



# 橡胶工艺学

朱敏庄 编著

华南理工大学出版社

# 橡胶工艺学

朱敏庄 编著

华南理工大学出版社

## 内 容 简 介

本书是按橡胶工程与塑料工程专业的必修课“橡胶工艺学”的教学大纲而编写。书中介绍了橡胶制品生产的全面过程，包括生胶、配合剂的结构及使用特点，配方设计的基本概念和方法。基本工艺过程的目的、原理、操作方法及工艺条件的控制等，共分三篇15章。

本书除可作橡胶、塑料工程专业本科和专科的教材外，还可作从事本行业的科技人员的参考书。

〔粤〕新登字12号

### 橡胶工艺学

朱敏庄 编著

责任编辑 张巧巧

\*

华南理工大学出版社出版发行

(广州 五山 邮码 510641)

各地新华书店经销 华南理工大学印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：19.875 字数：454千

1993年7月第1版 1994年7月第2次印刷

印数：3500—8500册

ISBN 7-5623-0466-1/TQ·21

定价：12.95元

## 前 言

“橡胶工艺学”是按橡胶工程与塑料工程专业的专业必修课“橡胶工艺学”的教学计划与教学大纲而编写的教科书。

本课程是在学生具备“高分子化学”和“高分子物理”的理论基础知识上开设的。目的旨在使学生对橡胶制品生产的全面过程，包括生胶、配合剂的结构及使用特点；配方设计的基本概念和方法；基本工艺过程的目的、原理、操作方法及工艺条件的控制等有较全面的了解和深刻的认识，为从事橡胶工程的应用、研究和开发工作打下了理论与实践相结合的基础。

本书共分三篇十五章。第一篇为生胶和配合剂，包括天然橡胶、合成橡胶、再生胶、硫化体系配合剂、补强填充剂、软化增塑剂、防老剂等主要原材料的品种、结构和工艺特性。第二篇是配方设计的基本概念、原理及方法。第三篇是橡胶制品生产的基本工艺过程、目的、原理、操作方法和工艺条件的控制。

本书前身是“橡胶工艺学”讲义上、下册，在华南理工大学橡胶工程与塑料工程专业连续使用10年，并被国内多间院校选作教材使用。在此基础上，作者对讲义进行了修改，使其不断完善，1991年荣获本校优秀教材二等奖。本书作者朱敏庄副教授于1990年不幸辞世，本教科书的整理工作由本人完成。在力图保持原作内容、安排特点的基础上本人作了补充和必要的修改，以适应教学的需要。

本书除作教科书使用外，还可供从事本行业的科技人员作参考书之用。

华南理工大学

胡惠欢

1992年6月于广州

# 目 录

## 第一篇 生胶和配合剂

<b>第一章 生胶和橡胶类似物</b> .....	4
第一节 天然橡胶.....	4
第二节 合成橡胶.....	10
第三节 其它橡胶品种.....	23
第四节 再生胶.....	27
<b>第二章 硫化体系配合剂</b> .....	32
第一节 硫化剂.....	32
第二节 促进剂.....	43
第三节 活性剂和防焦剂.....	56
<b>第三章 补强与填充剂</b> .....	60
第一节 炭黑的品种及分类.....	60
第二节 炭黑的基本性质.....	64
第三节 炭黑基本性质对橡胶工艺性能的影响.....	69
第四节 炭黑基本性质对硫化胶性能的影响.....	70
第五节 炭黑对橡胶的补强作用机理.....	72
第六节 白炭黑.....	73
第七节 矿质填充剂.....	76
第八节 木质素和纤维填料.....	82
<b>第四章 软化剂和增塑剂</b> .....	85
第一节 石油系软化剂.....	85
第二节 动植物油和煤焦油系软化剂.....	88
第三节 酯类增塑剂.....	90
第四节 作为软化剂用的液体聚合物.....	92
第五节 软化剂和增塑剂的作用原理.....	92
第六节 软化剂和增塑剂的选择.....	96
<b>第五章 防老剂</b> .....	99
第一节 橡胶老化的基本概念.....	99
第二节 防老剂的品种类型.....	103

第三节	防老剂的作用机理	109
第四节	防老剂的选用原则	113

## 第二篇 配方设计

<b>第六章</b>	<b>配方设计方法</b>	116
第一节	配方设计方法	116
第二节	橡胶配方试验设计方法	119
<b>第七章</b>	<b>橡胶配方设计原理</b>	136
第一节	取得工艺性能的配方设计原理	136
第二节	取得硫化胶性能的配方设计原理	139
第三节	橡胶并用配方设计原理	143
<b>第八章</b>	<b>特性橡胶配方设计原理</b>	152
第一节	耐热橡胶	152
第二节	耐寒橡胶	154
第三节	耐油橡胶	156
第四节	耐溶剂或溶液腐蚀橡胶	157
第五节	耐气透和真空橡胶	159
第六节	绝缘和导电橡胶	161
第七节	透明橡胶、着色橡胶和防X光橡胶	164
第八节	海绵橡胶	166

