

橡胶与塑料 及合成树脂的并用

〔苏〕 A.Γ.什瓦尔茨 B.H.金兹布尔格著

石油化学工业出版社

橡胶与塑料及合成树脂的并用

〔苏〕 A.Γ. 什 瓦 尔 茨 著
B.H. 金 兹 布 尔 格

江 伟 译

石油化学工业出版社

本书系橡胶与塑料并用方面的专著。其主要内容有聚合物的混容性及混合、用树脂补强橡胶、用树脂硫化橡胶，此外对合成树脂在提高生胶、非橡胶及硫化胶粘合性能方面的应用也做了简要介绍。本书可供橡胶工业技术人员及有关学校师生参考。

本书译文承广东化工学院橡胶教研组朱敏同志审校。

А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург
**СОВМЕЩЕНИЕ КАУЧУКОВ
С ПЛАСТИКАМИ
И СИНТЕТИЧЕСКИМИ СМОЛАМИ**

Издательство «Химия»

1972 г.

•
橡胶与塑料及合成树脂的并用

江 伟 译

•
石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

兰州新华印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

•
开本787×1092 1/32

印张 8 5/8

字数181千字

印数 1 — 18,250

1976年12月第1版

1976年12月第1次印刷

书号15063·化30 定价0.69元

毛主席语录

打破洋框框，走自己工业发展道路。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

序 言

近年来，许多具有各种各样性能的聚合物已经合成出来，并付诸应用。

但是，合成聚合物的发展仍不能全面满足日趋发展的工业要求。聚合物的并用则可以大为扩展合成材料的应用范围。这种方法不需要复杂的特殊设备，就可以制得具有所需性能的工业制品，而且有些性能是采用其它方法所不能得到的。

以聚合物的混合物为基础来制备聚合材料，已历十余年。起初，采用这种方法是自发的。研究人员通常的出发点是：通过聚合物的并用可以得到有着中间性能的制品。后来，逐渐地积累起了大量的实验数据，这些数据表明，许多并用体系具有崭新的性能。这样一来，便有必要为聚合物并用所形成的新材料建立理论基础了。

以橡胶与塑料及树脂并用为基础的体系，在一些工业部门中应用甚为普遍。在轮胎工业中，树脂常用作硫化剂和胶料增粘剂，还作为浸渍组份用来提高橡胶与帘线及其它纺织材料的附着力。橡胶与塑料的并用，常用于生产耐磨耗、耐腐蚀的工业橡胶制品，还用于电缆工业以改善电绝缘性能，用于轻工业以生产高质量的人造革。橡胶-树脂并用，也是各种胶粘剂和密封剂的基础。

本书是阐述聚合物混合物性质的一本书，目的在于把来自各种文献和作者实践成果的大量实际材料加以综合。

第一章由A.Г. 什瓦尔茨与B. H. 金兹布尔格执笔；第二章和第三章由B. H. 金兹布尔格执笔；第四章和第五章由A.Г. 什瓦尔茨执笔。

目 录

序言

第一章 聚合物的混容性及其混合	(1)
一、聚合物的热力学混容性	(1)
二、聚合物混容性的鉴定方法	(9)
三、聚合物的工艺混容性	(20)
参考文献	(29)
第二章 用热塑性聚合物补强橡胶	(33)
一、用高苯乙烯聚合物补强橡胶	(33)
1. 高含苯乙烯的聚合物及其硫化胶的性能	(33)
2. 掺有高苯乙烯树脂的橡胶硫化胶的性能	(40)
3. 橡胶与高苯乙烯聚合物并用胶的应用	(58)
二、用聚乙烯补强橡胶	(62)
1. 橡胶与聚乙烯并用硫化胶的性能	(63)
2. 丁基橡胶与聚乙烯并用的硫化胶	(68)
3. 橡胶与聚乙烯并用的应用	(69)
三、橡胶与聚氯乙烯并用	(72)
1. 丁腈橡胶与聚氯乙烯并用硫化胶的性能	(73)
2. 橡胶与聚氯乙烯并用的应用	(81)
四、热塑性塑料对橡胶的补强机理	(84)
参考文献	(92)
第三章 用热固性树脂补强橡胶	(100)
一、热固性树脂的性质	(100)

