



橡胶材料及工艺学

Rubber Materials and Processing

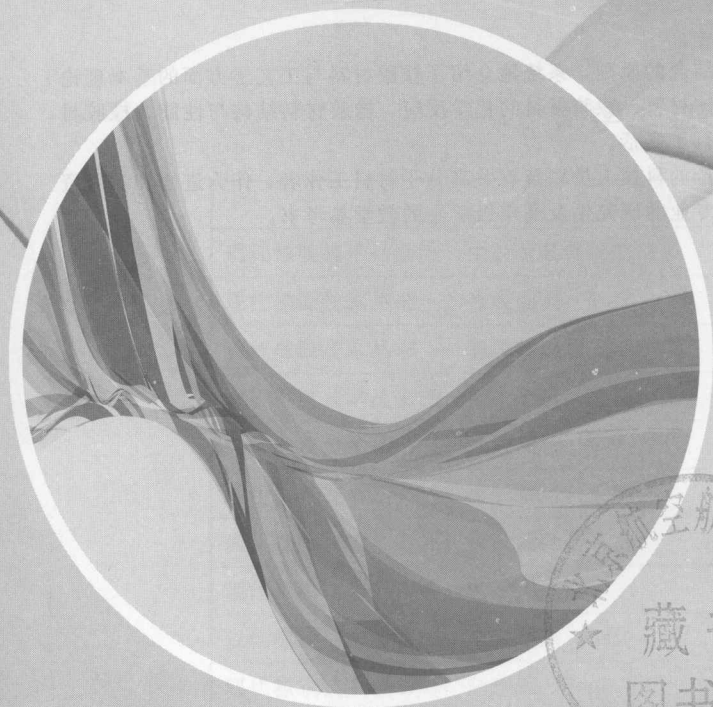
傅 政 编著



化学工业出版社

014005245

TQ330
07



橡胶材料及工艺学

Rubber Materials and Processing

◆ 傅 政 编著



化学工业出版社

· 北京 ·



北航

C1692229

TQ330
07

014002542

该书本着系统性、理论性和实践性相结合的原则，系统地介绍了橡胶材料与工艺学方面的基本理论和技术。全书共分5章，详细地对橡胶本体材料、橡胶材料的化学反应、橡胶材料结构与性能、橡胶材料设计基础、橡胶材料加工过程与技术进行了概括。

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。

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶材料及工艺学/傅政编著. —北京: 化学工业出版社,
2013.9
ISBN 978-7-122-18119-0

I. ①橡… II. ①傅… III. ①橡胶加工-原料②橡胶加工-
工艺学 IV. ①TQ330

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 177493 号

责任编辑: 赵卫娟
责任校对: 边涛

文字编辑: 冯国庆
装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印刷: 北京云浩印刷有限责任公司
装订: 三河市前程装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 18½ 字数 490 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

进入 21 世纪后,我国经济逐渐全面融入全球化市场竞争之中,激发我国橡胶工业迅速发展,呈现出橡胶工业大国的强劲势头。但是,在产品与质量、技术与装备、信息化制造与管理等方面尚未达到国际先进水平,仍需依靠科技进步和技术创新从根本上提升我国橡胶工业的竞争实力。

橡胶材料与橡胶工业有内在的渊源关系,生产实践中的难题、市场竞争中的关键技术和技术创新都蕴藏着深刻的学术问题,从而促进了橡胶材料科学与技术的提高和升华,并成为橡胶产业发展新材料、新技术和新产品中的理论基础及技术支持。现代橡胶材料科学与技术已经发展为多种学科和多种技术相互渗透及交叉的综合性学科,因此从事橡胶材料与加工工艺方面的教育、科研、工程技术和管理人员必须不断扩大自己的知识面及理论水平,尽量涉猎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,编者在 10 年前编撰了《橡胶材料性能与设计应用》一书,受到业内人士的关注与支持,对书中内容提出不少宝贵意见,编者在此基础上收集了近年来相关专著及文献资料,重新编撰了此书。本书力图突出系统性、理论性和实践性相结合的特点,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。