## 第三篇 橡胶制品生产的基本工艺过程

<b>第九章</b>	<b>塑 炼</b>	173
第一节	塑炼的目的和意义	173
第二节	塑炼原理	175
第三节	塑炼方法及工艺条件	182
第四节	可塑性的测量方法	188
第五节	常用橡胶的塑炼特性	189
<b>第十章</b>	<b>混 炼</b>	192
第一节	配合剂的加工准备	192
第二节	混炼原理	194
第三节	混炼工艺	199
第四节	常用橡胶的混炼特点	207

第五节 混炼胶的质量检查及常见的质量毛病	209
<b>第十一章 纺织物的涂胶和浸胶</b>	<b>213</b>
第一节 胶浆与水胶浆	213
第二节 纤维材料	217
第三节 纺织物涂胶	219
第四节 纺织物浸胶	222
<b>第十二章 压延</b>	<b>228</b>
第一节 压延原理	228
第二节 压延设备	234
第三节 压延前的准备工艺	236
第四节 压延工艺	237
第五节 常用橡胶的压延特点	242
<b>第十三章 挤出</b>	<b>244</b>
第一节 挤出机	244
第二节 挤出原理	246
第三节 口型设计原理	251
第四节 挤出工艺	253
第五节 常用橡胶的挤出特点	255
第六节 挤出半成品的收缩及其它质量问题	255
第七节 冷喂料挤出工艺	257
<b>第十四章 注射</b>	<b>260</b>
第一节 注射过程与原理	260
第二节 注射机	262
第三节 注射工艺条件	267
第四节 各种橡胶的注射性能	271
第五节 橡胶注射产品的质量问题的	271
<b>第十五章 硫化</b>	<b>273</b>
第一节 硫化历程	273
第二节 正硫化及其测定方法	275
第三节 硫化介质与热传导计算	280
第四节 硫化条件的选取和确定	286
第五节 硫化方法	295
第六节 硫化工艺中常见的质量毛病	300
<b>附录 复习、思考题</b>	<b>302</b>
<b>参考文献</b>	<b>307</b>

# 第一篇 生胶和配合剂

## 一、生 胶

生胶是指原料橡胶，即没有经过加工和配合的橡胶。生胶从类型上可分为天然橡胶和合成橡胶。在外观形态上又有固体橡胶、液体橡胶和粉末橡胶之分。其中固体胶块是目前工业应用的主要品种。

### 1. 天然橡胶

天然橡胶是从橡胶树中采集而得，橡胶树原产于巴西亚马逊河流域一带，后经过多年的试种和栽培，于1905年正式在人工种植的天然橡胶树中采集橡胶，以后产量逐年上升。直到第二次世界大战后，天然橡胶却面临合成橡胶的有力挑战，终因价格比较低廉而增强了竞争能力。1988年，天然橡胶的产量已升到年产500万吨水平。

天然橡胶具有良好的综合性能，在生态上无毒性，因而得到广泛的应用。但天然橡胶在特种用途上又逊于合成橡胶。为此，马来西亚橡胶生产者研究协会多年来从事于扩大天然橡胶应用领域的研究工作。并发展了环氧化改性天然橡胶、热塑性天然橡胶、粉末天然橡胶等新品种，大大提高了天然橡胶的竞争力。

### 2. 合成橡胶

自19世纪中叶确认了天然橡胶系异戊二烯聚合物后，有机合成的研究工作迅速开展，合成橡胶（甲基丁二烯橡胶）终于在1879年面世。合成橡胶指的是由各种单体经聚合或缩聚反应，合成具有不同化学组成及结构的高分子材料。合成橡胶一经出现就具有强大的生命力，1914年甲基橡胶工业化生产，后相继出现了聚硫橡胶（1929）、丁钠橡胶（1932年）、氯丁橡胶（1932年）、高温丁苯橡胶（1933年）和丁腈橡胶（1937年）。40年代又出现了丁基橡胶（1942年）和低温丁苯橡胶（1948年）。50年代成功地用有规立构聚合方法合成了异戊橡胶（1956年）、顺丁橡胶（1956年）、乙丙橡胶（1959年）。这三种新型的合成橡胶投入了工业化生产后，合成橡胶的产量大增，1988年已达1000万吨的水平。