1. 苯酚-甲醛树脂	(100)
2. 氨基-醛树脂	(106)
二、丁腈橡胶的补强	(107)
1. 热固性树脂与丁腈橡胶并用的应用	(114)
2. 酚醛树脂与氯丁橡胶并用的应用	(115)
三、通用橡胶的补强	(116)
1. 用“热固母炼胶”法补强橡胶	(121)
2. 通用橡胶与热固性树脂并用硫化胶的应用	(130)
四、橡胶在胶乳阶段与热固性树脂掺合	(133)
1. 通过加入部分缩合树脂以补强橡胶	(134)
2. 用树脂在胶乳介质中合成的方法以补强橡胶	(139)
3. 橡胶与热固性树脂之胶乳阶段掺合物的应用	(141)
五、热固性树脂对橡胶的补强机理	(144)
1. 与小量树脂的相互作用	(145)
2. 大量树脂的作用	(152)
3. 硫化过程对橡胶补强机理的影响	(156)
4. 酚醛树脂对丁腈橡胶补强的特点	(159)
参考文献	(169)

第四章 用树脂硫化橡胶..... (174)

一、用烷基酚-甲醛树脂硫化	(174)
二、橡胶用烷基酚-甲醛树脂的硫化机理	(180)
1. 用烷基酚-甲醛树脂时橡胶硫化作用的活化	(185)
2. 用烷基酚-甲醛树脂硫化橡胶时对胶料配合剂总的 要求以及混炼过程的某些特点	(188)
三、各种橡胶采用烷基酚-甲醛树脂硫化时的 硫化胶性能	(191)
四、用环氧树脂硫化橡胶	(214)
参考文献	(217)

第五章 合成树脂在提高生胶、混炼胶及

硫化胶粘合性能方面的应用..... (223)

一、生胶及混炼胶粘性的提高 (230)

二、树脂用于硫化橡胶与金属结合用的胶浆 (234)

三、橡胶与纺织材料粘合强度的提高 (241)

四、密封剂及各种粘合材料 (248)

参考文献 (252)

附录 (256)

第一章 聚合物的混容性及其混合

一、聚合物的热力学混容性

现有的制备橡胶、塑料、胶粘剂、清漆、密封剂及其它多组份聚合材料的工艺实践表明，可以将性能不同的聚合物制备成混合物。运用各种混合方法*，在高于组份玻璃化温度的条件下，借助于开炼机或密炼机，几乎可以将任意一对聚合物加以混合。由于粘度高，所制得的宏观均相体系不会象水与汽油那样在宏观上分成各相。但聚合物机械混合的可能性，尚不能说明它们的混容性，就象不能说明有关这种混合物性能的基本特点一样。

从热力学的观点来看，无定形高聚物乃是处于刚硬聚集状态的液体，因此，为了第一性地鉴定它们的自动混合能力，可以运用两液体混合所遵从的规律。1937年卡尔金**曾

* 聚合物的混合（或称掺合），即为将两种以上的聚合物制备成均匀混合物（或称掺合物）的过程。

此定义可作如下解释：“聚合物的混合”与“聚合物的掺合”是同义的，“混（掺）合好的聚合物”是指任意两种或两种以上聚合物成份的掺混物，此种掺混物从外部看来是均质的，这是与例如纤维增强的树脂或橡胶所不相同的。

** 本书中外国人名后如跟有文献号且文献作者与文中人名一致时，则不再注出原文。

——译者注

1102697

与巴甫柯夫和罗戈文共同指出, 聚合物溶液是热力学稳定体系, 其性质与制备方法无关, 并可以对其运用相律^{[1][2]}。

根据聚合物的液体本性的概念, 现在可以提出如下的定义: 所谓聚合物的热力学混容性, 是指在任何比例时都能形成稳定的均相体系的能力^{[3][4]}。按照这个定义, 热力学混容的聚合物应该是这样的一些聚合物, 它们在恒容积下混合时自由能减少 ($\Delta F < 0$), 而在恒压下则热力学势减小 ($\Delta G < 0$)。体系热力学势的变化决定于焓的变化 (ΔH)、熵的变化 (ΔS) 和实验温度 ($T, ^\circ K$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

在异种分子混合、同时分子柔曲性不发生降低的情况下, 体系的熵将增大 ($\Delta S > 0$)。混合时的焓变与组份间的相互作用特性有关。

两种聚合物混合时, 如果由于异种分子的相互作用能大于本身分子间的相互作用能而放热的话, 那么这两种聚合物将是热力学完全混容的 ($T\Delta S > 0$ 和 $\Delta H < 0$, 因而 $\Delta G < 0$)。在混合过程中当焓变为负值时, 即放出热来 (混合热效应 $\Delta Q > 0$)。

