

XIANGJIAO CAILIAOXUE

橡胶材料学

主 编 贾红兵 王经逸



南京大学出版社

橡胶材料学

主 编 贾红兵 王经逸



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

橡胶材料学 / 贾红兵, 王经逸主编. — 南京: 南京大学出版社, 2018. 12

ISBN 978-7-305-21333-5

I. ①橡… II. ①贾… ②王… III. ①橡胶加工—原料 IV. ①TQ330.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 270859 号

出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号
出 版 人 金鑫荣

邮编 210093

书 名 橡胶材料学
主 编 贾红兵 王经逸
责任编辑 甄海龙 蔡文彬

编辑热线 025-83592146

照 排 南京理工大学资产经营有限公司
印 刷 丹阳市兴华印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 15 字数 350 千
版 次 2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷
ISBN 978-7-305-21333-5
定 价 38.00 元

网 址: <http://www.njupco.com>
官方微博: <http://weibo.com/njupco>
官方微信号: njupress
销售咨询热线: (025)83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

橡胶材料是一种重要的战略物资材料,在社会生活中扮演着很重要的角色,具有广泛的应用前景。橡胶材料与其他多学科紧密交叉、相互渗透关联,是高分子材料科学与工程学科的一个重要组成部分,也是高等学校相关专业的一门重要的专业课程。

本教材是编者在长期从事橡胶材料教学和科研工作经验积累的基础上,参阅了大量的国内外有关专著和文献资料后编写的,主要参考资料已附在后面。全书对研究已经较为深入橡胶材料及其配合体系、橡胶配方设计的方法和原理、橡胶的共混、橡胶的性能测试及橡胶的回收利用等内容进行了较为全面系统的介绍。在编写过程中,力图以通俗简练的语言介绍这些领域的最新研究成果。

全书共十一章,其中第1,3,5,6,7,11章由南京理工大学贾红兵教授编写,第2章由张士齐教授编写,南京工程学院王经逸修正和校对,第4,8,9,10章由南京工程学院王经逸编写。全书由王经逸统稿、张旭敏博士校对。

由于本书涉及的内容较为广泛,尽管在编写过程中力图正确与准确,限于编者的编写水平,书中的疏漏和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2018年10月