合成橡胶按其性能和用途不同，可分为通用合成橡胶和特种合成橡胶两大类。

通用合成橡胶性能和天然橡胶相近，特种合成橡胶具有天然橡胶所不具备的各种物理化学性能，如丁基橡胶有良好的气密性。丁腈橡胶具优异的耐油、耐溶剂性。硅橡胶有宽广的使用温度范围。氟橡胶能耐各种溶剂和高的温度（300℃）。聚氨酯橡胶有很高的耐磨性能。因此，合成橡胶的年耗量不断上升。大大超过天然橡胶的水平。

70年代以来，高分子化学及其工业的研究进入了高分子设计时期，其内容就是按所需求的功能聚合物与这种功能相应的物性，去推断出能体现这一性质的分子结构，再经研究并合成出具有这种结构的物质。概括地说，就是功能、物性和合成组成三位一体的



研究。据报道，日本桥石公司依据了分子设计的概念用溶液聚合法开发了新型的丁苯橡胶，成功地解决了低油耗及湿润制动等问题。近年来出现的中乙烯基聚丁二烯橡胶也是分子设计的产物。随着高分子化学工业的发展必然将会出现更多、更新型的橡胶品种。

### 3. 热塑性弹性体（热塑性橡胶）

这类弹性体指在常温下显橡胶弹性、在高温下又能塑化成型的材料，它的性能介于橡胶和塑料之间，被人们称之为第三代橡胶。

热塑性弹性体于1958年试制成功，1965年以来得到推广和应用。据预测20世纪90年代中期全世界热塑性弹性体年需要量可达90万吨以上。

目前，生产热塑性弹性体的方法可分成两大类；一类是合成嵌段共聚物，如苯乙烯类热塑性弹性体，它们具有ABA或(AB)<sub>n</sub>A的结构。第二类是由弹性体和热塑性塑料共混而制得。这两种方法广泛应用于制取二元乙丙（或三元乙丙）与聚烯烃树脂的共混物，丁腈橡胶和聚氯乙烯共混胶料。

将弹性体与塑料共混，同时使弹性体硫化的方法称为“动态硫化法”。用该法制取的热塑弹性体是用不饱和橡胶和热塑性塑料共混制得。不饱和橡胶可采用有机过氧化物、硫磺促进剂的硫化体系硫化。也可以使用二乙烯苯、带有多官能度的乙烯基单体或羧基的过氧化物、酚醛树脂或马来酰亚胺硫化。

用动态硫化法制取热塑性弹性体是一种非常有前途的方法。

热塑性弹性体具有加工方法简单，经济效益高、边角料能重新利用等优点而具有吸引力，越来越引起人们的关注。

### 4. 液体橡胶

液体橡胶是指在室温下具有流动性，经适当化学处理后形成三维网状结构的橡胶。液体橡胶经化学处理后所得的胶料和通常的硫化胶完全一致。

液体橡胶的三维网状交联方式分为分子内交联和分子端基的三维化。分子内交联的硫化胶因橡胶分子的两端都连着自由端，这种自由端链对橡胶弹性和橡胶的动态性能无贡献，因此这类液体橡胶主要作胶粘剂、接着剂和密封胶等使用。而分子端基三维化的硫化胶不再存在端基自由链，就能使硫化胶的弹性得到提高，这种在橡胶分子两端都带有相同的活性官能基，能形成分子端基三维化交联的聚合物称为遥爪型液体橡胶。

遥爪型液体橡胶始于1960年，Vaneck用一种在二烯橡胶分子的末端引入带活性基团的方法并通过主链增长和交联得到物性良好的硫化胶产物。目前除个别橡胶外，NR、SBR、PB、IR、CR、IIR都有相应的液体橡胶。液体橡胶制造橡胶制品不需要采用固体橡胶那种大型的生产设备和加工方法，用注射工艺就可以生产出各种形式的橡胶制品。据报道，Firestone公司已经生产出无帘线铸压轮胎，但液体橡胶的填充补强剂的加入和分散仍是尚未解决的问题。

应用液体聚合物的分子设计的方法研究和开发遥爪型聚合物，必然会出现更新更理想的液体橡胶品种。

### 5. 粉末橡胶

粉末橡胶是呈粉末状天然橡胶和合成橡胶。1922年美国已有粉末橡胶制造法的专利。1956年Goodrich公司开始出售粉末丁腈橡胶，它作为塑性改性剂使用。数年前该

公司又生产了Chemigum P—83粉末丁腈,最近又生产P—90牌号的粉末丁腈橡胶。上述品种适用与聚氯乙烯共混制取热塑性弹性体。

由于粉末橡胶呈粉末状,有利于实现自动化和连续化加工工艺,因此对粉末橡胶的研究工作相当活跃。

#### 6. 再生胶和硫化胶粉

前者是以废旧橡胶为原料,经过加工而获得一定可塑性和生胶性能的弹性块状材料,而后者则是把废橡胶加工处理制成胶粉。再生胶可作生胶代用品使用,硫化胶粉可作生胶代用品、填料及作建筑材料等复合材料使用。