聚合物在生成高等结构时会呈现出一定的近程有序度^{[3][5]}。随着超分子生成数量和有序度的增大, 要破坏它们所需消耗的能量也将增大。因此, 要想在聚合物混合时达到正的混合热效应, 就必须要求异种分子相互作用所放出的能要超过它们在无序状态中各自的相互作用能和相应的结晶及其他高等结构的生成能。但这样的体系是很罕见的。只有在某些特殊情况下, 例如当参与混合的聚合物带有能够生成牢固的分子间键或化学键之官能团 (羧基橡胶和乙烯基吡啶橡

胶)时,才可期待放热。

实验证明,绝大多数聚合物在混合时是吸热或热效应接近零的^{[4][6]}。这些体系要想达到热力学混容($\Delta H > 0$),必须满足下式:

$$T\Delta S > \Delta H \quad (2)$$

因而,为了推断聚合物间热力学相混容的可能性,就必须将可能发生的熵变和焓变加以比较。

可以利用溶液理论的基本关系来预估式(1)中的熵和焓值。

在聚合物分子链柔曲性不变的体系中,混合熵的增大决定于分子排列的可能组合数目之热力学几率的变化。由于此时每一组份之分子所可能占据的容积增大,故其分子排列的可能组合数目也相应增大。

由互混分子可能的排列数目增加所导致的混合熵($\Delta S_{混}$)的数学增量,可由下式来确定:

$$\Delta S_{混} = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2) \quad (3)$$

式中 R ——气体常数($1.99 \text{卡} \cdot \text{度}^{-1} \cdot \text{克分子}^{-1}$);

n_1 和 n_2 ——相混两组份的克分子数;

N_1 和 N_2 ——混合物中两组份的克分子份数(混合物中两组份的克分子数与混合物总克分子数之比,分别为 $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ 和 $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$)。换算为体积值时 $n_1 = v_1/V_1$ 和 $n_2 = v_2/V_2$,其中 v_1 和 v_2 为互相混合的第一和第二两组份的体积, V_1 和 V_2 为它们的克分子体积。

在两组份为任意比例时,对于比熵亦即对每1厘米³混

合物的 ΔS , 方程式(3)有如下的形式:

$$\begin{aligned}\Delta S = & -R \left(\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \frac{\varphi_1 V_1^{-1}}{\varphi_1 V_1^{-1} + \varphi_2 V_2^{-1}} \right. \\ & \left. + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \frac{\varphi_2 V_2^{-1}}{\varphi_1 V_1^{-1} + \varphi_2 V_2^{-1}} \right) \\ = & -2.3R \left(\frac{v_1}{V_1} \lg \frac{v_1 V_2}{v_1 V_2 + v_2 V_1} \right. \\ & \left. + \frac{v_2}{V_2} \lg \frac{v_2 V_1}{v_1 V_2 + v_2 V_1} \right) \quad (4)\end{aligned}$$

式中 φ_1 和 φ_2 —— 1 厘米³ 混合物中各组份的体积份数。

等量混合时, 方程(4)尚可简化。例如, 当克分子体积为 V_1^* 的 1 厘米³ 液体与克分子体积为 V_2 的 1 厘米³ 液体混合时, 方程(4)可取下列形式:

$$\begin{aligned}\Delta S = & -2.3 \times 1.99 \times 0.5 (V_1^{-1} \lg \frac{V_2}{V_1 + V_2} \\ & + V_2^{-1} \lg \frac{V_1}{V_1 + V_2}) \quad (5)\end{aligned}$$

如果还计及影响熵变的其他各种因素, 特别是由于混合时聚合物分子链柔性变化所引起的熵的增大, 尚可给出更为精确的方程式⁴⁾。不过, 方程(3)亦能充分表达出混合时熵变的基本规律。例如, 图 1 所示为克分子体积 V 相等的两种液体混合时方程式(1)中熵项 $T\Delta S$ 的增量与各组份体积份数的关系。图 1 中按方程(3)求得的数据表明, 随着由 $V = 10^3$ 的齐聚物向 $V = 10^6$ 的聚合物过渡, 使得混合过程中体系的熵增显著减小。

两种液体在等量混合时熵增最大。

* 此处和后面的 V 值用厘米³/克分子来表示。

图2 为 $T\Delta S$ 值与等量混合的两种液体之克分子体积比的关系。第一组份的 $V = 10^6$ 。第二组份的 V 由 10^6 向 10^3 减小。按方程(4)计算得的数据表明,随两组份分子大小的差异(其中一组份降解)增大而 $T\Delta S$ 值上升。体系的熵随混合温度的提高而增大。