目 录

第 1 章 生胶及其化学改性 1

1.1 概 论 1

1.2 天然橡胶(NR)..... 2

1.2.1 天然橡胶的化学结构 3

1.2.2 天然橡胶的质量控制及 其应用 3

1.3 不饱和碳链合成橡胶 4

1.3.1 丁苯橡胶(SBR) 4

1.3.2 聚丁二烯(BR) 5

1.3.3 聚异戊二烯(IR) 6

1.3.4 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯 橡胶(SIBR) 7

1.3.5 氯丁橡胶(CR) 7

1.3.6 丁腈橡胶(NBR) 8

1.4 饱和碳链合成橡胶 8

1.4.1 乙丙橡胶(EPR) 8

1.4.2 丁基橡胶(IIR)..... 9

1.4.3 氢化丁腈橡胶(HNBR) 10

1.4.4 聚丙烯酸酯橡胶(ACM) 10

1.4.5 氟橡胶..... 11

1.5 杂链合成橡胶..... 12

1.5.1 聚氨酯橡胶..... 12

1.5.2 聚硫橡胶..... 12

1.5.3 硅橡胶..... 13

1.5.4 氯醚橡胶..... 13

1.6 热塑性弹性体..... 14

1.6.1 苯乙烯嵌段共聚物(SBC) 15

1.6.2 聚酯共聚物(COPs) 15

1.6.3 热塑性聚氨酯(TPUs) 16

1.6.4 聚酰胺(PEBAs) 16

1.6.5 聚烯烃类热塑性弹性体 (TEO) 17

1.6.6 热塑性硫化胶(TPV) 17

1.7 液体橡胶..... 18

1.7.1 液体橡胶的分类..... 18

1.7.2 液体橡胶的交联特性..... 18

1.7.3 液体橡胶的用途..... 19

1.8 橡胶的化学改性..... 19

1.8.1 分子链基团反应..... 19

1.8.2 接枝共聚反应..... 21

1.8.3 嵌段共聚物..... 22

1.8.4 力化学..... 22

1.9 胶粉和再生胶..... 23

1.9.1 胶粉..... 23

1.9.2 再生胶..... 23

第 2 章 橡胶硫化 24

2.1 概 论..... 24

2.2 无促进剂硫黄硫化·····	24	3.3.2 白炭黑的表面改性及其对 橡胶补强作用·····	53
2.2.1 二烯类橡胶的反应性·····	24	3.4 炭黑-白炭黑双相粒子·····	53
2.2.2 硫黄的反应性·····	26	3.4.1 CSDPF 的结构和形貌·····	54
2.2.3 橡胶与硫黄的硫化反应 ·····	26	3.4.2 CSDPF 的表面改性及其对 橡胶的补强·····	55
2.3 促进剂-硫黄硫化·····	28	3.5 碳酸钙·····	56
2.3.1 促进剂的分类·····	29	3.5.1 碳酸钙的物理和化学性质 ·····	57
2.3.2 促进剂的并用·····	30	3.5.2 碳酸钙的表面改性·····	58
2.3.3 促进剂化学·····	30	3.5.3 碳酸钙的补强效果·····	58
2.3.4 硫化化学·····	32	3.6 蒙脱土·····	59
2.3.5 交联后硫化化学·····	36	3.6.1 蒙脱土的主要成分·····	59
2.3.6 硫黄-促进剂硫化体系·····	36	3.6.2 蒙脱土的离子交换性能 ·····	60
2.4 酚类化合物、苯醌衍生物和双马 来酰亚胺硫化·····	39	3.6.3 蒙脱土的改性·····	60
2.5 金属氧化物硫化·····	41	3.6.4 蒙托土对橡胶的补强作用 ·····	61
2.6 有机过氧化物硫化·····	42	3.7 凹凸棒土·····	61
2.6.1 不饱和烃类弹性体·····	43	3.7.1 凹凸棒土的主要成分和 结构·····	61
2.6.2 饱和烃弹性体·····	44	3.7.2 凹凸棒土的性质·····	62
2.6.3 硅橡胶·····	44	3.7.3 凹凸棒土的提纯和改性 ·····	63
2.6.4 聚氨酯弹性体·····	45	3.7.4 凹凸棒土对橡胶的补强 应用·····	64
2.7 硫化对硫化胶性能的影响·····	45	3.8 氧化石墨烯·····	64
2.7.1 交联键密度与性能的关系 ·····	45	3.8.1 表面化学结构·····	65
2.7.2 交联键类型与性能的关系 ·····	46	3.8.2 氧化石墨烯的表面改性 ·····	65
第3章 橡胶补强和补强填充体系 ·····	48	3.8.3 氧化石墨烯对橡胶的补强 ·····	67
3.1 概 论·····	48	3.9 碳纳米管·····	68
3.2 炭黑·····	48	3.9.1 碳纳米管的结构·····	69
3.2.1 炭黑的分类·····	48		
3.2.2 炭黑的命名·····	49		
3.2.3 炭黑的补强作用·····	50		
3.3 白炭黑·····	51		
3.3.1 白炭黑的分类·····	52		

3.9.2 碳纳米管的性质·····	69	6.2 聚合物的相容性·····	91
3.9.3 碳纳米管的改性·····	69	6.2.1 聚合物并用胶的形态结构 及影响·····	92
3.9.4 碳纳米管对橡胶的性能 影响·····	70	6.2.2 聚合物相态的影响因素 ·····	93
第4章 橡胶的老化及防护 ·····	72	6.2.3 并用胶的界面·····	94
4.1 概 论·····	72	6.3 聚合物并用胶中的助剂分布 ·····	96
4.2 老化的分类及防护·····	72	6.3.1 补强剂在并用胶中的分布 ·····	96
4.2.1 热氧老化及防护·····	72	6.3.2 硫化剂在并用胶中的分布 ·····	96
4.2.2 金属离子的催化氧化及 防护·····	73	6.4 聚合物并用胶的共交联·····	97
4.2.3 臭氧老化及防护·····	74	6.4.1 并用胶交联结构类型·····	97
4.2.4 疲劳老化及防护·····	75	6.4.2 并用胶的硫化速度·····	98
4.3 橡胶的防老剂·····	75	6.4.3 并用胶的相间交联·····	98
4.3.1 常用橡胶防老剂·····	76	6.5 橡胶共混·····	99
4.3.2 防老剂的并用及相互作用 ·····	79	6.5.1 天然橡胶共混·····	99
第5章 橡胶的增塑和增塑体系 ·····	82	6.5.2 顺丁橡胶共混·····	99
5.1 概 论·····	82	6.5.3 硅橡胶的共混·····	99
5.2 橡胶增塑机理·····	82	6.5.4 三元乙丙橡胶的共混 ···	100
5.2.1 润滑理论·····	82	6.6 橡塑共混 ·····	100
5.2.2 凝胶理论·····	83	第7章 橡胶的粘合 ·····	101
5.2.3 自由体积理论·····	83	7.1 概 论 ·····	101
5.3 增塑剂的种类及其选择·····	83	7.2 粘合理论 ·····	102
5.3.1 石油系增塑剂·····	83	7.2.1 粘合产生的条件 ·····	102
5.3.2 煤焦油系增塑剂·····	85	7.2.2 粘附力 ·····	103
5.3.3 松油系增塑剂·····	86	7.2.3 粘合理论 ·····	104
5.3.4 脂肪油系增塑剂·····	87	7.3 影响粘合强度的因素 ·····	105
5.3.5 合成增塑剂·····	87	7.3.1 分子量 ·····	106
5.3.6 新型增塑剂·····	90	7.3.2 极性 ·····	106
第6章 橡胶共混 ·····	91	7.3.3 空间结构 ·····	106
6.1 概 论·····	91	7.3.4 补强和硫化 ·····	106

