

华南理工大学科学丛书

高聚物的合成 结构与性能研究

王孟钟等 编著

华南理工大学出版社

379256

华南理工大学科学丛书

高聚物的合成结构 与性能研究

王孟钟等 著

华南理工大学出版社

内 容 简 介

本书介绍王孟钟教授等近十多年来在国内外科技刊物上发表的部分论文 20 多篇。主要内容为液体橡胶、粉末橡胶、热塑橡胶、液体遥爪聚合物、互穿聚合物等的合成、结构、性能的研究及应用。

本书可供高分子材料科学方面的教学人员、科研人员和工程技术人员阅读与参考。

责任编辑 李彩英

【粤】新登字 12 号

华南理工大学科学丛书

高聚物的合成结构与性能研究

王孟钟等 著

*

华南理工大学出版社出版发行

(广州 五山 邮码 510641)

广东省新华书店经销

广东番禺印刷厂印装

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 11.125 字数: 256 千

1992 年 10 月第 1 版 1992 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7—5623—0348—7/TQ. 17

定价: (精装) 15.00 元 (半精装) 11.00 元



作者简介

王孟钟是华南理工大学教授。他早年留学美国,获科学硕士和美国触媒化学工程师金钥匙荣誉。回国后历任高等院校的教授、系主任、材料科学研究所副所长,并先后兼任国家轻工部技术委员会委员、中国化工学会理事、橡胶学会副理事长等职。出版的著作《Organic Chemistry》、《怎样查阅化学文献资料》、《农用橡胶制品的使用与保养》(与吴绍吟合主编)、《胶粘剂应用手册》(与黄应昌合主编)、《橡胶化学与物理》(俄文版合译)、《新型橡胶译文集——性能与应用》(俄文版合译)等,还在国内外科技刊物和学术会议上单独或合作发表有关橡胶、液体橡胶、高分子方面学术论文 40 多篇。

王孟钟教授曾被国家派往法国、美国参加国际学术会议。曾获广东省生物医学工程学会颁发的“为学会的创立、为促进和繁荣广东省生物医学工程学科作出了贡献”荣誉证书;获中国化工学会颁发的“从事化工工作五十年为化学工业和化工科学技术的发展做出了积极贡献”荣誉证书;获化工部橡胶司、橡胶协会、橡胶学会颁发的“您在中国橡胶工业四十年中做出了重要的贡献”荣誉证书和金牌;获国家教委颁发的“从事高校科技工作四十年成绩显著”荣誉证书和金牌。

本书其他作者如贾德民、沈诗继、汤建均、周震涛、潘仕荣、庞永新、陈林、金碧云、吴波、吴耀根、曾庆东等同志均是王孟钟教授的研究生。

《华南理工大学科学丛书》编审委员会

主 任：刘振群

副主任：刘正义

委 员（以姓氏笔划为序）

刘正义 刘有然 刘振群

刘焕彬 江厚祥 张力田

沈尧天 周泽华 周绍华

林维明 徐秉铮 贾信真

韩大健

出版说明

华南理工大学,是国家教育委员会直属的一所全国重点高等学校。自1952年建校以来,尤其是改革开放十多年来,已发展成为以工为主、理工文管结合的颇具规模的多科性综合大学,为国家培养和输送了6万多名各学科、专业的高级建设人才。目前,在校任教的教授、副教授(含相当的其它高级职称人员)有1000多人。正是他们带领4500多名教职员工,沿着党的教育方针指引的道路,把学校办成既是教学中心,又是科研中心。在他们当中有相当一批是在基础理论、应用科学或工程技术领域方面探索研究几十年而取得可喜成果,为繁荣发展我国科学和教育事业作出重要贡献并在国内外享有声誉的著名教授、专家、学者。我们编辑出版《华南理工大学科学丛书》的宗旨是:选择华南理工大学任职的教授、专家、学者科学研究中在某学科或领域处于科学前沿或取得突破性成果的科学论著,按统一的规格要求汇编成丛书,陆续出版面世,以集中反映华南理工大学代表性的科研成果及其在有关学科领域中的地位 and 特色,为科研成果的积累、传播、交流及转化为生产方面提供必要的条件。

《华南理工大学科学丛书》列选的资格由本丛书编审

委员会审定,并由华南理工大学拨出专项基金资助出版。选编的原则是:

一、列入本丛书的作者(或第一作者),必须是在华南理工大学担任现职的教师或在学的研究生。除博士点或博士后流动站的导师外,其他教师或研究生的著作必须有两名以上同行专家提出评论意见推荐。

二、凡申请列入本丛书的著作,均应是反映华南理工大学某学科领域的优势、特色和科学水平的,在国内或国内外处于先进水平或领先地位的学术专著;对科学研究成果卓著、学术界知名度大且年事已高的老教授,有选择地适当安排出版其科学论文集。

