是高分子材料科学和工业的先河。橡胶所具有的独特黏弹性和相容性比其他材料无与伦比的，它的利用价值随着经济与社会的发展而日趋广泛。从 19 世纪初橡胶工业萌生至今，经过工业经济时代的发展和科学技术的进步，走过了形成、发展和繁荣的历史时期，铸成了独立完整的工业体系，成为世界经济中的重要产业之一。特别是 20 世纪后期以来，世界高新技术得到重大发展，有力地促进了橡胶工业的发展，其新型原材料、新产品、新设备和新工艺等的进步都受益于高新技术的应用，利用高新技术改造传统的橡胶工业已成为历史的必然。

一、橡胶科学技术与工业的概况

橡胶利用价值的发现可追溯到距今 500 年以前。在农业经济时代被人们视为一种“奇异物质”，而得到原始的应用。直到 19 世纪初期，H. Staudinger (1824 年) 首先明确天然橡胶的化学结构，提出天然橡胶是高分子量大分子的概念；进而 Kuhn (1836 年) 根据高斯链的统计假设，提出橡胶弹性分子理论，揭示了橡胶高弹性的本质；C. N. Goodyear (1839 年) 发明硫化技术，对橡胶工业的兴起与发展起了关键性作用。因此，世界橡胶工业的萌生一般是从 1839 年算起，已有 160 多年的历史。

橡胶作为战略物资，经过两次世界大战的影响和刺激，橡胶科学技术和工业得到快速发展，比如第二次世界大战中，美国通过《全国合成橡胶协作计划》，大量生产了丁苯橡胶。进入 20 世纪中叶世界经济迎来了新的发展时期，特别是 K. Ziegler 和 G. Natta 发明的定向聚合技术，开拓了合成橡胶的新天地，相继出现了乙丙橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和热塑性橡胶等。现代科学技术使橡胶结构与性能、结构与合成以及性能与加工等方面的研究不断深入，使橡胶科学由描述性的定性学科，逐步发展成为有更加完备理论基础的定量或半定量的学科，为橡胶工业的技术革新、产业革命和可持续发展奠定了基础，提供了必要条件。

橡胶产品应用面广，品种规格繁多，据估计，目前世界橡胶制品的品种规格的总数约有 10 万种之多，这在其他产业是极为罕见的。随着航天航空、电子和汽车工业的发展，特种橡胶和精细橡胶制品得到日益广泛的应用。世界橡胶工业从 20 世纪 80 年代开始进入了缓慢而稳定的发展时期，其橡胶消耗量的年增长速度为 2.5% 左右。橡胶（天然橡胶和合成橡

胶)是橡胶工业的主要原材料,其消耗量显示了橡胶工业的发展规模。图1统计了1960~2000年世界橡胶总消耗量。世界著名的市场咨询公司弗里多尼亚(Frodonia)集团发行的《橡胶与轮胎市场调查报告》预测,21世纪初期,世界橡胶耗用量将以平均每年2.9%的速度递增,而且非轮胎橡胶的需求增长率将超过轮胎橡胶。需指出,全球橡胶耗用重心发生了快速东移,据1997年统计,全世界橡胶消耗总量中,亚洲地区已占41.9%,位居欧美之前,形成亚、美、欧的耗胶顺序排位。

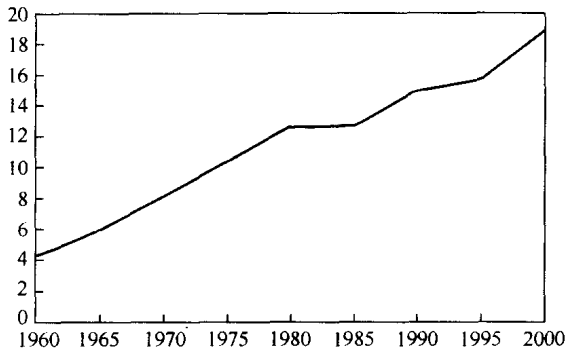


图1 1960~2000年世界橡胶总消耗量(单位:百万吨/年)

我国橡胶工业始于1915年广东兄弟树胶公司的创立,近90年的历史。经过多年的曲折发展,特别是改革开放以后,是我国橡胶工业有史以来持续发展最为光辉的时期。通过引进技术与设备,强化企业技术改造等措施,生产技术有了明显的进步,并出现了一批独资、合资以及合作生产的橡胶企业,我国橡胶工业的国际地位也从鲜为人知而今举世瞩目。目前,我国的橡胶消耗量、合成橡胶和天然橡胶的产量,以及轮胎制品的产量等项指标均处世界各国前列位置,有