7.3.5 被粘表面的处理	106	9.2.3 门尼焦烧	155
7.3.6 粘合过程中的工艺因素	107	9.2.4 应力松弛	155
7.4 粘合剂的分类及应用	107	9.2.5 流变特性和口型膨胀	155
第8章 橡胶材料加工	109	9.2.6 硫化特性	156
8.1 概 论	109	9.3 硫化胶的宏观性能	156
8.1.1 影响塑炼的主要因素	109	9.3.1 密度	156
8.1.2 塑炼方法	111	9.3.2 硬度	157
8.1.3 工艺参数对塑炼过程的影响	113	9.3.3 拉伸应力-应变性能	157
8.2 胶料混炼	118	9.3.4 有效弹性、滞后损失和冲击弹性	158
8.2.1 混炼的原理	118	9.3.5 压缩应力-应变性能	159
8.2.2 混炼方法	119	9.3.6 动态性能	159
8.2.3 胶料混炼后的补充加工	129	9.3.7 应力松弛和蠕变	160
8.3 胶料压延	129	9.3.8 低温性能	160
8.3.1 橡胶的压延理论	129	9.3.9 扩散和渗透性	161
8.3.2 压延方法及工艺条件	131	9.3.10 抗撕裂性能	161
8.4 胶料压出	137	9.3.11 耐屈挠疲劳性能	162
8.4.1 压出机的基本结构	137	9.3.12 耐磨耗性能	163
8.4.2 压出的流变理论	139	9.3.13 耐介质性能	164
8.4.3 压出方法及工艺条件	140	9.3.14 耐热性能	164
8.5 胶料硫化	144	9.3.15 耐燃烧性能	165
8.5.1 硫化程度的确定	144	9.3.16 耐候性能	165
8.5.2 硫化条件的选择	146	9.3.17 粘合性能	166
8.5.3 硫化介质	150	9.3.18 导电性能	167
8.5.4 硫化工艺方法	151	9.3.19 导热性能	167
第9章 橡胶性能及其表征	153	9.4 橡胶的微观结构和形态	168
9.1 概 论	153	9.4.1 红外光谱(FTIR)	168
9.2 生胶及混炼胶的加工特性	153	9.4.2 拉曼光谱(Raman)	173
9.2.1 可塑性	153	9.4.3 核磁共振波谱(NMR)	176
9.2.2 门尼粘度	154	9.4.4 透射电子显微镜(TEM)	181
		9.4.5 扫描电子显微镜(SEM)	186
		9.4.6 热重分析仪(TG)	188

第 10 章 配方设计原理和方法

.....	191
10.1 概 论.....	191
10.2 配方设计原理.....	192
10.2.1 配合体系对工艺性能的影响.....	192
10.2.2 配合体系与物理机械性能的关系.....	199
10.2.3 产品成本与配合体系的关系.....	209
10.3 配方设计方法.....	211
10.3.1 配方设计的程序.....	211
10.3.2 配方设计的数学方法 ...	217

第 11 章 橡胶材料的回收利用

.....	222
11.1 概 论.....	222
11.2 橡胶材料的物理循环利用.....	222
11.2.1 废弃橡胶制品的直接利用.....	222

11.2.2 橡胶硫化胶粉的制备与利用.....	223
11.3 废弃橡胶材料的再生.....	223
11.4 废弃橡胶材料的化学回收 ...	224
11.4.1 常压惰性气体热解工艺.....	225
11.4.2 真空热解工艺.....	225
11.4.3 熔融盐热解工艺.....	225
11.5 废弃橡胶材料的能量回收 ...	225
11.6 几种特种橡胶的回收.....	226
11.6.1 硅橡胶再生橡胶.....	226
11.6.2 丁基再生橡胶.....	226
11.6.3 乙丙再生橡胶.....	227
11.6.4 丁腈再生橡胶.....	227
11.6.5 氟橡胶再生橡胶.....	227
11.6.6 丙烯酸酯再生橡胶.....	227
11.6.7 氯丁橡胶再生橡胶.....	228