## 二、配合剂

生胶遇冷会变硬,遇热会变软和发粘,遇溶剂会发生溶胀和溶解,而且其物理机械性能也较差,也不便于加工成制品。因此,在用途上受到了很大的限制。为了克服在生胶使用上所存在的缺点,提高其机械性能,扩大使用范围,通常都要在生胶中加入各种化学药品并将其制成硫化胶。在生胶中所加入的各种化学药品通称为配合剂。

实际上,日常各种橡胶胶料,都是由生胶和各种配合剂所组成。因此硫化胶就是由橡胶为主体和不同配合剂组成的复杂的多组份体系。

在橡胶工业上所使用的配合剂有上千种之多,按它们的作用和功能来区分的话,可以大体划分为如下几类。

#### 1. 硫化剂、促进剂、活性剂、防焦剂

它们的作用功能是起硫化的作用。加入橡胶后,经加热或其他方式处理会使橡胶分子之间产生交联,形成三维网状结构,改善橡胶性能,使之成为具有使用价值的硫化胶。

#### 2. 补强填充剂

能够改善硫化胶弹性模量和强伸性能的配合剂称补强剂。填充剂主要作用是增加胶料的容积。

#### 3. 软化剂和增塑剂

在橡胶加工中,为了改善橡胶的加工性能和成型性能而加入的助剂。

#### 4. 专用配合剂

能赋予橡胶制品专门的特性。

高效和多功能的配合剂可以起到简化配方、提高生产效率、缩短加工时间、延长产品寿命的作用。

本篇讨论的内容繁多,既要讨论生胶材料以及各类配合剂的特点和共性,也要讨论它们的独具的特性。

# 第一章 生胶和橡胶类似物

## 第一节 天然橡胶

### 一、天然橡胶的来源

天然橡胶是一种从天然植物中采集出来的高弹性材料。在自然界中含橡胶成分的植物很多，约有二千来种，这些植物有乔木类的，也有灌木类、草本类和爬藤类的。其生长地区也分布很广，主要生长在热带、亚热带、温带地区，但也有些是生长在寒带地区的。然而，尽管含橡胶成分的植物是如此地多，但是，其中最具有经济价值的只有如下几种：

#### 1. 三叶橡胶树

这种橡胶树原产巴西，故又称为巴西橡胶，它是一种乔木，原来野生于巴西的亚马逊河流域一带的森林，后经移植到欧洲、亚洲各国，成为栽培橡胶。因为这种植物的叶片是由三片组成的，所以又得名为三叶橡胶树。在三叶橡胶树的树皮中含有大量的白色的乳汁，这称为胶乳，将这些胶乳收集起来便可制造橡胶块。

#### 2. 杜仲树

这种植物主要生长于我国的长江流域和马来半岛，是一种灌木，可从其枝叶和根茎中提取橡胶。这种橡胶在我国称为杜仲胶，在国外则称为马来树胶、巴拉胶和古塔波胶等。

#### 3. 橡胶草

这是一类草本植物，包括青蒲公英、银色橡胶菊等许多品种。主要产地是美国、墨西哥、苏联和我国新疆等地，可从其根块中提取橡胶。

在上述几种植物中，以三叶橡胶树的产胶量最大，质量最好。因此，工业上应用的天然橡胶的主要来源是三叶橡胶。

### 二、天然橡胶的采集和制造

天然橡胶是以胶乳的形式而存在于橡胶树中。三叶橡胶树其树皮中含有许多细微的乳管，在乳管中充满着胶乳，当一旦把树皮划破后，胶乳就会慢慢自动地流出来。

在橡胶园中采集天然橡胶的过程大致如下：每天（或隔几天）清晨由割胶工人用割胶刀在树干上按一定的倾斜度把树皮割破，然后用杯子将流出来的胶乳收集起来，这些刚从树上流出来的胶乳，称为新鲜胶乳或田间胶乳。新鲜胶乳由于很容易受细菌的侵蚀而产生凝固，不便于保存。为了克服这种缺陷，通常在胶乳采集时都要加入一点氨水，并且在送往收集站后的胶乳中需再加入0.8%的氨水才能进行贮存，经过加氨处理的胶乳，称为保存胶乳。氨水在其中起着杀菌和保持分散体稳定的作用。新鲜胶乳和保存胶乳大约含有30%左右的橡胶，可用作制造干胶块的原料。若将它们再经浓缩加工，则可得到