关橡胶科学技术的国际交流逐年增多。但是,在质量品种、生产效率、综合成本、经济效益和高新技术的应用等方面与发达国家仍有一定差距。面对经济全球化的加速发展,我国橡胶工业的技术水平必须在较短的时间内达到国际先进水平,依靠科技进步,充分利用高新技术完成由劳动密集型向技术密集型生产转变,从根本上提升我国橡胶工业的竞争实力。

二、橡胶科学技术与工业的展望

当人类社会迈入21世纪时,预示着与工业经济时代完全不同的知识经济时代的到来。知识经济可简意为以知识为基础的经济。在工业经济时代是以有形资产(资金、设备等)的投入来带动经济增长的,而知识经济是以知识、智力和信息等无形资产的投入来推动产业结构的进一步高级化(升级),带动经济的高速发展。其特征是知识与技术和经济的结合更加紧密,从知识到技术再到经济的作用过程大大缩短,知识成为经济长期增长的首要因素。橡胶工业是传统产业,我国橡胶工业的发展必须加强技术引进与技术创新,使企业的知识和技术密集度及产品附加值大幅度增高。例如世界著名的耐克公司就是依靠技术创新取得成功的范例。该公司本身没有一家直属生产工厂,但它却称霸于全球高级运动鞋市场。生产厂家都是以许可证方式生产“耐克”牌的产品。该公司所拥有的财产就是“耐克”商标、市场销售能力、技术创新和设计开发能力。

科学技术是第一生产力,橡胶科学技术是直接面向国民经济,并在国民经济发展的推动下形成了基础科学与技术科学相结合的综合学科,它的发展又直接促进了橡胶工业的发展,二者紧密相关,形成了基础研究、应用研究、技术开发与产品制造紧密结合的四大环节。图2以四面体的形式表示了这四大环节及其相互关系。通过这四个相互联系的四环节来提高产品的科技含量和更新换代,在工业发达国家已经行之有效,成为人们的普遍认识。

基础研究是橡胶产业技术发展的基础和先导,是从多学科角度研究橡胶材料的结构与性质、现象和行为,探求新规律、新原理和新方法以及收集基本数据,从而为橡胶工业提供新材料和新技术。主要包括研究具有光、声、电、生物和分离效应等橡胶功能材料;研究具有

高强度、耐高（低）温和耐极端条件等高性能结构材料；研究通用橡胶的改性与性能优质化；研究橡胶材料在加工过程中受力场、热场和电磁场等作用发生的力-化学反应的规律；以及研究一般环境或极端环境下橡胶材料结构的动态变化与物理力学性能的关系等内容。使人们对橡胶材料的认识从宏观进入微观，从定性进入半定量或定量，从而达到“可设计材料”的目标，接近或做到按人们的愿望去设计制备出预定性能的新材料，以满足社会需求。比如，绿色环保轮胎要求解决橡胶材料的滚动

阻力、抗湿滑和耐磨性三者关系的优化，进而通过材料设计研制出在 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围内 $\tan\delta$ 值大（具有较好抗湿滑性）和在 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 时 $\tan\delta$ 值小（具有较低滚动阻力）的集成橡胶新材料。古人曰：“欲流之远者，必浚其泉源；求本之长者，必固其根本”。固本浚源，体现了基础研究的重要性。

应用研究主要研究橡胶材料的使用性能，即服役中材料的性能。它的研究范围非常广泛，涉及结构分析、形变能力与强度、加工或使用过程中的物理和化学变化、新的成型理论和技术以及失效评价等；重视探讨在各种物理场和化学因素的作用下，材料的结构变化及其热力学和动力学原理，以达到预测、控制和优化材料的使用性能，确保橡胶制品的质量。在某些发达国家，由于重视基础研究与应用研究的紧密联系，加强功能橡胶和高性能橡胶材料的开发应用，使精细橡胶制品的发展取得令人瞩目的成就。除了普通轮胎以外，高科技含量的高附加值精细橡胶制品的比重逐年扩大，其销售总值已经超过普通轮胎的全部销售额。

技术开发研究主要包括技术引进消化和技术创新两个方面。对引进技术（包括设备）进行消化吸收是企业技术改造，增强竞争活力的主要措施。但更重要的是技术创新，在商品市场的激烈竞争中，技术创新是企业的生命线。企业必须以市场为导向，以产品质量为中心，实施技术创新研究。在基础研究与应用研究的基础上，不间断地研究开发新工艺、新产品和新装备；研究高精度生产技术和在线检测技术、计算机辅助设计（CAD）和计算机辅助制造（CAM）技术以及基于神经网络系统的“智能加工系统”等。以轮胎为例，近几年来国外轮胎产品设计日趋科学化和计算机辅助化，利用辅助设计软件可以进行新产品的并行设计和仿真实验，预测新产品的使用性能及应用效果，评估新产品在投放市场后对环境的影响等。随着设计技术的进步和测试手段日趋齐全，使轮胎产品的开发周期由过去的3~4年缩短到1~2年。