参考文献	229
-------------------	-----

第 1 章 生胶及其化学改性



延伸阅读

1.1 概 论

生胶是指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。生胶商品大多为块状和片状,少量为黏稠状液体或者粉末。在工业上,习惯把生胶和硫化胶统称为橡胶。

根据不同角度,可以对橡胶进行多种分类:

(1) 按来源,可分为天然橡胶(NR)和合成橡胶(SR)。天然橡胶是指从植物中获得的橡胶。合成橡胶则主要是指经过乳液聚合和溶液聚合等方法制备得到的一类高弹性聚合物,广义上指用化学方法合成得到的橡胶。合成橡胶是三大合成材料之一,其产量仅低于合成树脂和合成纤维。

(2) 按主链的结构,合成橡胶可以分为三类:① 不饱和碳链合成橡胶,大分子主链完全由碳原子组成,分子链上含有大量不饱和双键,通常由二烯类单体均聚或者共聚制备,如顺丁橡胶、丁苯橡胶和丁腈橡胶等;② 饱和碳链合成橡胶,大分子主链完全由碳原子组成,分子链上全部为饱和键,通常由烯类单体均聚或者共聚得到,如二元乙丙橡胶、氟橡胶和丙烯酸酯橡胶等;或分子链上含有极少量不饱和双键,由烯类单体和少量二烯类单体共聚得到,如三元乙丙橡胶、丁基橡胶等;③ 杂链合成橡胶,指主链含有除碳原子外的杂原子的合成橡胶,如聚氨酯橡胶、有机硅橡胶等。

(3) 按照橡胶的用量和价格,可以分为通用橡胶和特种橡胶。通用橡胶,是指性能与天然橡胶相同或接近,物理机械性能和工艺加工性能较好,能广泛用于轮胎和其他橡胶制品的橡胶,主要包括丁苯橡胶、顺丁橡胶、聚异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶和丁基橡胶等;特种橡胶,指具有特殊性能,专供耐热、耐寒、耐化学腐蚀、耐溶剂和耐辐射等特殊制品使用的橡胶,主要包括硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶和丙烯酸酯橡胶等。

主要橡胶品种及其结构单元如表 1-1 所示。

表 1-1 主要的橡胶品种

聚合物	符号	重复单元
天然橡胶	NR	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$

(续表)

聚合物	符号	重复单元
丁苯橡胶	SBR	$\left(\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_y \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right)_z$
顺丁橡胶	BR	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right)_y$
聚异戊二烯橡胶	IR	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$
氯丁橡胶	CR	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$
丁腈橡胶	NBR	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right)_y \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_z$
乙丙橡胶	EPR	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_y$
丁基橡胶	IIR	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_y, x \gg y$
氟橡胶	FPM	$\left(\text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right)_x \left(\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} \right)_y$
聚丙烯酸酯橡胶	ACM	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_y$
氯醚橡胶	ECO	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{O} \right)_x \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_y$
聚硫橡胶	PSR	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}_x \right)_n$

1.2 天然橡胶(NR)

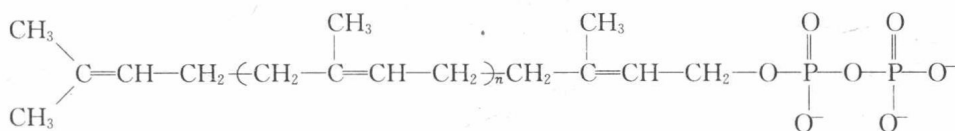
天然橡胶是指从植物中获得的橡胶。地球上能进行生物合成橡胶的植物有 200 多种,但具有采集价值的只有几种,其中主要是巴西橡胶树(也称三叶橡胶树),其次是银菊、橡胶草和杜仲等。



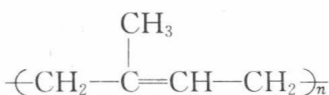
延伸阅读:天然橡胶的生物合成,请扫本章节标题旁二维码浏览。

1.2.1 天然橡胶的化学结构

天然橡胶是由天然胶乳制造的,一般天然橡胶中含橡胶烃 92%~95%,非橡胶烃占 5%~8%。橡胶烃的大分子链主要是由顺式-1,4-聚异戊二烯构成的,其结构单元为异戊二烯。由三叶橡胶树收集到的橡胶中,顺式含量占 97%以上,约有 2%的以 3,4-聚合方式存在于大分子链中。分子链上存在着醛基和环氧基,其中,对于醛基数量的说法不一,一种说法是每条大分子链上平均有 9~35 个醛基,另一种说法是每条大分子链上平均有 1 个醛基。大分子链的两个末端上,一端为二甲基烯丙基,另一端为焦磷酸酯基,因此天然橡胶的分子式写成:



由于端基、醛基、环氧基以及 3,4-聚合结构都很少,因此天然橡胶的结构式通常写成下式:



非橡胶烃部分,主要的成分包括:蛋白质 2%~3%,丙酮抽出物 1.5%~4.5%,灰分 0.2%~0.5%,水分 0.3%~1.0%。



延伸阅读:非橡胶烃部分主要成分介绍,请扫本章节标题旁二维码浏览。

1.2.2 天然橡胶的质量控制及其应用

生胶是橡胶工业的主体原料,其质量对橡胶制品的性能有重要影响,所以使用的生胶必须合乎相关标准相应等级的质量要求。使用者必须清楚所用橡胶的品种、等级及质量要求,橡胶的质量标准有不同层次和类型:比如国际标准(ISO),美国材料学会标准(ASTM),国家标准(GB),我国化工专业标准(HG),还有企业标准等。现以国际标准化机构提出的标准天然橡胶规格及国产烟片胶、绉片胶的国家标准为例加以说明。

1. 标准天然橡胶

国际标准 ISO 2000-2-3 规定了 5 个等级的国际标准胶,有 5L(绿带)、5(绿带)、10(褐带)、20(红带)和 50(黄带)。生胶的各个质量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。国产标准天然橡胶的规格,按 GB 8081-87 标准,有 CSR 5 号、CSR 10 号、CSR 20 号、CSR 50 号,共四个等级,分别与 ISO 2000 中的 5、10、20 和 50 相对应,国标中暂无 5L 这一浅色等级。



延伸阅读:天然橡胶 ISO2000 的质量等级表,请扫本章节标题旁二维码浏览。

2. 烟片、绉片

国际烟片胶的分级标准只限于使用凝固法,并经过严格的干燥和熏烟制成的胶片。烟片胶按外观质量从高到低分为 6 个等级:特 1 级烟片(RSS1X 号)、1 级烟片(RSS1 号)、2 级烟片(RSS2 号)、3 级烟片(RSS3 号)、4 级烟片(RSS4 号)和 5 级烟片(RSS5 号)。国产烟片按标准 GB 8098—87 分类:1 级烟片(No1 RSS)到 5 级烟片(No5 RSS)共五个等级,质量依次递减。

白色绉片分别为特 1 级(WC1X 号)、1 级(WC1 号),浅色绉片胶分为特 1 级(PC1X 号)、1 级(PC1 号)、2 级(PC2 号)和 3 级(PC3 号)。国产绉片标准 GB 8090—87,有六个等级:特 1 级白绉片、1 级白绉片,特 1 级浅色绉片、1 级浅色绉片、2 级浅色绉片和 3 级浅色绉片。



延伸阅读:国产烟片、绉片胶的力学性能,请扫本章节标题旁二维码浏览。

由于天然橡胶具有优良的物理机械性能、弹性和加工性能等综合性能,因此被广泛应用于轮胎、机械制品、胶粘剂、胶鞋和胶乳制品等方面。

1.3 不饱和碳链合成橡胶

不饱和碳链合成橡胶主要包括:丁苯橡胶、聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)、聚异戊二烯橡胶、氯丁橡胶和丁腈橡胶等。

1.3.1 丁苯橡胶(SBR)

丁苯橡胶,是 1929 年德国首先研制生产的,由丁二烯和苯乙烯共聚而成,其产量占合成橡胶一半以上,超过了天然橡胶,是第一大合成橡胶胶种。按聚合方法的不同,丁苯橡胶又可分为乳聚丁苯橡胶和溶聚丁苯橡胶两类。

1. 乳聚丁苯橡胶

乳聚丁苯橡胶中,丁二烯单元和苯乙烯单元呈无规分布,其中丁二烯单元以反式-1,4-结构为主,约占 65%~72%,顺式-1,4-结构占 12%~18%,1,2-结构约占 16%~18%;乳聚丁苯橡胶的微结构随聚合温度不同而稍有变化。数均分子量约 15 万~40 万,玻璃化温度 $-57\sim-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

乳聚丁苯橡胶具有良好的综合性能,其物理机械性能、加工性能和制品使用性能都与天然橡胶相近,可用来制作轮胎、胶带、胶鞋和电绝缘材料等。以乳聚丁苯橡胶为原材料制作的轮胎,具有较好的行车安全性,但其滚动阻力大,能耗偏高,因此国外乳聚丁苯橡胶的生产能力已不再扩展。

2. 溶聚丁苯橡胶

溶聚丁苯橡胶是采用阴离子活性溶液聚合得到的。溶聚丁苯橡胶中,1,2-结构的丁二烯单元含量,可分为低(8%~15%)、中(30%~50%)和高(50%~80%)三类,其玻璃化温度相应提高。