本书的内容分为两部分。第 1 部分(第 1~3 章)主要从微观结构和细观结构研究橡胶材料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物理机械性能。其中第 1 章讲述了天然橡胶和合成橡胶的分子链结构特点、分类及应用性能;第 2 章讨论了橡胶材料的化学反应特性,重点讲述化学改性反应、交联反应与老化现象;第 3 章较为翔实地阐述了橡胶材料的微、细观结构层次与性能之间的内在关系及规律。材料性能是结构特征的宏观反应,特别侧重于和实际应用较密切的主要性能,包括相容性、热转变、高弹性、破坏与强度、加工流变性、传热与传质等方面内容。第 1 部分内容揭示了材料结构与性能间关系的内涵和外延,是橡胶材料设计的理论基础。第 2 部分(第 4~5 章)阐述橡胶材料设计原理及其加工过程与技术,体现材料工程的有效性和经济性原则。其中第 4 章研讨了如何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,包括多种橡胶和配合剂的特性与选择,某些高性能和功能性材料的设计原理及原则;第 5 章是橡胶材料加工过程与技术,许多性能优异的材料往往由于加工工艺与技术问题而影响其性能不能充分发挥,因此从材料加工过程的动态化学与物理变化及影响因素角度,探讨了基本加工过程单元的加工原理、设备特征与工艺条件的制订等相关问题,诸如塑炼、混炼、压延、挤出、骨架材料的黏合及硫化等,同时阐述了材料加工过程的控制和质量管理的概念以及生产信息集成化和全面质量管理方面的进展。

编者的初衷是为读者提供一本较为系统、完整的基础性读物,由于水平所限,本书尚有不妥之处,恳请读者予以批评和指正。

本书在编写过程中得到了青岛科技大学高性能聚合物研究院同事们的倾力协助和化学工业出版社的关心与支持,在此表示衷心感谢。

编著者
2013 年 7 月

化学工业出版社橡胶类图书

书 名	定 价	出 版 日 期
现代橡胶技术丛书——生胶及其共混物	68.0	2013-06
现代橡胶技术丛书——橡胶助剂	78.0	2012-10
现代橡胶技术丛书——橡胶补强填充剂	48.0	2013-06
现代橡胶技术丛书——橡胶分析与检验	58.0	2012-08
现代橡胶技术丛书——橡胶硫化	48.0	2013-04
现代橡胶技术丛书——橡胶塑炼与混炼	39.0	2012-06
现代橡胶技术丛书——橡胶压延与挤出	48.0	2013-04
现代橡胶技术丛书——轮胎	48.0	2013-05
现代橡胶技术丛书——橡胶制品与杂品	58.0	2012-08
现代橡胶技术丛书——功能橡胶制品	48.0	2013-06
橡胶工业手册(第三版);试验与检验	298.0	2012-03
橡胶工业手册(第三版)——橡胶制品(上册)	298.0	2012-09
橡胶工业手册(第三版)——橡胶制品(下册)	298.0	2012-09
橡胶材料简明读本	38.0	2013-07
橡胶材料的选用	49.0	2010-09
橡胶技术问答——原料·工艺·配方篇	28.0	2010-07
橡胶技术问答——制品篇	38.0	2010-08
橡胶密封制品	45.0	2009-10
橡胶黏合应用技术	58.0	2012-10
橡胶品种与选用	65.0	2012-01
橡胶试验方法	120.0	2012-01
橡胶知识读本	36.0	2012-07
橡胶制品实用配方大全(第二版)	220.0	2004-02
橡胶加工简明读本	39.0	2013-08

目 录

绪论	1
0.1 橡胶材料与橡胶工业	1
0.2 橡胶科学技术与工业展望	2
第1章 橡胶本体材料	4
1.1 引言	4
1.2 天然橡胶	5
1.3 丁苯橡胶	9
1.4 顺丁橡胶	11
1.5 异戊橡胶	13
1.6 丁基橡胶	15
1.7 乙丙橡胶	17
1.8 氯丁橡胶	18
1.9 丁腈橡胶	20
1.10 氟橡胶	22
1.11 其他烯烃类橡胶	26
1.11.1 氯磺化聚乙烯	26
1.11.2 氯化聚乙烯	27
1.11.3 丙烯酸酯橡胶	27
1.12 硅橡胶	28
1.13 聚硫橡胶	29
1.14 聚醚类橡胶	30
1.15 热塑性橡胶	30
1.15.1 嵌段型热塑性橡胶	31
1.15.2 接枝型热塑性橡胶	32
1.15.3 共混型热塑性橡胶	32
1.16 液体橡胶	34
1.16.1 低聚物类液体橡胶	34
1.16.2 乳胶	37
参考文献	39
第2章 橡胶材料的化学反应	40
2.1 引言	40
2.2 化学改性反应	40
2.2.1 分子链基团反应	40
2.2.2 接枝共聚反应	42
2.2.3 嵌段共聚反应	42
2.2.4 力化学反应	43
2.3 交联反应	43