含胶量达到60%左右的浓缩胶乳。浓缩胶乳是供制造胶乳制品（如医用手套、气球等）的原料。

天然橡胶是直接由田间胶乳或保存胶乳来制造的，其制法是将胶乳稀释后，加入稀醋酸液进行凝固，然后经过压片、干燥、打包等处理。天然橡胶通常包括烟片、绉片、颗粒胶等许多品种，各种品种的制法都有所不同，这里仅摘其主要的介绍之。

#### 1. 烟片的制造，其制造工艺程序如下：

田间胶乳→粗滤→混合、稀释至含胶量16%→沉降→细滤→凝固（加酸至pH4.9）→压片→泡浸→晾干→熏烟（70℃，5~7天）→整理分级→打包

#### 2. 绉片的制造，其制造工艺程序如下：

田间胶乳→粗滤→混合、稀释→沉降→细滤→第一次加酸凝固→漂白（加亚硫酸钠）→第二次加酸凝固→压片、水洗→晾干（室温15天）→加热干燥（60℃，6~10天）→检查包装

#### 3. 颗粒胶（SMR）的制造，其制造工艺流程如下：

田间胶乳→过滤→稀释至含胶量25%→凝固（加酸至pH4.9）→水洗机械打碎（造粒）→热风干燥（100~110℃，4~7h）→压紧打包

### 三、天然橡胶的品种和分级

目前供工业用的天然橡胶其品种大约有七、八种，在每个品种中一般都分为若干个等级。

对于天然橡胶的分级，过去是沿用外观分级标准（国际贸易天然橡胶分级标准）。1949年曾有人提出改用“工艺分类规格”，即除按外观标准外，还增添了塑性和硫化速度两项指标作为分级标准，但这种方法由于检验麻烦而没有实行之。1964年马来西亚提出了以工艺性能为分级基础的“马来西亚标准橡胶”分级标准，这个分级标准后来得到“国际标准化协会”的同意，作为国际标准的基础。因此，目前国际上对天然橡胶所采用的分级方法是：对于旧的品种（如烟片、绉片等）是按外观分级法，对于新的品种（如颗粒胶等）则按“马来西亚标准橡胶”的分级法。我国则一向是采用自订的分级方法进行分级，即按外观、化学成分和物理机械性能等三个方面的指标来进行分级。

天然橡胶的主要品种和性能、级别如下所述。

#### 1. 烟胶片或称棱烟片（RSS）

烟胶片是由天然胶乳经酸凝固、压片，然后熏烟干燥而制成。由于烟的成分含有一些有机酸和酚类等物质，它对橡胶有防腐和防老化的作用。因此所制成的烟片物理机械性能较好，保存期较长，是天然橡胶中最好的品种。

在国际上将烟胶片按外观质量分级法共分为6个等级，即RSSIX号、RSS1号、RSS2号、RSS3号、RSS4号、RSS5号，其质量按顺序逐次降低。

我国按外观质量，化学成分、物理机械性能将烟胶片分为1\*、2\*、3\*、4\*、5\*五个等级。其质量也按顺序逐次降低。

#### 2. 绉胶片

绉胶片的制法已在上面述及，由于在制造时所用的原料不同，可得到白绉片、褐绉片

和毛绉片等三个品种。

(1) 白绉片 白绉片为绉胶片中质量最优者，它是由胶乳制造的。制造白绉片时，先将胶乳进行第一次凝固，除去乳黄部分然后加入亚硫酸钠漂白，再进行第二次凝固而得，所得之胶片还需经压片机反复压片和水洗，充分洗净后再经干燥而得到颜色洁白的胶片。有特一级薄白绉胶片和一级薄白绉胶片等级。

浅色绉片胶片分为厚、薄两个品种，每种又分为1X\*、1\*、2\*、3\*等四个等级。

白绉片的特点是：颜色洁白，含杂质少，但其物理机械性能比烟胶片稍差。适用于制造颜色鲜艳和浅色的制品。

(2) 褐绉片 褐绉片为质量次于白绉片，是在制造白绉片时第一次凝固出来的胶片和胶乳凝块、白绉片的碎屑等制成，呈黄褐色，含杂质较多，质量较差。

褐绉片亦分为厚、薄两个品种，每种共分为三个等级。

(3) 厚毡胶片 为质量最差的绉胶片。它是由胶园中的胶乳凝块、留在树皮上的橡胶凝屑、制造烟片及绉片时的下脚料。以及小胶园中的零碎凝块等制成。这种橡胶含杂质多，质量较差而且不稳定，一般只作下等生胶使用。