相较于乳聚丁苯橡胶,溶聚丁苯橡胶的滚动阻力小,抗湿滑性和耐磨性好,有利于汽车节能降耗和提高安全性,可以用来制备高抗湿滑性、低滚动阻力和综合性能优异的轮胎,因此近年来溶聚丁苯橡胶的生产能力不断增长。目前国际上牌号规格多达80余种。

为了节约能源,人们正努力开发既能降低滚动阻力、减少污染又能提高抗湿滑性及耐磨性和行驶安全的新型丁苯橡胶,满足“绿色环保”轮胎的需求。目前主要有无规星型溶聚丁苯橡胶和苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)。

1.3.2 聚丁二烯橡胶(BR)

聚丁二烯橡胶可以采用乳液法或溶液法生产。按分子结构,可以分成顺式聚丁二烯、反式聚丁二烯和1,2-聚丁二烯。1,2-聚丁二烯还可能为无规、全同、间同构型。除去呈现塑料性质的全同1,2-、间同1,2-和反式聚丁二烯外,剩余的聚丁二烯具有橡胶状弹性,其中顺式-1,4-聚丁二烯更是显示出高弹性,其玻璃化温度-120℃,是重要的合成橡胶之一。

1. 乳聚丁二烯橡胶

乳聚丁二烯橡胶微结构为:14%顺式-1,4-结构,60%反式-1,4-结构,17%1,2-结构,各单元无规分布。乳聚丁二烯橡胶的特点是加工和共混性能好,多与其他胶种并用,显示出优良的抗屈挠、耐磨和动态力学性能。

2. 高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶

高顺式1,4-聚丁二烯橡胶是在溶液体系中,以镍系($\text{Ni}(\text{naph})_2-\text{AlEt}_3-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{iBu})_2$)、钛系($\text{TiI}_4-\text{AlEt}_3$)、钴系($\text{CoCl}_2-2\text{py}-\text{AlEt}_2\text{Cl}$)和稀土体系($\text{Ln}(\text{naph})_2-\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{Al}(\text{iBu})_3$ 、 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{iPrOH}-\text{EtAl}_3$)为催化剂,聚合得到的橡胶,其中顺式-1,4-结构含量为92%~97%,玻璃化温度-120℃,橡胶弹性佳,是合成橡胶中的第二大胶种,仅次于丁苯橡胶。

3. 低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶

同样在溶液体系中,采用丁基锂/烷烃或环烷烃催化剂体系,经阴离子聚合,得到的是低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶。低顺式-1,4-聚丁二烯橡胶含有35%~40%顺式-1,4-结构,45%~55%反式-1,4-结构,数均分子量约13万~14万,主要用于塑料改性和专用橡胶制品。

4. 中1,2-和高1,2-聚丁二烯橡胶

采用丁基锂/烷烃或环烷烃体系,经阴离子溶液聚合可以制备1,2-结构含量35%~65%的中1,2-聚丁二烯橡胶。中1,2-聚丁二烯橡胶的特点是耐磨性优异,可以单独或与其他胶混用,制作轮胎胶面。

高1,2-聚丁二烯橡胶含有大于65%的1,2-结构,其含量随Ziegler引发体系和丁基锂体系而定,例如钼系($\text{MoCl}_5-\text{R}_3\text{AlOC}_2\text{H}_5$)/加氢汽油体系,1,2-结构可达84%~

92%；钴系 $[\text{AlR}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CoX}(\text{PR}_3)]$ 体系，1,2-结构可大于88%；丁基锂/烷烃/四氢呋喃体系，1,2-结构可大于70%。高1,2-聚丁二烯的特点是生热少，抗湿滑性好，在轮胎胎面中具有良好的应用前景。

1.3.3 聚异戊二烯橡胶(IR)

聚异戊二烯橡胶以异戊二烯为单体合成的，也称合成天然橡胶，具有顺式-1,4-结构、反式-1,4-结构、3,4-结构、1,2-结构等多种构型(如图1-1)，后两种又有无规、全同和间同3种，但目前能合成的只有顺式-1,4-结构、反式-1,4-、3,4-结构这三种。