2.3.1	硫黄及同系物的交联反应	44
2.3.2	树脂的交联反应	49
2.3.3	有机过氧化物和辐射交联反应	50
2.3.4	金属氧化物的交联反应	53
2.3.5	交联结构与表征	54
2.4	老化反应与防护	57
2.4.1	氧老化反应	57
2.4.2	臭氧老化	63
2.4.3	物理因素引起的老化	64
2.4.4	老化反应的防护	66
	参考文献	71
第3章	橡胶材料结构与性能	72
3.1	引言	72
3.2	材料的微观结构	72
3.2.1	分子链的构造	72
3.2.2	分子链的构型	76
3.2.3	分子链的构象	77
3.3	材料的细观结构	81
3.3.1	聚集态结构	82
3.3.2	多相体系结构	86
3.4	相容性	89
3.4.1	相容性的热力学判定	89
3.4.2	高分子物质-溶剂的相容性	91
3.4.3	高分子物质-高分子物质的相容性	92
3.5	热转变	94
3.5.1	分子链热运动特点	94
3.5.2	热转变行为	95
3.5.3	玻璃化转变	97
3.6	高弹性与黏弹行为	97
3.6.1	高弹性的热力学解析	98
3.6.2	橡胶弹性状态方程	100
3.6.3	黏弹行为	104
3.7	破坏现象和机械强度	109
3.7.1	破坏现象	109
3.7.2	疲劳	111
3.7.3	黏合强度	114
3.8	加工流变性	119
3.8.1	熔体流动特征——非牛顿型流动	120
3.8.2	影响熔体流动性的因素	121
3.8.3	弹性效应与不稳定流动	125
3.9	传热与传质	129
3.9.1	热传导与热膨胀	129
3.9.2	低分子物的渗透与扩散	131

参考文献	135
第4章 橡胶材料设计基础	137
4.1 引言	137
4.2 本体材料的选择	137
4.2.1 橡胶的选择	138
4.2.2 橡胶的并用	138
4.3 交联体系	143
4.3.1 硫黄系硫化体系	143
4.3.2 非硫黄系交联体系	151
4.3.3 交联体系的进展	157
4.4 老化防护体系	158
4.4.1 防老剂的种类与特性	159
4.4.2 防老剂的选用	164
4.4.3 防老剂的进展	166
4.5 补强填充体系	167
4.5.1 补强与填充的概念	167
4.5.2 炭黑	168
4.5.3 白炭黑	175
4.5.4 无机填料及表面改性	181
4.5.5 短纤维的补强作用	185
4.5.6 补强填充剂的进展	187
4.6 增塑和加工助剂体系	189
4.6.1 增塑(软化)体系	190
4.6.2 加工助剂体系	194
4.7 其他助剂体系	195
4.7.1 发泡剂	195
4.7.2 阻燃剂	197
4.8 材料设计程序与方法	198
4.8.1 材料配方的表示形式	198
4.8.2 材料设计程序与实验研究	200
4.8.3 材料设计方法概述	201
4.9 高性能材料设计简论	202
4.9.1 低滚动阻力与抗湿滑材料	202
4.9.2 耐高低温和导热材料	207
4.9.3 耐介质材料	210
4.9.4 低透气性和耐真空材料	216
4.10 功能性材料设计简论	218
4.10.1 阻燃材料	218
4.10.2 导电材料	220
4.10.3 声学材料	222
4.10.4 生物材料	224
参考文献	226

第5章 橡胶材料加工过程与技术	228
5.1 引言	228
5.2 塑炼	228
5.2.1 塑炼机理	229
5.2.2 塑炼工艺与设备	231
5.3 混炼	236
5.3.1 开放式炼胶机混炼	237
5.3.2 密闭式炼胶机混炼	240
5.3.3 连续混炼机混炼	245
5.3.4 各种橡胶的混炼特性	247
5.3.5 混炼胶的质量检测	248
5.4 压延和挤出	249
5.4.1 压延	249
5.4.2 挤出	255
5.5 胶料与骨架材料的黏合	263
5.5.1 胶料与纤维(织物)的黏合	263
5.5.2 胶料与金属的黏合	268
5.6 硫化	273
5.6.1 硫化历程和正硫化	273
5.6.2 硫化工艺条件及确定方法	275
5.6.3 硫化介质和热传导的检测	278
5.7 硫化方法与设备	279
参考文献	284