产品制造是指如何通过智力资源、生产信息和高新技术制造出高附加值的产品，如何通过现代化管理来解决指挥决策、资金、技术、市场和风险等问题，达到在最短的时间生产出市场急需的产品，提供最佳的质量、最低的成本和最好的服务，实现大大提高劳动生产率的目的。目前国际上出现将企业的决策指挥、控制、信息和制造综合一体化的集成技术，又称为CIMS工程技术（computers integrate manufacturing system）即计算机辅助制造集成技术。这种技术是以人为本，以计算机为媒体，将传统的制造技术与现代信息技术、管理技术、自动化技术和系统工程技术等有机结合，使人、管理和技术三要素及其信息流、物流和价格流有机集成并优化运行，更有效地综合诸如市场研究、产品设计、加工制造、质量控制、销售和服务等生产经营活动，以达到产品上市快，高质低耗，服务好和环境文明清洁，

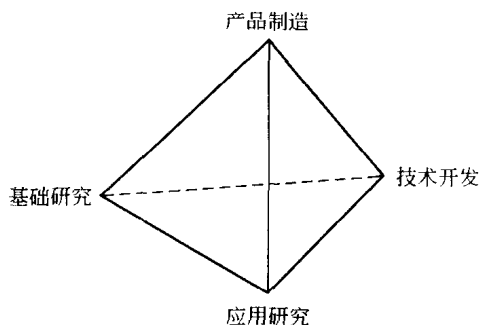


图2 橡胶科学与工程四个环节

实现产品制造的全面优化。它既是一种全自动化的生产技术，又是一种系统管理技术。例如米其林轮胎公司的 C3M 技术和倍耐力轮胎公司的 MIRS 技术均属于 CIMS 工程技术。橡胶产品的生产制造具有多品种、多工序和多种复杂加工过程的特点，CIMS 工程技术可以使生产、管理、资金等各种信息在企业内部畅通无阻，使各个生产和管理部门及时了解到与己相关的各种信息。生产计划可以及时准确的下达；各生产车间的生产和管理数据可实时上传给各级管理层和决策层；信息实时准确的传递可以大大减少半成品存储的中间环节，甚至可以做到零库存；设备运行参数的实时传输，生产者和管理者可以及时对生产设备评价和设备间的协调，提高利用率；市场信息的及时流动可以使生产计划做到以销定产；质量信息的反馈可以将废品率降到最低……据报道，米其林公司采用 C3M 技术建成的全自动生产线使轮胎生产时间减少 85%，能耗下降 30%，生产效率提高 40%，轮胎质量大大提高。

由于橡胶科学技术与橡胶工业有着内在的渊源，生产实践中的难题，市场竞争的关键技术往往隐藏着重要的学术问题。因此密切学术界和产业界的联系，从生产实践中提炼和升华橡胶科学技术的水平非常必要。在发展新材料、新技术和新产品的过程中，基础研究、应用研究、技术开发和产品制造这四环节是不可分割地交织在一起，它们之间的界线正变得愈来愈模糊。因此，对橡胶工业而言，欲达到由劳动密集型向技术密集型发展的目的，必须走产学研一体化的道路，加大科研投入，充实科研队伍，提高劳动力素质。吸纳大专院校和科研院所的研究人员进入企业，充分发挥科技创新能力，使橡胶科学技术与橡胶企业在科技创新实现产业化的进程中相互促进，为我国的橡胶工业发展做出贡献。

第一章 天然橡胶与合成橡胶

第一节 引言

橡胶工业经历了近一个世纪的发展,已经形成了一个完整的工业体系。天然橡胶与合成橡胶的生产工艺技术日趋完善,品种不断增加,其应用范围已渗透到科技、生产及生活的所有领域,成为人类社会不可缺少的重要材料。

一、橡胶的发展过程

人类应用橡胶有近千年的悠久历史,关于天然橡胶的历史记载,最早是 11 世纪在中美洲洪都拉斯附近发掘出的橡胶球。天然橡胶是从橡胶树上采集的树胶,橡胶树中最重要的品种是大戟科的巴西三叶橡胶 (*hevea brasiliensis*)。由于天然橡胶采自多年生长的树木,产量随季节性变动,不能在短期内调整供应,市场变化周期较长,因此作为主要工业原料和战略物资的天然橡胶,历来都对世界经济和重大政治事件有着强烈的反应。橡胶资源包括天然橡胶和合成橡胶,天然橡胶基于其上佳的综合性能,在轮胎和乳胶制品中仍处于不可替代的位置。天然橡胶在我国约占总耗胶量的 60% 左右。