### 3. 颗粒胶或标准马来西亚橡胶 (SMR)

颗粒胶是天然橡胶的一个新品种，它是由马来西亚首先生产的，所以被命名为“标准马来西亚橡胶”，并以SMR作为代号。

颗粒胶的制造方法已如上述，由于制造颗粒胶时整个生产流程是连续化的，这不仅给生产操作上带来方便，而且有利于控制质量，因此所得的生胶含杂质较少，性能与烟片基本相同。

颗粒胶是按“标准马来西亚橡胶”的分级方法来定级的。按橡胶中杂质含量和塑性保持率等与制品工艺性能有关的主要指标划分等级。如用烟胶片、风干胶片或未熏烟片为原料制成5号标准橡胶；用胶乳胶与田间凝块按一定比例掺合制成通用级(GP)标准橡胶；用田间凝块制成10号、20号和50号标准橡胶。每个级别的规格如表1-1所示。

在表1-1中的PRI值为可塑度保持率。它是表示生胶的抗氧化性能和耐高温操作性能的一项指标，所以又称为抗氧指数。PRI值大的生胶，它表现出有较好的抗氧化性能，但在塑炼时可塑度增加得慢，而PRI值小的生胶则氧化倾向大，塑炼时可塑度增加的快。

### 4. 风干胶片

它是用胶乳作原料，经加入化学催干剂（主要为二氯化锡，它能使蛋白质沉淀，使胶片形成疏松、有利于干燥），然后用酸凝固，再经压片、风干等工序所制成。风干胶片颜色较浅、质量较好，适于制造轮胎等制品，也适于制造浅色制品。

### 5. 恒粘 (CV) 和低粘 (LV) 橡胶

恒粘橡胶是一种粘度恒定的生胶，它是颗粒胶的一个新品种。它的制法与颗粒基本相同，但在其中加入了少量的盐酸羟胺。盐酸羟胺能使生胶在贮存过程中保持粘度恒定。恒粘橡胶是以CV50等标号来表示，其中的数字表示该生胶的门尼粘度值。

低粘橡胶也是颗粒胶中的一个新品种，其制法是在恒粘橡胶制造中加入少量（约4%）的环烷油，使生胶的门尼粘度降低到 $50 \pm 5$ 的范围。低粘橡胶是以LV50等标号来

表1-1 标准马来西亚橡胶的品种规格

项 目 <sup>①</sup>	SMR 5	SMR GP	SMR 10	SMR 20	SMR 50
	生胶片	混 合 物	田 间 凝 胶		
	—	粘度恒定	—		
最高杂质含量(44 $\mu$ m筛孔),%	0.05	0.10	0.10	0.20	0.50
最高灰分含量, %	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
最高氮含量, %	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
最高挥发物含量, %	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
华莱士可塑性初值P <sub>6</sub> ≥	30	—	30	30	30
PRI(最低), %	60	50	50	40	30
颜色限制 Lovibon D表最高值	—	—	—	—	—
门尼粘度(ML <sub>1,4</sub> 100°C)	—	— <sup>②</sup>	—	—	—
硫 化	—	硫化特性 <sup>④</sup>	—	—	—
颜色区别标志 <sup>③</sup>	淡青	蓝	褐	红	黄
塑料包装带颜色	透明	透明	透明	透明	透明
塑料带颜色	白	白	白	白	白

①所有项目均按国际标准化协会(ISO)试验方法进行测定。

②对生产者的粘度限制严格规定在58~72范围之内。

③印于胶色标记带上的颜色。

④提供硫化特性曲线。

表示, 其中的数字也是表示生胶的门尼粘度值。

恒粘橡胶和低粘橡胶, 因其粘度都较低, 通常都不需进行塑炼, 也不需进行烘胶工序。但由于它是经过一定的改性处理, 故其物理机械性能略比颗粒胶低。

#### 6. 轮胎橡胶 (TR)

轮胎橡胶是由胶乳、胶片、胶团凝块等各占30%的比例和10份油(通常为环烷油或芳烃油)混合制成。这种橡胶具有较低的门尼粘度值, 不需经塑炼加工, 易于与炭黑混合, 而且具有较好的物理机械性能(如拉伸强度、弹性及动态性能等)。最适合于制造轮胎, 并因此而得名。

#### 7. 充油天然橡胶 (OENR)

在天然橡胶中掺入一定量的石油系操作油, 即制成充油天然橡胶。制造这种橡胶时通常采用的加油方法有两种: 一种是将油乳化后加入胶乳中然后凝固, 制成颗粒胶; 另一种是将油注入颗粒胶中, 然后在炼胶机上混炼至均匀。充油量一般在25~40%之间。