绪 论

0.1 橡胶材料与橡胶工业

橡胶材料的利用价值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。关于人类文明与橡胶的最早文献记载，是16世纪西班牙征服者描述了中南美洲印第安人对天然橡胶的应用，例如，他们从橡胶树上收集树汁涂到脚上，干燥后形成一双靴子；或者将树汁刷在帽子上，使其不透水等。更令人惊骇的是2010年美国国家地理杂志报道了麻省理工学院研究人员最新研究成果。中南美洲早在古玛雅文明时期（公元前1800~公元1524年），人类就掌握了从橡胶树中获取的树汁与从牵牛花藤蔓得到的汁液混合，制造出固态化的高弹性橡胶。牵牛花的藤蔓中含有一种化学成分，使橡胶固化交联，表明玛雅古代文明比1839年C. Goodyear偶然发明的“硫化橡胶”至少早了1000多年。麻省理工学院的研究人员按照不同的比例将两种不同树汁混合制造出传说中的古代中美洲“足球”，如图0-1所示。据玛雅文史资料记载，玛雅人笃信宗教，当时的“足球”游戏具有宗教色彩，主要目的是祈福辟邪，“足球”游戏最终以人祭的形式结束，按照宗教礼仪将输的一方斩首。这项研究成果并非美妙神奇的故事，说明橡胶与人类社会的物质文明密切相关，而且在远古时期就出现“橡胶工业”的先驱。



图0-1 古玛雅文明时期的橡胶“足球”

天然橡胶是从橡胶树上采集的树胶。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处于不可替代的位置。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，因此德国、英国、俄罗斯等国家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，德国人于1917年采取乙炔路线，由丙酮先合成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及特种橡胶。1954年，Zigeler-Natta 烯烃、双烯烃配位聚合催化剂的发现，使世界合成橡胶发展到一个新的时期，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的新胶种。从1962年起，合成橡胶的产量超过了天然橡胶的产量。

自从哥伦布及其探险队把天然橡胶从南美洲带到东半球以后，橡胶材料的研究引起人们的兴趣。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. Goodyear (1839年)发明硫化技术，T. Hancock (1862年)发明了双辊炼胶机和塑炼，为橡胶材料科学和工业奠定了基础。橡胶工业的真正兴起，应该从1888年J. Danlop发明了充气轮胎和1904年S. L. Mole发现炭黑的补强作用开始，随着汽车工业的发展而快速发展，至今已经渡过了100多年的光辉历程。目前，橡胶材料的优异性能使其在许多领域得到广泛应用，据估计，世界橡胶制品的品种规模的总数有10万多种，这在其他产业是极为罕见的。随着现代航天航空、电子和汽车工业的发展，对橡胶材料性能的要求更加苛刻，高性能橡胶材料和功能橡胶材料的研究开发速度大大加快，成为橡胶工业发展的新的经济增长点。

我国橡胶工业始于1915年广东兄弟树胶公司的创立，已有近百年的历史。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到如今举世瞩目。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，在品种质量、生产效率、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。例如，我国轮胎产量自2005年起居世界第一位，但是在原材料、工艺技术、废旧轮胎循环利用、民族品牌美誉度、轮胎装备制造水平等方面仍存在很多问题。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。

0.2 橡胶科学技术与工业展望

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性学科，它的发展又直接促进了橡胶工业的发展，两者紧密相关，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。通过这四个相互联系的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、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化学反应规律；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机械性能的关系等内容。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。

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。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,确保橡胶制品质量的目的。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。

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及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),即计算机集成制造系统。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,服务环境好,实现产品制造的全面优化。

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涉及重要的学术问题。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个环节不可分割地交织在一起,它们之间的界线正变得越来越模糊。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。加强企业与高等院校和科研院所之间的技术合作,建立技术研发中心,或建立科技创新战略联盟,通过产、学、研相结合形成科技创新平台,推进科技成果转化,培育科技创新团队,使产、学、研各方面在科技创新过程中相互促进,共同提高,形成吸引人才、培养人才、成就人才、共赢发展的长效产、学、研机制。我国橡胶工业只有通过产、学、研相结合,强化科技资源开放共享,建立基础研究、应用研究、技术开发和成果转化协调发展的创新机制,才能在产品质量、技术与装备、信息化制造与管理等方面提高企业自主创新能力,才能实现我国由橡胶工业大国迈向橡胶工业强国的发展目标。

第 1 章 橡胶本体材料

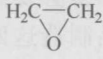
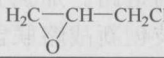
1.1 引言

橡胶材料包括橡胶本体材料和以本体材料为基体的复合材料，本体材料即天然橡胶和合成橡胶，泛称橡胶。天然橡胶基于其上佳的综合性能，迄今在橡胶工业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%。