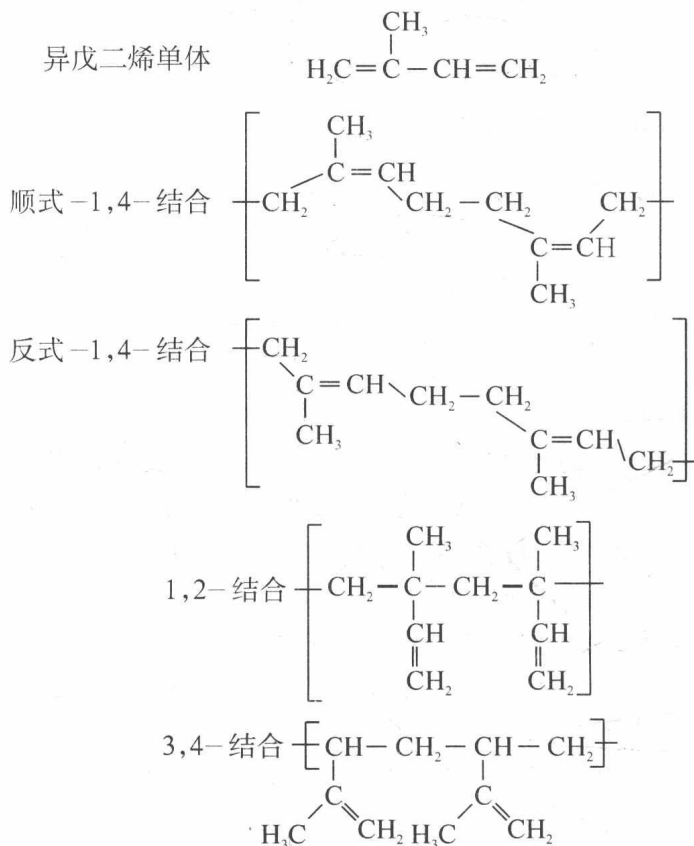


图 1-1 异戊二烯的结合形式

目前有两类引发剂可使异戊二烯聚合成顺式-1,4-聚异戊二烯，分别是锂或烷基锂体系和 Ziegler 引发体系。前一种体系，采用烃类为溶剂，聚合物中含 94% 的顺式-1,4-结构和 6% 的 3,4-结构；后一个引发体系中，当 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 摩尔比小于 1 时，产物结构与锂系相似，含 96% 顺式-1,4-结构。如果 Ti/Al 比大于 1，则得反式-1,4-结构。在 Ziegler 引发体系中，以芳烃为溶剂，产物中凝胶含量少；如果以脂肪烃作溶剂，则将产生 20%~35% 凝胶，凝胶量与引发剂浓度无关，随转化率增加而略有升高，凝胶的形成速度往往与 3,4-结构加成速度相同。其他引发体系，如 $\text{VCl}_3/\text{AlR}_3$ 、 $\text{AlCl}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 、 $\text{BF}_3/\text{C}_5\text{H}_{12}$ 、自由基氧化还原体系等，都容易形成反式-1,4-聚异戊二烯，并伴有 1,2-结构和 3,4-结构的生成。

聚异戊二烯橡胶是一种综合性能最好的通用合成橡胶,具有优良的弹性、耐磨性、耐热性、抗撕裂及低温屈挠性。与天然橡胶相比,又具有生热小、抗龟裂的特点,且吸水性强,电性能及耐老化性能好,但其硫化速度较天然橡胶慢。此外,炼胶时易粘辊,成型时粘度高,而且价格较贵。一般可用作轮胎的胎面胶、胎体胶和胎侧胶,以及胶鞋、胶带、胶管、胶粘剂、工艺橡胶制品、浸渍橡胶制品及医疗、食品用橡胶制品等。

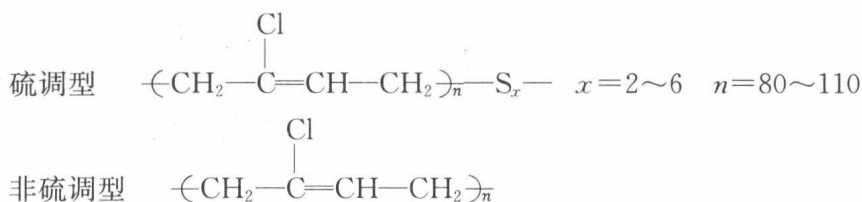
1.3.4 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR)

SIBR 是由苯乙烯/异戊二烯/丁二烯三元共聚而成的橡胶,是由 Goodyear 橡胶轮胎公司于 1990 年开始研究的一种集成橡胶,根据其分子链上结构单元的序列结构可以分为完全无规型和嵌段-无规型两种,其中嵌段-无规型可以进一步分为两段排列和三段排列,如:PB-(SIB 无规共聚)、PI-(SB 无规共聚)、PIB-(SIB 无规共聚)和 PIB-(SIB 无规共聚)-(SIB 无规共聚)等。各种结构在各嵌段中的含量影响着产物的性能:丁二烯/异戊二烯 1,2-结构和 3,4-结构含量低于 15%,则均聚嵌段 PB/PI 具有良好的低温性能;1,2-结构和 3,4-结构在 70%~90%,则产物具有优异的抓着性能。