充油橡胶的特点是工艺性能好, 而且具有很好的抗湿滑性能, 耐刺伤和抗撕裂性能等。适于制造轮胎。

#### 8. 易操作橡胶 (SP) 和接枝橡胶 (MG)

易操作橡胶是由部分硫化胶乳和新鲜胶乳混合制成。其特点是: 容易进行压延压出加压, 半成品的收缩性小, 表面光滑, 且不易变形, 特别适于制造各种压出制品。但使

用时必须注意的是，这种橡胶在加工时其粘度会随着填料用量的增加而显著上升，此时压出速度则随之降低。因此在使用这种生胶时不宜配入大量的填料。

接枝橡胶则是由天然胶与甲基丙烯酸甲酯经接枝共聚而成。它是一种改性的天然橡胶。通常有MG49和MG30两种商品牌号（其中的数字是表示接枝率）。接枝橡胶的特点是：硬度高、动态性能好、粘着性好等。通常适用于制造工业制品及胶粘剂。

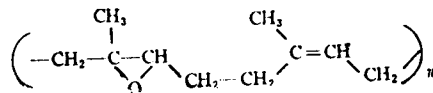
#### 9. 胶清橡胶（SR）

胶清橡胶是天然橡胶中的一个老品种，它是由离心法浓缩胶乳时分离出来的胶清制成。这种生胶蛋白质含量特别高（一般在8~20%左右）。其硫化速度快，硫化胶的硬度大，物理机械性能不好，但它的价格便宜。可与天然橡胶和合成橡胶掺合使用。

#### 10. 环氧化天然橡胶（ENR）

用过氧化有机酸或过氧化氢处理橡胶溶液或胶乳制成。其分子结构式如下：

环氧化天然橡胶玻璃化温度-20℃，胶料有良好的抓着力和防滑性，可作胎面胶使用。当环氧化程度达75%时，气密性好，耐油性好，但压缩变形随环氧化程度增高而升高。



#### 11. 热塑性天然橡胶

热塑性天然橡胶分共混型和接枝型两种。共混型是将天然橡胶和热塑性树脂（如等规聚丙烯）并用采用机械混炼方法制成。

接枝型是由天然橡胶和热塑性树脂（如聚苯乙烯）化学接枝的共聚物。

热塑性天然橡胶适宜制造工业制品。

### 四、天然橡胶的化学成分及其对性能的影响

天然橡胶的主要成分为橡胶烃，此外还含有少量的其他物质如蛋白质、脂肪酸等（这些物质统称为非橡胶成分），橡胶烃和非橡胶成分的含量随各种天然橡胶的品种不同而不同。例如烟片和绉胶片的各种化学成分的含量如下：

组 成	烟 胶 片	绉 胶 片
橡 胶 烃	93.30	93.50
蛋 白 质	2.82	2.82
丙酮抽出物	2.89	2.88
水 分	0.61	0.42
水 溶 物	<1	<1
灰 分	0.39	0.30

天然橡胶中的各种化学成分及其对橡胶性能的影响如下：

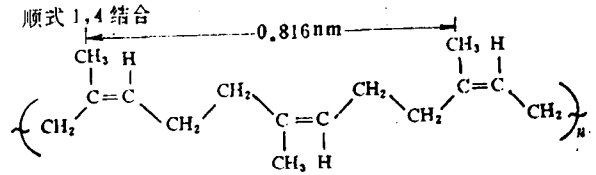
#### 1. 橡胶烃

橡胶烃是天然橡胶的主要成分，其含量一般为91~94%，橡胶烃含量少的生胶，其杂质含量较多，质量较差。

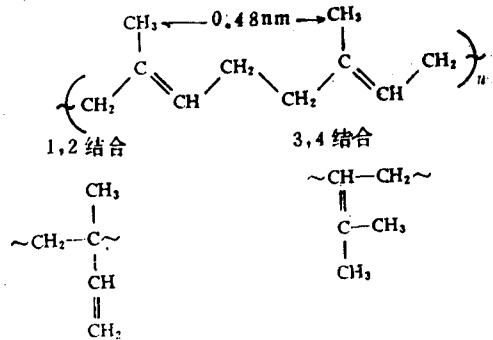
天然橡胶中的橡胶烃是由异戊二烯基所组成，分子式为  $(C_5H_8)_n$ ， $n$  约为 1500~10000，其物质的相对分子质量一般为 70 万。橡胶烃相对分子质量的大小，对橡胶的性能有着重要的影响，相对分子质量小的其可塑性较大，物理机械性能较差；相对分子质量大的其物理机械性能较好。试验表明，天然橡胶中的每个橡胶烃分子其相对分子质量并不相等，有大有小，大小含量呈一定的分布。天然橡胶的相对分子质量分布范围较宽，这是造成它既有良好的物理机械性能，又有良好加工性能的原因。

异戊二烯基按其结合的方式，可生成顺式 1,4 结合；反式 1,4 结合；1,2 结合；3,4 结合等不同结构的聚合体，如右图。

一般天然橡胶（三叶橡胶）的橡胶烃是由含 98% 以上的顺式 1,4 聚异戊二烯所组成（其中含不到 2% 的 3,4 结合体）。这种聚合体其空间结构视同周长为  $0.816\text{ nm}$ ，分子链柔性大，具有较好的弹性和其他物理机械性能。