橡胶作为战略物资，经过两次世界大战的影响和刺激，在科学技术和工业上得到了快速发展，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。我国合成橡胶工业始于 1958 年，经过了 50 多年的发展，产量和质量逐年提高，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。

天然橡胶和合成橡胶是低分子单体通过生物合成及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也很多，合成橡胶的主要单体见表 1-1。

表 1-1 合成橡胶的主要单体

名 称	分 子 式	名 称	分 子 式
乙烯	$H_2C=CH_2$	氯丁二烯	$H_2C=C(Cl)-CH=CH_2$
丙烯	$H_2C=CH-CH_3$	二元胺	$H_2N-R-NH_2$
异丁烯	$H_2C=C(CH_3)_2$	二元酸	$HOOC-R-COOH$
苯乙烯	$H_2C=CH(C_6H_5)$	二元醇	$HO-R-OH$
丙烯腈	$H_2C=CHCN$	二氯二烷基硅	$H_3CSi(Cl)_2CH_3$
甲基丙烯酸甲酯	$H_2C=C(CH_3)COOCH_3$	环氧丙烷	
丙烯酸酯	$H_2C=CHCOOR$	环氧乙烷	
四氟乙烯	$F_2C=CF_2$	二异氰酸酯	$OCN-R-NCO$
三氟氯乙烯	$F_2C=CFCl$	环氧氯丙烷	
1,3-丁二烯	$H_2C=CH-CH=CH_2$		
异戊二烯	$H_2C=C(CH_3)-CH=CH_2$		

橡胶的合成反应可分为三种类型。第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连接而形成高聚物，其反应机理主要是连锁聚合反应，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，诸如硅橡胶、聚硫橡胶等特种橡胶均是通过缩聚反应制备的。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等是通过开环聚合制备的。合成反应的

条件及反应机理是极为复杂的问题，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，可以合成出不同结构和性能迥异的橡胶材料。

1.2 天然橡胶

天然橡胶是由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乳胶，如图 1-1 所示，然后经防腐（加入氨、甲醛、亚硫酸钠等）和凝固干燥等处理过程制备成固体橡胶。橡胶树一般可采集 25~30 年。

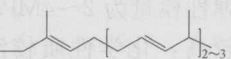
巴西橡胶树生长需要高温多雨的环境，一般年平均温度为 26~32℃，年平均降雨量在 2000mm 以上。因此其产地主要分布于南北纬 10° 以内的亚洲、非洲和拉丁美洲等地区，其中东南亚地区占世界种植面积 80% 以上。我国主要集中在海南岛、雷州半岛和云南的西双版纳地区，为世界种植面积的 6%。

能产出天然橡胶的植物种类很多，有乔木、灌木、藤本科以及草本科（如银菊、橡胶草）等植物。由于产量、质量及经济效益的原因，目前仍然以巴西橡胶树为主。

(1) 分子链结构特征 天然橡胶是在橡胶树体内生物合成的聚异戊二烯。虽然早在 1826 年 Faraday 首先测定天然橡胶分子的化学式为 C_5H_8 ，但其分子结构和含量的研究直到红外光谱和高分辨率核磁共振仪的出现才得以证实，即天然橡胶分子结构是顺式-1,4-聚异戊二烯（图 1-2），其含量高达 99%。

生物合成的顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶不同于化学合成的顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶，其生物合成过程十分复杂，从 20 世纪中期通过采用液体培养、组织培养、示踪原子及其他先进的实验和测试手段，使橡胶生物合成实验才有所进展。1960 年生物化学研究表明橡胶形成过程的链增长是由糖类的代谢物在酶的参与作用下生成的异戊烯基二磷酸酯（isopentenyl diphosphate, IDP），然后 IDP 发生异构化作用产生二甲基丙基二磷酸酯（dimethylallyl diphosphate, DMADP），由此在酶的催化下，逐步形成橡胶分子链。