三、列入本丛书的著作均应使用中华人民共和国法定计量单位(或国际单位制)和有关的新标准(1990年前发表的著作附新制与旧制对照表);在引用他人著作或观点时,应注明出处和列出参考文献。

四、作者已在国外发表的论著,选用时保留发表时的文种,并注明发表的时间、地点和刊物名称。

出版高层次的科学丛书,我们还是初次尝试,由于缺乏经验,如出现缺点和错误,欢迎读者批评指正。

华南理工大学出版社

目 录

液体橡胶、粉末橡胶和热塑橡胶·····	(1)
低聚物的发展及其应用·····	(56)
硫遥爪丁腈共聚物的研制及其反应机理的探讨·····	(80)
硫醇端基液体丁腈橡胶的交联和性能·····	(89)
端巯基液体丁腈橡胶的交联和性能 ·····	(102)
硫醇端基液体丁腈橡胶的初步应用 ·····	(114)
阴离子聚合法合成端羟基液体丁苯橡胶的研究 ·····	(121)
液态丁羟的阴离子聚合 ·····	(242)
丁羟二步法与一步法固化反应的对比研究 ·····	(150)
羟端基液体聚丁二烯二步法固化反应的研究——二异氰酸 酯、二元醇系统 ·····	(159)
一步法合成溴端基液体聚丁二烯研究总结 ·····	(184)
溴端基聚丁二烯液体橡胶中端基烯丙基溴的分析 ·····	(209)
溴端基液体聚丁二烯橡胶的交联、性能及其在粘合方面的 应用 ·····	(214)
聚醚-聚丁二烯型聚氨酯弹性体物理机械性能的研究·····	(225)
聚醚-聚丁二烯型聚氨酯弹性体的结构与抗凝血性能关系 的研究 ·····	(231)
可光交联聚氨酯预聚物的合成、交联及其作为固定化细胞 载体的研究 ·····	(238)
特殊结构高分子 ·····	(241)
PZT陶瓷/橡胶复合材料的压电性能·····	(244)
用硫化仪对聚丁二烯型聚氨酯/聚(苯乙烯-共-二乙烯苯) 互穿聚合物网络的固化反应动力学的研究 ·····	(254)

无水洗手剂发明专利	(265)
A study on the structure and properties of Polybutadiene-based Polyurethane Extended with Diamine	(267)
Studies on the Simultaneous Interpenetrating Networks of Polybutadiene-based Polyurethane / Poly (styrene-co-Divinylbenzene)	(276)
Simultaneous Interpenetrating Networks of Polybutadiene-based Polyurethane / Poly (Methyl Methacrylate-co-Glycol Dimeth-acrylate) ...	(284)
Interpenetrating Polymer Networks Based On Polybutadiene-Based Polyurethane	(302)

液体橡胶、粉末橡胶和热塑橡胶

合成橡胶迅速发展的标志，不但是产量逐年上升，新品种不断增多，而且老品种的技术工艺也在不断革新。随着现代化工业、交通及新兴科学技术的发展，对合成橡胶也提出了各种性能要求，以满足轮胎生产，各种工业制品以及尖端科学的要求。由于石油化工的发展，提供了广泛廉价的原料，这是发展合成橡胶的基础。

1972年世界合成橡胶的总产量^[1]达到6 512 500 t，占全部橡胶量的65.63%。其中美国产量为2 455 397 t，苏联为925 000 t，日本为819 360 t，法国为368 149 t，以美国为例，1972年生胶消耗比例为^[2]：

轮胎及其制品	65%	胶乳泡沫	3.5%
工业制品	17.5%	电 缆	1%
鞋 底	6%	其 它	7%

由此可见橡胶消耗量比例最大的仍然是轮胎工业。

目前从生产合成橡胶的主要国家来看，橡胶产量已能基本满足各工业部门的需要，因此现在主要已经不是量的问题，而是改进性能以适应特殊要求，同时改善加工工艺和降低加工成本，这样主要的研究将导致某些橡胶的代用问题。由于汽车工业的要求，可以预计某些特种橡胶在价格上向中等偏高的价格推进，有逐步打开特种橡胶向通用橡胶发展的趋势。目前合成橡胶的发展