聚合物混合时的焓变,也象其他任何液体一样,纯粹是统计过程,并不伴生体系的体积变化和热量的释放,可由下式来确定⁷⁾:

$$\Delta H_{\text{混}} = V_{\text{混}} \left[(E_1/V_1)^{0.5} - (E_2/V_2)^{0.5} \right]^2 v_1 v_2 \quad (6)$$

式中 $V_{\text{混}}$ —— 混合物总体积;

v_1 和 v_2 —— 相混两组份的体积。

E/V 值 —— 比内聚能,表征单位体积物质的势能⁸⁾。 $(E/V)^{0.5}$ 值通常称为溶解度参数(δ)。方括号内的差值对于任何一对聚合物来说都是恒定不变的,并可用参数 β 来表示:

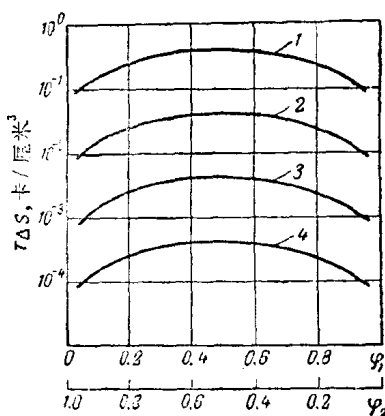


图1 克分子体积相等的两种液体相混时熵的增量($T\Delta S$)与各组份的体积份数 ϕ_1 和 ϕ_2 的关系($T = 298^\circ\text{K}$):

- 1 — $V = 10^3$, 2 — $V = 10^4$,
3 — $V = 10^5$, 4 — $V = 10^6$

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7)$$

从而可知, 混合时的比焓变与两组份的溶解度参数之差 (参数 β) 及它们的体积份数 φ_1 和 φ_2 成比例。

$$\Delta H = \beta \varphi_1 \varphi_2 \quad (8)$$

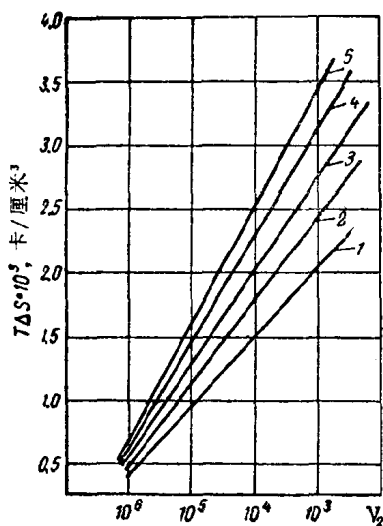


图2 等量两液体在不同温度下相混时的熵值 ($T\Delta S$) 与第二组份克分子体积 (V_2) 的关系 (当第一组份的克分子体积 $V_1 = 10^6$ 时):

- | | |
|------------|------------|
| 1 — 298°K, | 2 — 348°K, |
| 3 — 398°K, | 4 — 448°K, |
| 5 — 498°K | |

方程 (8) 表明, 在聚合物混合时, 随着两组份溶解度参数之差的增大, ΔH 值随之上升, 达到热力学混容的几率随之减小。相混两组份的分子大小对混合时的比焓值无影响。

图 3 为参数 β 不等的两种液体混合时焓变 ΔH 的曲线。图中还标绘了克分子体积 V 相等的液体相混时熵变 $T\Delta S$ 的曲线。要想达到热力学混容, 必须 $T\Delta S > \Delta H$ 。

比较图 3 所示的关系可以看出, 当克分子体积为 10^6 的两种聚合物混合时, 两组份的溶解度参数之差 $\beta < 2 \times 10^{-3}$ 卡/厘米³ 时才能达到热力学混容; 当克分子体积为 10^4 的

聚合物相混合时,相应的 β 值增至 2×10^{-1} 卡/厘米³。当两种 $V = 10^3$ 的齐聚物混合时,参数 β 的临界值为2卡/厘米³。对比 ΔH 和 $T\Delta S$ 的曲线位置表明,在一种组份浓度较小的情况下,混合时熵的增量稍大于焓的增量。从而可知,在其他条件相同时,若体系中的一种组份含量较少而不是1:1的混合物的话,则对达到热力学混容是比较有利的。

所研讨的聚合物混合物的热力学一般规律,能较好地与已知的实验数据相符合,这些实验数据表

明,大多数橡胶的相互真实溶解度为1~5%^[9]。

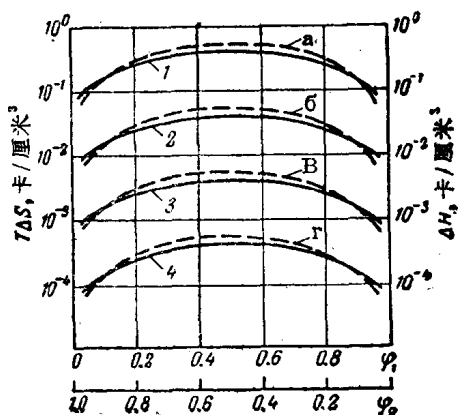


图3 克分子体积(V)相等而参数不等的两种液体混合时的熵变($T\Delta S$)和焓变(ΔH)