1980 年利用 ^{13}C -NMR 和 1H -NMR 研究天然聚异戊二烯结构，发现橡胶分子链的两个末端基，一端是由 IDP 或 DMADP 产生反式加成，仅 2~3 个反式异戊二烯链节键接在二甲基烯丙基上，并进一步反应生成带有氨基（protein）的二甲基烯丙基衍生物结构，即

protein—; 另一端是磷酸酯类结构（OPR）。

如图 1-3 所示是天然橡胶生物合成的历程示意。可以看出生物合成橡胶分子的精确性是十分奇妙的，组成极为统一规整。目前对其生物合成的途径和机理仍在进一步探讨之中。

天然橡胶的分子量及分布与树种品系有关，呈明显的多分散性。无性系胶树（是指由单株无性繁殖得到的橡胶树）的数均分子量 \bar{M}_n 范围为 $2.55 \times 10^5 \sim 27.09 \times 10^5$ ，重均分子量 \bar{M}_w 的范围为 $3.4 \times 10^6 \sim 10.17 \times 10^6$ ，分子量分布指数 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) 为 3.63~10.94。

天然橡胶的分子量分布一般呈双峰分布规律，如图 1-4 所示。图中 I 型曲线是清晰的双峰分布，两峰高度相差不大；II 型曲线也呈双峰分布，但在低分子量区域的峰较低；III 型曲

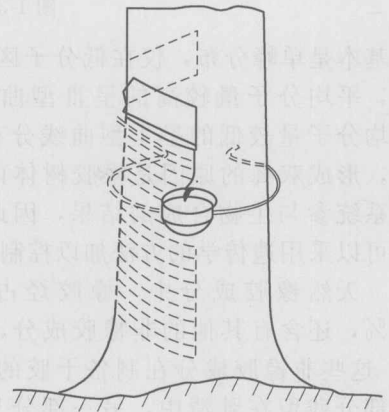


图 1-1 天然橡胶的采集

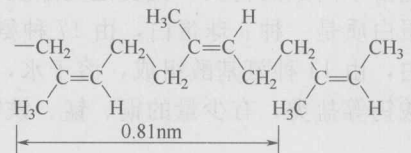


图 1-2 天然橡胶分子结构

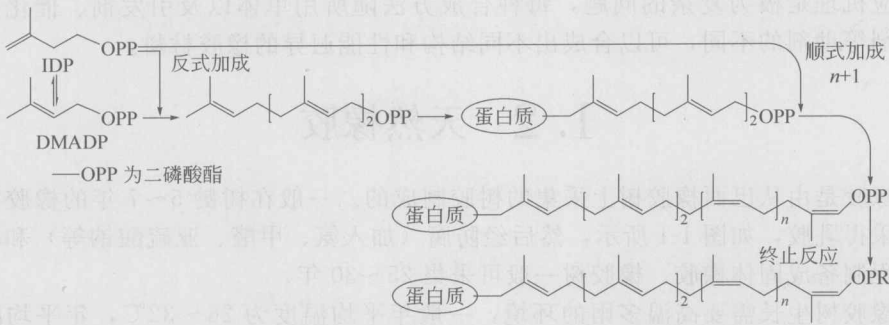


图 1-3 天然橡胶生物合成的历程示意

线基本是单峰分布，仅在低分子区域可呈现肩形的扁平峰。不同品系的无性胶树所产的橡胶，平均分子量较高的呈Ⅲ型曲线分布；平均分子量较低的呈Ⅰ型曲线分布。据报道，形成双峰的原因是橡胶树体内有两种酶系统参与生物合成的结果，因此这些差异可以采用遗传学的方法加以控制。

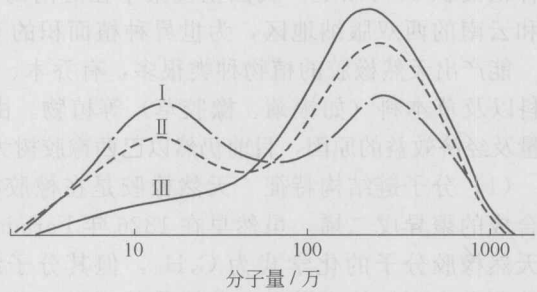


图 1-4 天然橡胶分子量分布曲线类型

天然橡胶成分中，橡胶烃占 92% ~ 95%，还含有其他的非橡胶成分，见表 1-2。这些非橡胶成分在制备干胶的过程中，一部分残留在乳清中，另一部分与橡胶烃一起凝固在干胶中。丙酮抽出物是橡胶中

能溶于丙酮的物质，主要是类酯及其分解物等，包括脂肪、蜡类、甾醇、甾醇酯和磷脂等。蛋白质是一种 α 球蛋白，由 17 种氨基酸组成，不溶于水，含硫和磷较低；另一种是橡胶蛋白，由 14 种氨基酸组成，溶于水，含硫量较高。灰分主要是无机盐类物质，如磷酸镁、磷酸钙等盐类，有少量的铜、锰、铁等金属化合物。