方向，在制备方面已经可以解决一种“特制”橡胶，即认为在轮胎方面耐磨和抗滑的矛盾可稍降低乙烯基含量（8%）的溶聚丁苯来满足要求，也可以从乙烯基含量达35%的聚丁二烯来满足要求，它们恰好和60份丁苯和40份顺丁的掺合物相同^[3]，^[4]。值得注意的是在合成橡胶加工工艺方面有了新的进展。人们为了改变模拟天然橡胶所采用的塑炼工艺的习惯，以适应混合和模压的目的，推荐了“液体（橡胶）工艺”和“粉末（橡胶）工艺”。从最近的情况来看，无论从工艺上、实用上，这两种工艺已经成为合成橡胶研究中的重要方向^[5]。

在热塑橡胶方面，目前主要是用在非轮胎制品方面，但其使用范围在不断扩大，这类制品已渗入汽车工业的某些制品方面。

一、液体橡胶

早在1923年就出现了液态弹性体，它是从天然橡胶解聚得到的，这种液体橡胶至今仍以DPR的商品牌号出售。该种材料最先用于装油漆刷上的鬃毛。以后20年内没有发现其它液态聚合物。直到1943年发现了液态聚硫生胶。硫醇（-SH）端基的高度活性使这一材料能被各种新型硫化剂硫化，这就发展了航空密封剂，高级墙壁建筑结构用的结构密封剂，以及最终的广泛的工业应用。

美国加利福尼亚理工学院的喷气推进实验室在1944~1945年间发展了固体推进剂火箭，推动了液态弹性体工业向完全新型的体系发展。最初应用液态聚硫，而后发展了用于火箭的几种其它液态弹性体。

液体橡胶是一种低分子聚合物，它们的分子量通常在1~2万左右或更低。在未经硫化之前，一般是粘稠的油状液体，常温

下粘度从几十泊到上千泊^{*}。它的物理状态主要随分子量的高低而变化：可以是半流动的，也可以是完全流动的。应该指出，在许多情况下，这些液体聚合物并不属于弹性体，也不是作为橡胶制品的原料，称之为“液体橡胶”是比较笼统和不够确切的，但从习惯和方便着眼，大家还是沿用“液体橡胶”这一名称。

“液体橡胶”涉及的范围相当广泛，从文献上看到，当前的通用橡胶几乎都有与之相应的液体橡胶品种。带官能团的液体橡胶一般可分为两大类：一类是官能团无规节分布在分子链上，例如液体丁二烯-丙烯酸共聚物；另一类是活性官能团宛如“爪子”遥遥地踞于橡胶分子链的两端形成“遥爪”聚合物（有时称“遥爪”预聚物），例如端羧基聚丁二烯，端羟基聚丁二烯等。

“液体橡胶”中最重要的是液体“遥爪”聚合物，近年来，这种“液体橡胶”发展十分迅速。液体“遥爪”聚合物的生产和发展，首先是和军事上的需要分不开的。由于火箭技术的飞速发展，对推进剂和粘合剂也不断提出了新的要求，特别是远程和战略武器的出现，极大地推动了“遥爪”聚合物的发展。

此外，目前“液体橡胶”在民用上的重要意义也越来越受人注目。例如，“浇注轮胎”被列为美国1970年的一个重大橡胶新品种项目^[6]。在进行了十几年的试验之后，美国费尔斯通公司于1970年宣布，即将建成日产浇注轮胎100条的车间，到1973年实现流水作业，1977年可实现工业化生产^[7]。据称这种轮胎是由一个无帘布层的橡胶胎体和两个钢丝圈构成，这种轮胎可制成各种颜色。该公司已有几百条浇注胎在试验场作行驶试验，试验胎已在95~110km时速下进行了长距离试验。结果表明，轮胎使用寿命和行驶速度已达到了美国运输部门的标准；转向性和平稳

• 1 泊=0.1Pa·s

性也很好；更重要的是由于胎侧很坚韧（厚度与普通胎相同），因此，突然损坏（如中弹或刺穿等）时，车辆仍可继续行驶 80 km，并且很快就可在途中修好^[8~10]。目前正在研究改善这种胎在坏路面上的适用性^[9]。关于这种轮胎的工艺和原料等未见详细透露。

据西德《科学概况》杂志报导，奥地利波利艾尔（Polyair）机械制造公司介绍一种液体聚氨酯弹性体浇注成的安全轮胎，制造方法与目前用不同部件的复杂成型法不同，而是采用一种全自动和电子计算机操纵的浇注法。

据说，该种轮胎比同规格的子午胎轻，价格低 1/3，并具有较好的舒适性和达到 8 万 km 以上的行驶里程。据称，波利艾尔公司已分别向苏联和伊朗出售一个日产一万条胎的轮胎厂，售价约 6 500 万西德马克^[11]。

“遥爪”聚合物经加工固化后，有许多特异的优点，作为一种新型化工材料，无论是在军工还是民用上，都有着广阔的前途。近年来，在美国、日本都已有相当规模的试生产，对它的研究工作也受到普遍的重视。除美、日外，我国、英国、苏联也在以“遥爪”聚合物为原料，作为粘合剂和进行橡胶制品方面的研究^[12, 13]。