很久以前人们就想制备合成橡胶,从 20 世纪初开始,天然橡胶需求量不断增加,促使价格不断上涨,因此德、英、俄等国的科学家加紧研究合成橡胶的工业化方法。第一次世界大战爆发时,对德国实行天然橡胶禁运,于是 1917 年德国人采取乙炔路线,由丙酮先合成出 2,3-二甲基丁二烯,再由金属钠引发聚合反应生产出甲基橡胶。也就是说,第一次世界大战前没有工业化生产的合成橡胶。历经了两次世界大战以后,期间的政治、经济事件和科学技术发展的综合影响,刺激了合成橡胶的生产,相继开发出聚硫橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶和丁基橡胶等通用橡胶和特种橡胶。1954 年, Ziegler-Natta 烯烃、双烯烃配位聚合催化剂的发现,使世界合成橡胶工业发展到一个新时期,这种立体定向聚合催化剂的应用,开发出顺丁橡胶、乙丙橡胶和异戊橡胶等新胶种。从 1962 年起,合成橡胶的产量超过了天然橡胶的产量。目前,合成橡胶是化学工业中占有重要地位的三大合成材料之一。

我国合成橡胶工业始于 1958 年,经过了 40 多年的发展,我国合成橡胶在产量和质量方面逐年提高,其中顺丁橡胶和丁苯橡胶的质量达到国际先进水平,并具有自己的体系和特色,但在产量和品种方面与发达国家仍有差距。目前世界合成橡胶平均使用比例约为 61%,而我国合成橡胶的使用比例约为 45%。

二、单体与合成方法

天然橡胶和合成橡胶是低分子单体通过生物合成和化学合成反应制备的。单体结构是组成橡胶分子的结构单元。橡胶的种类很多,所以单体的品种及类型亦很多,常用的主要单体如表 1-1 所示。

合成橡胶所用的单体主要来自石油、煤炭及农副产品,目前用量较大的单体为烯烃、二烯烃及芳烃等,几乎都是以石油为原料加工制得的。

表 1-1 合成橡胶的主要单体

名 称	分 子 式	名 称	分 子 式
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	氯丁二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$
丙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	二元胺	$\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2$
异丁烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	二元酸	$\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$
苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	二元醇	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	二氯二烷基硅	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{Cl})_2\text{CH}_3$
甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	环氧丙烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
丙烯酸酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$	环氧乙烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
四氟乙烯	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	二异氰酸酯	$\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$
三氟氯乙烯	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	环氧氯丙烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
1,3-丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$		
异戊二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$		

橡胶的合成反应可分为三种类型。一种是加成聚合反应（加聚反应），烯烃和双烯烃单体通过打开双键相互联接而形成高聚物，其反应机理主要是连锁聚合反应。加聚反应由于反应活性中心的性质不同，又分为自由基加聚反应、离子基（阳离子或阴离子）加聚反应以及配位聚合反应。多数合成橡胶是加聚反应的产物，如丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶等。第二种是缩合聚合反应（缩聚反应），是具有两个或两个以上官能团的单体相互作用而逐步生成高聚物，其反应机理主要是逐步聚合反应。缩聚反应一般在生成大分子同时有低分子副产物产生，并要求在反应过程中除去副产物，以使反应进行完全。诸如硅橡胶、聚硫橡胶等特种橡胶均是由缩聚反应制备的。第三种是开环聚合反应，是以环状化合物为单体经开环聚合而生成高聚物，其机理可以是逐步聚合反应，也可以是连锁聚合反应。一般环状化合物单体含有一个以上的杂原子（如 O、N、S、P 等）。某些杂链结构的橡胶如氯醚橡胶是开环聚合制备的。合成反应的条件及反应机理极为复杂，每种合成方法随所用单体以及引发剂、催化剂、调节剂、乳化剂等助剂的不同，可合成出不同结构和性能迥异的高分子材料。

在合成橡胶工业中，聚合反应过程包括：原料和单体、助剂等的准备和配制，具体合成工艺条件的制订；工艺流程及反应设备；反应产物的分离纯化与后处理等方面。聚合反应过程对橡胶的结构影响很大，诸如分子量及其分布、支化及凝胶、单体结构单元的序列分布等都与聚合反应的配方及工艺操作、工艺条件等有密切关系。为了有效控制橡胶分子的微观结构，必须控制好反应的物系组成，利用分子设计的原理和方法及实验研究确定的工艺配方和条件，科学地确定聚合反应的实施方案。

随着国民经济和高新技术领域的发展，橡胶的研究开发重点转向高功能化和高性能化。例如运用分子工程和“集成化”等技术，开发具有低滚动阻力、高牵引性能的橡胶，新型特种橡胶和热塑性弹性体等。

第二节 天然橡胶

天然橡胶是从巴西橡胶树上采集的树胶制成的。一般在树龄 5~7 年的橡胶树皮上倾斜切口后采得，如图 1-1 所示。橡胶树一般可采集 25~30 年。