表 1-2 天然橡胶的成分

成分名称	含量/%	成分名称	含量/%
橡胶烃	92~95	灰分	0.2~0.5
丙酮抽出物	1.5~4.5	水分	0.3~1.0

(2) 主要性能 天然橡胶是生物合成的产物。由于化学组成、分子结构及分子量与分布等方面的特征，使其综合物理性能比合成橡胶优越，应用面更加广泛。比如，天然橡胶是一种结晶型高分子，在形变下易产生诱导结晶，具有很好的力学性能和加工性能。纯胶硫化胶的拉伸强度为 17~25MPa，炭黑补强的硫化胶可达 25~35MPa；具有良好的高弹性，弹性模量为 2~4MPa，回弹率可达 85% 以上，弹性伸长率可达 1000%；但天然橡胶的不饱和度较高，化学性质较活泼，耐老化性能较差。表 1-3 列出天然橡胶与几种合成橡胶的性能比较。

(3) 质量分级 从橡胶种植园收集的乳胶经过乳胶的保存→清除杂质→混合→加工凝固→洗涤→压片或造粒→干燥→检验和包装等工序制成各种片状和颗粒状的固体天然橡胶。可分为标准胶、烟胶片、绉胶片、风干胶片、浓缩胶和胶清橡胶等，最常用的是标准胶 (standard rubber) 和烟胶片 (ribbed smoked sheet, RSS)。由于产地不同，天然橡胶的种类和等级标准各国不同，名称各异。基本上有两种分级方法：一种是按外观质量分级，是烟胶片、绉胶片和风干胶片等片状胶的分级方法；另一种是按橡胶的理化性能项目和指标进行分

表 1-3 天然橡胶与几种合成橡胶的性能比较

项 目	天然橡胶	异戊橡胶		丁苯橡胶		聚丁二烯橡胶	三元乙丙橡胶
		高顺式	低顺式	乳聚	溶聚		
耐冷流性	优	优	良	良	良	中	中
胶料强度	优	中	差	中	差	中	差
胶料黏着性	优	优	优	差	中	良	差
包辊性	优	优	良	良	优	良	中
压出性	优	良	良	良	良	良	中至差
压延性	优	优	优	良	优	良	良
硫化速率	优	优	良	中	中	中	差
拉伸强度/MPa	约 32.0	约 30.0	约 28.0	约 30.0	约 30.0	约 20.0	约 20.0
撕裂强度	优	优	优	中	中	中	中
回弹性	优	优	优	良	良	优	中
永久压缩变形	良	良	良	良至优	良至优	良至优	良至优
耐磨性	良	良	良	良	良	优	良
生热性	优	优	优	差	中	优	良
耐崩花掉块性	良至优	良	中	中	中	差至中	中
耐刺扎性	良至优	良	中	中	中	中	中
耐热性(最高使用温度)	中(120℃)	中(120℃)	中(120℃)	中(130℃)	中(130℃)	中(130℃)	良(150~180℃)
耐屈挠龟裂性							
龟裂发生	差	差	差	良	良	良	良至优
龟裂增长	良	良	良	差	差	差	良至优
耐老化性							
热	中	中	中	良	良	良	优
氧	中	中	中	良	良	良	良
光	中	中	中	中	中	良	优
臭氧	差	差	差	差	差	差	良
耐寒性							
$T_g/℃$	-72	-72	-72	-52	-52	-79	-40~-60
脆化温度/℃	-50~-70	-50~-70	-50~-70	-30~-60	-30~-60	-70	良
耐油性							
脂肪烃	差	差	差	差	差	差	差
芳香烃	差	差	差	差	差	差	差

级，称为标准天然橡胶（简称标准胶）。凡使用国际标准规定的理化性能分级的橡胶都称为国际标准天然胶。

① 国际标准天然橡胶分级 国际标准 ISO 2000—2003 规定了五个等级的国际标准胶（见表 1-4）。生胶的各个质量（技术）等级是以其最高杂质含量的数字定名的，并用特定的色带标识。

表 1-4 国际标准天然橡胶的质量分级

性 能	原 料				
	胶乳及胶乳制胶片		胶园田生产的凝固胶		杯凝胶及其他凝胶
	等 级				
	5L 绿带	5 绿带	10 褐带	20 红带	50 黄带
杂质含量/%	≤ 0.05	0.05	0.10	0.20	0.50
塑性初值	≥ 30	30	30	30	30
塑性保持率/%	≥ 60	60	50	40	30
氮含量/%	≤ 0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
挥发分/%	≤ 0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
灰分/%	≤ 0.6	0.6	0.75	1.0	1.5