“遥爪”聚合物已经在粘合剂、橡胶加工助剂、改性树脂、浇注制品等方面开始应用。用遥爪聚合物通过液体注射、浇注等成型工艺制造通用橡胶制品，是目前科学研究领域中的一个动向。

目前，各国合成出来的遥爪聚合物不下几十种。按聚合物主链的组成来分，有聚丁二烯、聚异戊二烯、丁苯、丁腈等；按末端所接的官能团来看，有羧基、羟基、硫醇基（或称巯基）、卤基、环氧基、脲烷基等。

“液体橡胶”有几种可能的分类方法。我们将使用的几种方

法是：主链、活性位置、硫化系统和商业用途。表1列出了14种弹性体及其可利用的液态型。表中所列14种通用型弹性体中，9种一般为可利用的液态产品。9种液态产品中有4种通用的非耐油型（R），4种耐油型（S）和1种宽温度范围型（T）。当考虑到现有品种的所有可利用的粘度时，目前至少有135种明显不同的液态弹性体，粗略的分为35种R型，70种S型（大约55种属聚氨酯）和至少30种T型。这些都列于表2、3、4中。表5列出了国外各种液体橡胶的价格和粘度。

表1 [14] 弹性体系列

化学名称	通用名称	ASTM-SAE分类	液体状
异戊二烯	天 然	R	×
异戊二烯	合成天然	R	×
苯乙烯/丁二烯	SBR	R	×
异 丁 烯	丁基（或氯化丁基）	R	×
丁 二 烯	PB	R	×
乙烯/丙烯	EPR, EPDM	R	—
聚 硫	LP	SA	×
丁二烯/丙烯腈	丁 腈	SB	×
聚 氨 酯	聚氨基甲酸酯	SB	×
聚 氨 醚	聚氨基甲酸酯	SC	×
氯丁二烯	氯 丁	SC	×
氯 醇	—	SC	—
氯磺化聚乙烯	海 泊 隆	SC	—
硅 氧 烷	硅	TA	×
丙烯酸酯	PA	TB	—
氟 碳	—	TB	—

表 2 [14] R 型 液 态 弹 性 体

主 链	反应位置	商 品 名 称	生产公司
异戊二烯——天然	不饱和	DPR	哈 德 门
异戊二烯——合成	不饱和	Isolene D	哈 德 门
异 丁 烯	不饱和	Enjay Butyl LM430	Enjay
丁二烯/苯乙烯	不饱和	Flosbrene 25	ASRC
丁二烯/苯乙烯	不饱和	Ricon 100	Richardson
丁二烯/苯乙烯	-OH	Poly bd cs-15	ARCO
丁 二 烯	不饱和	Lithene A, P, Q	Lithium 公司
丁 二 烯	不饱和	Ricon 150	Richardson
丁 二 烯	-OH	Butarez HTS	费 利 普
丁 二 烯	-OH	Poly bd R-45(M和HT)	ARCO
丁 二 烯	-OH	Hystl G	Hystl 分公司
丁 二 烯	-COOH	Hystl C	Hystl 分公司
丁 二 烯	-COOH	Butarez CTL II	费 利 普
丁 二 烯	-COOH	Hycar CTB	古特里克
丁 二 烯	-COOH	HC - 434	聚 硫
丁 二 烯	-Br	RTV 液态生胶	聚合物公司
蓖 麻 油	—	—	—

表 3 [14] S 型 液 态 弹 性 体

主 链	反应位置	商 品 名 称	生 产 公 司
聚 硫	-SH	LP	聚 硫
丁二烯/丙烯腈	-OH	Polybd CH-15	ARCO
丁二烯/丙烯腈	-COOH	Hvcar CTBN	古特里奇
丁二烯/丙烯腈	-SH	Hycar MTBN	古特里奇
丁二烯/丙烯腈	不 饱 和	Hycar 1312	古特里奇
氯 丁 二 烯	-Cl	氯丁FB, FC	杜 邦
聚 酯	-NCO	很 多	•
聚 醚	-NCO	很 多	• •

注：• 美国氰胺，聚硫，皇家联合，Witco，北美聚氨酯 Upjohn，
Hooker，Mobay，Conap，Hystl等公司。

• • 杜邦，皇家联合，北美聚氨酯等公司。

表 4 T 型 液 态 弹 性 体

主 链	反应位置	商品名称	生 产 公 司
硅 氧 烷	不饱和， 硅 烷	很 多	道康宁Ucc， 通用电器，Mobay， 化学公司的Stauffer Wacker Naftone分部