1— $V = 10^3$, 2— $V = 10^4$, 3— $V = 10^5$,
4— $V = 10^6$, a— $\beta = 2.0$, b— $\beta = 0.2$,
B— $\beta = 0.02$, r— $\beta = 0.002$

聚苯乙烯分子量 ($M \cdot 10^{-3}$)	溶解度 重量%	聚苯乙烯分子量 ($M \cdot 10^{-3}$)	溶解度 重量%
550	0.14	12.5	0.7
290	0.14	9.8	1.7
214	0.14	2.6	9.1
65	0.14	0.84	48
36	0.2		

上面为聚苯乙烯的分子量对它在聚异戊二烯中的溶解度的影响^{10]};

聚苯乙烯的分子量由 550×10^3 减少至 9.8×10^3 时,溶解度的变化不大。当分子量再进一步降低时,溶解度则急骤增大。将上述数据外推后表明,要想达到100%的溶解度,聚苯乙烯的分子量就不应超过500。研究酚醛树脂在各种橡胶硫化胶中的溶解度时,也得到类似的结果。当参数 $\beta \approx 2$ 卡/厘米³时,树脂在橡胶中的溶解度不超过10~12%。在 $\beta \leq 0.3$ 卡/厘米³的情况下,当树脂的分子量为1500时,树脂在橡胶中的溶解度约为30%。而当树脂分子量为700时,溶解度超过70%。由于大多数聚合物的混合物是多相的,故其性质在很大程度上取决于相界面上相互作用的特点。伏尤茨基等对聚合物在接触区的相互扩散作过系统地研究^{12]~14]}。热力学混容的聚合物分子可扩散至完全溶解,并形成均相的热力学稳定溶液。而当缺乏热力学混容性时,则只能发生局部扩散,扩散深度多取决于相混聚合物的 δ 之比。聚合物分子由一相向另一相的局部扩散,会降低接触区的表面张力^{11]}。当两组份的 δ 值相差甚大时,则接触区的扩散决定于链段的移动。对于大多数聚合物说来,这种运动链段的分子量多在1000~2000范围内。链段扩散的结果将形成过渡层,其厚度约达数百埃^{12]}。

若两相中的聚合物具有相同的活动性或者呈溶液状态时,则会发生链段的相互扩散。当相混两组份的分子链段的活动性不相同,在接触区将发生单向扩散^{13]}。这就是说,在任一聚合物混合物中,各组份同时以三种状态存在着:呈独立相的大小不同的粒子形式,像真溶液一样及由链段溶解所

形成的过渡层的形式。例如，当过渡层厚度为0.1微米，聚合物被碾碎到直径为1微米粒子的程度时，在过渡层的部分能够占到全部混合物的27%^{[10][14]}。上列状态的比例关系取决于各组份的热力学特征及混合条件，它又决定着掺混物的工艺特性和使用性能。

二、聚合物混容性的鉴定方法

在研究聚合物混合物性能的过程中，曾多次作过鉴定其混容性的实验工作。其中特别注意地研究了聚合物混合体的热力学特性（混合时热和自由能的变化，聚合物溶液的分层）或相状态的指标。最复杂的问题是如何选择相状态的标准，因为甚至连低分子液体也含有缔合分子。与上述相联系，把各组份混合物碾碎至分子规格，把这种体系看作单相体系的概念是不确切的。聚合物的混合物当具有完全的结构均匀性时才是均相的，其特征是只有一个玻璃化温度区。因此，对于实际鉴定是否有完全的或有限的热力学混容性说来，具有决定意义的是，选择测定聚合物及其混合物松弛转变的温度范围的准确物理方法。

确定聚合物的混合热 若相混的两种聚合物的分子量接近而且分子链柔性也大致相同，那么在等量分子相混时熵的变化不大。不同聚合物相混时自由能变化之差，主要与混合热之差相关。混合热可以依据盖斯定律、由实验所得的初始聚合物及其混合物的溶解热来计算。为求取溶解热，需要高精度的量热器。斯洛尼莫斯基和斯特鲁敏斯基测出了各种聚合物的溶解热，并计算出积分混合热^[1]。

研究过的一些聚合物的混合物，其混合热大多为零或负