20世纪60年代发展起来的颗粒橡胶 (granular rubber) 使用按生胶理化性能分级, 达到了合理区别橡胶内在质量、优质优用的目的。

② 国产标准天然橡胶的分级 我国参照国际标准的理化数据制订了国家标准 GB/T 8081—2008, 国产标准胶 (SCR) 分为四个等级, 即一级 SCR5 号, 二级 SCR10 号, 三级 SCR20 号, 四级 SCR50 号。它们分别相当于国际标准中的 5 号、10 号、20 号和 50 号标准胶。国标中暂无 5L 浅色等级。

③ 国际烟胶片和绉胶片分级 烟胶片的分级标准只限于使凝固法制成的胶片, 经严格地干燥和熏烟。按外观质量从高到低分为六个等级; 即特一级烟胶片 (RSS 1X 号)、一级烟胶片 (RSS 1 号)、二级烟胶片 (RSS 2 号)、三级烟胶片 (RSS 3 号)、四级烟胶片 (RSS 4 号) 和五级烟胶片 (RSS 5 号)。

绉胶片包括以乳胶为原料制成的白绉胶片和浅色绉胶片, 以及低级的其他杂胶绉胶片。与烟胶片一样分为若干等级。白绉胶片分为特一级 (WC1X 号), 一级 (WC1 号); 浅色绉胶片分为特一级 (PC1X 号), 一级 (PC1 号), 二级 (PC2 号) 和三级 (PC3 号)。

风干胶片与烟胶片除在熏烟和热空气干燥不同外, 其他工序完全相同。

④ 国产烟胶片和绉胶片的分级 国家标准 GB 8090—2007 将烟胶片分为: 一级烟胶片、二级烟胶片、三级烟胶片、四级烟胶片、五级烟胶片和等外级烟胶片共六个等级, 质量依此递减。国家标准 GB 8090—2007 将白绉胶片和浅色绉胶片分为: 特一级薄白绉胶片、一级薄白绉胶片、特一级薄浅色绉胶片、一级薄浅色绉胶片、二级薄浅色绉胶片、三级薄浅色绉胶片共六个等级。

目前国际市场两种分级方法各成系统, 互不干扰。但片状胶也可以按理化性能分级。例如, “标准胶-5-烟胶片” 标志, 表示该胶是烟胶片, 按理化性能分级为 5 号标准胶, 依此类推。

(4) 杜仲橡胶 杜仲橡胶和古塔波橡胶 (gutta percha) 都是天然橡胶的同分异构体, 即反式-1,4-聚异戊二烯天然聚合物, 仅因产地不同而称谓各异。但其物理形态及性能与天然橡胶迥然不同, 前者常温下就有较高的结晶度, 表现为硬质塑料, 而并非弹性体。这种反式结构分为 α 型和 β 型两种, 如图 1-5 所示, 其结晶熔融温度分别为 56°C 和 65°C 。

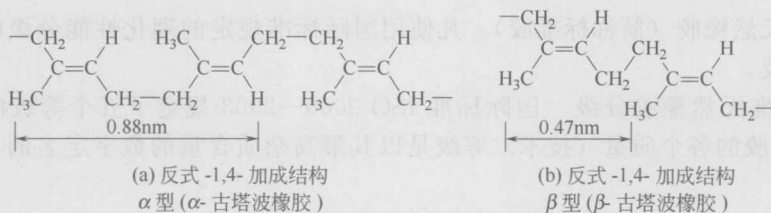


图 1-5 古塔波橡胶的分子结构

杜仲橡胶的硫化根据交联度的不同可呈三种不同性能的材料。未交联的杜仲橡胶是线型热塑性结晶高分子; 低交联度的杜仲橡胶为网状热弹性结晶高分子; 当达到某一临界交联度后, 杜仲橡胶便成为无定形网状弹性橡胶。

杜仲橡胶有优良的加工性能, 即易与塑料共混, 又易与其他橡胶共混, 所含的双键既可参与硫化, 也可不参与硫化, 共混时它能以双重身份出现, 从而可得到性能不同、用途各异的材料。

杜仲橡胶的故乡在中国, 又称中国古塔波橡胶。古塔波橡胶产于东南亚, 巴拉塔橡胶产于巴西、圭亚那等国家。但唯有杜仲树的适应性强, 种植范围广泛, 杜仲树可在我国南起两广, 北至长城沿线十余省的广大地区 (包括山区) 种植。从资源开发利用的角度, 杜仲橡胶