反式 1,4 结合



如杜仲胶、巴拉胶、古塔波胶等一类天然橡胶，其橡胶烃则是由反式 1,4 聚异戊二烯所组成，这种聚合体其空间结构视同周长小（为  $0.48\text{ nm}$ ），分子链柔性小，弹性较差，在室温下呈皮革状。

## 2. 蛋白质

蛋白质是存在于胶乳中的橡胶粒子的表面上，它能起着稳定橡胶粒子分散于水介质中的作用。但当胶乳凝固后，它便与橡胶粒子凝聚在一起，而成为天然橡胶的成分之一。在天然橡胶中，蛋白质的含量一般在 3% 以下（但胶清胶可达 8~20%），含蛋白质多的胶料其吸水性大，绝缘性差。而且由于蛋白质在加热时会分解成氨基酸，它会加速橡胶的硫化，以及容易使制品产生气孔。含蛋白质多的胶料其硫化胶的硬度较大，生热性大。

## 3. 丙酮抽出物

这类组分主要是某些高级脂肪酸、水溶性脂肪酸、甾醇类物质。它们能被丙酮抽提出来，故此得名。这类物质能对橡胶起增塑作用，以及活化硫化和抗老化的作用。因此含丙酮抽出物多的生胶，其可塑性较大，硫化速度较快，但不易老化。

## 4. 水分

天然橡胶经干燥后，一般都含有 1% 以下的水分，若含水分过多，则容易引起生胶发霉，硫化时容易起泡，绝缘性降低。

## 5. 水溶物

天然橡胶中的水溶物主要是一些糖类和一些水溶性的盐类。这些组分含量大时，胶料的吸水性大，绝缘性差。



## 6. 灰分

天然橡胶中的灰分主要为一些无机物质，其中包括有钾、镁、钙、钠等氧化物，碳酸盐和磷酸盐等物质以及含Cu、Fe、Mn等微量元素。其中的Cu、Fe、Mn等微量元素能促进橡胶的老化，所以其含量应严格控制。通常含Cu量应控制在2ppm以下，含Mn量应控制在10ppm以下。

## 五、天然橡胶的特性和用途

天然橡胶的主要特性如下：

(1) 为不饱和性的橡胶，其化学性质活泼，能进行加成反应和环化反应，及与硫磺反应（硫化）和与氧反应（氧化）。其硫化反应速度较快，但也易氧化。

(2) 为非极性橡胶，易与烃类油及溶剂作用，不耐油。

(3) 天然橡胶在室温时呈无定形态，具有高弹性。当在低温下或伸长时能出现结晶，属结晶性橡胶，具有自补强作用，在-70℃低温时，则呈现为玻璃态。

(4) 具有良好的综合性能，如：拉伸强度较高，弹性大，伸长率高，耐磨性和耐疲劳性好，生热低等，而且其加工性好。

(5) 具有良好的耐气透性和电绝缘性

天然橡胶广泛用于制造各类轮胎（特别适用于制造载重量大的大型轮胎和卡车胎）、胶管、胶带、胶鞋、雨衣、工业制品及医疗卫生制品等。

## 第二节 合成橡胶

合成橡胶是指由各种单体经聚合反应或缩合反应而制成的高弹性聚合物。

### 一、合成橡胶的命名和分类

合成橡胶的品种众多，但目前对合成橡胶品种的命名和分类却仍然没有统一，现在大多是趋向于按原料单体组成来命名。例如，由丁二烯聚合的叫聚丁二烯橡胶。由丁二烯和苯乙烯共聚的则叫丁苯橡胶，……等。对于合成橡胶的分类，目前则趋于按其性能和用途来划分为通用合成橡胶和特种合成橡胶两大类。凡是性能与天然橡胶相近，加工性能较好，能广泛用于轮胎和其他一般橡胶制品的，称为通用合成橡胶，属于这类的有：聚丁二烯橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶。凡是具有特种性能，专供制造耐热、耐寒、耐油、耐化学腐蚀、耐溶剂、耐辐射等特种橡胶制品使用的，叫特种合成橡胶，属于这类的有：丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯磺化聚乙烯、氯乙醇橡胶等。

### 二、通用合成橡胶

#### 1. 聚丁二烯橡胶（BR）

##### （1）制法和分子结构

溶聚丁二烯橡胶是丁二烯单体在有机溶剂中，在催化剂作用下聚合而成。乳聚丁二烯橡胶是丁二烯单体在水介质中，由乳化剂分散或呈悬浮液状聚合所得的产物。