SIBR 既有顺丁橡胶(或天然橡胶)的链段,又有丁苯橡胶链段(或丁二烯、苯乙烯、异戊二烯三元共聚链段),因此集中了天然橡胶、丁苯橡胶及顺丁橡胶三种橡胶的优点而弥补了三个橡胶的缺点,即同时满足了轮胎胎面胶低温性能、抗湿滑性及安全性的要求:玻璃化温度与顺丁橡胶相近(-100℃左右),低温性能优异,即使在严寒地带的冬季仍可正常使用;0~30℃的力学损耗(tg δ)值与丁苯橡胶相近,说明轮胎可以在湿路面行驶,具有较好的抗湿滑性;60℃的 tan δ 值低于各种通用胶,制得的轮胎滚动摩擦阻力小,能量损耗少。

1.3.5 氯丁橡胶(CR)

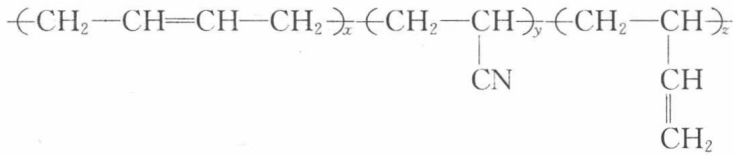
氯丁橡胶是于 1931 年开发成功并实现商品化的橡胶品种,是以 2-氯-1,3-丁二烯为单体,采用氧化还原体系进行乳液聚合得到的。由于氯丁二烯聚合速度快,易于形成支链和交联结构,聚合时应加入调节剂控制分子量和结构。采用硫黄(或者秋兰姆)作为调节剂时,得到硫调型(G型)氯丁橡胶,调节剂采用非硫黄时(如采用硫醇),得到非硫调型(W型)氯丁橡胶。硫调型和非硫调型的分子结构式分别如下:



氯丁橡胶具有优异的耐燃性,是通用橡胶中耐燃性最好的橡胶;优良的耐油、耐溶剂和耐老化性能,其耐油性仅次于丁腈橡胶而优于其他通用橡胶;氯丁橡胶是结晶型橡胶,有自补强性,生胶强度高,还具有良好的粘着性、耐水性和气密性,其耐水性是合成橡胶中最好的,气密性比天然橡胶大 5~6 倍。缺点是电绝缘性较差,耐寒性不好,密度大,贮存稳定性差,贮存过程中易硬化变质。氯丁橡胶广泛用于各种橡胶制品,如耐热运输带、耐油、耐化学腐蚀胶管和容器衬里、胶辊和密封胶条等。

1.3.6 丁腈橡胶(NBR)

丁腈橡胶是丁二烯和丙烯腈的无规共聚物,通常采用高温(50℃)或低温(5℃)乳液聚合法制备,其结构式如下:



分子链结构中,丁二烯单元以反-1,4-结构为主,丙烯腈结合量在18%~50%范围内。根据丙烯腈结合量,丁腈橡胶可以分成5类:极高腈基含量(腈基高于43%)、高腈基含量(腈基含量36%~42%)、中高腈基含量(腈基含量31%~35%)、中腈基含量(腈基含量25%~30%)和低腈基含量(腈基含量24%以下)。

在分子链上引入腈基,使丁腈橡胶的耐油性和耐热性得到了提高,但是回弹性和介电性能下降。丁腈橡胶的特点是:耐弱极性溶剂和油类,对芳烃、酮、酯稍有溶胀;比天然橡胶、丁苯橡胶耐热,在空气中120℃下可长期使用,耐寒性较低;气密性好,仅次于丁基橡胶。

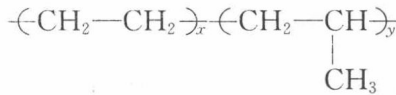
丁腈橡胶主要应用于耐油制品,如各种密封圈,还可以用作聚氯乙烯的长效增塑剂,提高抗冲性能,与酚醛树脂并用作结构胶粘剂等。

1.4 饱和碳链合成橡胶

这类橡胶主要包括乙丙橡胶、丁基橡胶及卤化丁基橡胶和氢化丁腈橡胶等。

1.4.1 乙丙橡胶(EPR)

乙烯与适量的丙烯采用钒-铝引发体系进行配位聚合,可形成弹性体,称作乙丙橡胶。二元乙丙橡胶是指仅由乙烯和丙烯共聚而成的橡胶,其结构如下:



EPR主链上没有双键,具有优异的耐老化性能,但是不能像常见的二烯烃类橡胶采用硫黄来硫化,只能用过氧化物来交联,硫化较为困难。

为了提高二元乙丙橡胶的硫化性能,可以在体系中共聚少量的第三单体,常用的第三单体为非共轭二烯,通常是桥环结构,而且环中至少有一双键,如乙叉降冰片烯、亚甲基降冰片烯、双环戊二烯、1,4-己二烯和环辛二烯等,结构分别如下所示:

