

塑料、橡胶的力化学反应

张士齐 编著



化学工业出版社

塑料、橡胶的力化学反应

张士齐 编著

青 岛 出 版 社

鲁新登字 08 号

特约编辑:张玉崑

责任编辑:张化新

封面设计:李学明

塑料、橡胶的力化学反应

张士齐 编著

青岛出版社出版

(青岛市徐州路 77 号)

新华书店北京发行所发行

潍坊计算机公司激光排版实验印刷厂排版

山东临朐县印刷厂印刷

1991 年 10 月第 1 版 1992 年 6 月第 1 次印刷
32 开(850×1168 毫米) 13.8125 印张 372 千字

印数 1—2620

ISBN 7-5436-0726-3/TQ·68

定价:6.50 元

序 言

高分子材料,性能优异,用途广泛,已成为国民经济各部门不可缺少的重要材料。研究高分子材料在合成、加工成型和使用过程中由于应力作用产生的化学反应不仅对现代化学具有重要的理论意义,对开拓现代材料科学和工程技术亦具有深远影响。1961年,苏联 Н. К. Барамбим 编著了最早一本《聚合物力化学》(механохимия полимеров)。1967年,罗马尼亚的 Cr. Simionescu 等出版了《高分子复合材料力化学》(Mechanochemia Compusilor Macromoleculari)。美国 R. S. Porter 和 A. Casale 则在 1978 年和 1979 年出版了两卷本的《聚合物应力反应》(Polymer Stress Reactions)专著,综述了聚合物力化学领域中的主要工作。英国 W. F. Watson 和 R. J. Ceresa,苏联 A. C. Кузьминский,日本村上谦吉以及瑞典 B. Rånby 等在聚合物降解和稳定作用、嵌段和接枝共聚以及用电子顺磁共振研究聚合物结构的专著中分别撰写了有关聚合物力化学的优秀篇章。

张士齐教授编著的本书比较全面而又系统地论述了 40 多种聚合物在固态、橡胶态、熔融态和溶液中的力化学反应,以及聚合物-聚合物体系、聚合物-单体体系的力化学合成。此书还介绍了张士齐教授及其同事在这一领域的研究工作,他们多年来从提高制品性能和使用寿命出发,深入研究了塑料和橡胶在加工制造和使用过程中由于力化学反应而导致的微观结构变化及其对宏观性能的影响,取得了可喜的成果。本书可供从事塑料和橡胶合成及制品生产与应用部门的科研、工程技术和教学人员参考。可以预期,本书的出版对推动这门介于力学和高分子化学边缘的聚合物力化学学科在我国的发展将产生有益影响。

徐 僖

1988 年 7 月,成都

前 言

从本世纪 50 年代后期以来,科学家们发现,当聚合物受到机械力作用时可以引起裂解、结构化、环化、离子化和异构化等化学变化,而且还伴随有一系列物理现象,如发光、电子发射、声发射、显色、无线电波、热辐射、X 射线、红外光谱变化等。这些发现改变了机械运动与化学运动没有直接转化的观点,不仅对现代化学有重要意义,而且对其它学科发生了重大影响。因此,有些学者预测:继“三论”以后,下一个前途极为广阔的领域将包括力化学——这门研究应力引发化学反应的介于力学和化学之间的边缘学科。但是,力化学作为一门科学还是近 30 年的事,是苏联的 Н. К. Барамбойм 首先将力学引发的化学现象定义为力化学,并在 1961 年写出第一本聚合物力化学专著。苏联和东欧学者主要研究了固体状态的力化学反应,开创了用电子自旋共振法观察聚合物在低温时发生的断裂情况,为研究断裂的分子历程奠定了基础;西欧科学家的开发性研究多着重于弹性体;而北美科学家的研究大都集中于聚合物熔融态时剪切力引发的化学反应,特别是加工过程的反应。他们在基础理论方面研究为聚合物力化学的发展创造了良好条件。但是,这些研究偏重于聚合物本身在特定条件下的力化学行为,如何从实际应用的要求出发,在更广阔的环境中考察,为开发和优选工程材料提供应用理论基础尚感不足。另一方面,研究聚合物材料加工方法和工艺原理的工程技术专家和学者,多从低分子有机化学的理论和研究方法出发,单纯考虑有机高分子原有官能团的反应能力,很少考虑高分子加工和使用时在机械力作用下产生的新官能团和新游离基的反应能力。因此,现有的聚合物加工原理有很大的局限性。例如,橡胶硫化是橡胶制品能够实际应用的关键,但是,橡胶硫化理论仍然是从橡胶大分子原有官能团出发,研究它们与硫黄等硫化剂的反应能力,而不考虑橡胶在加工过程中产生

的活性极大的端游离基对硫化反应的影响。很显然,这种对硫化机理和硫化网络结构的描述是有很大的局限性的,这固然是由于限于当时的条件,不可能用现代的波谱方法表征,更主要的是他们没能从力化学观点分析加工和使用过程中,机械力对高分子化学结构及其反应能力所产生的影响,因为机械力很难引发低分子有机化合物产生化学反应,所以,从低分子有机化学的观点来研究高分子有机化合物必然忽略力化学反应的作用。有鉴于此,本书从力化学观点出发,用电子自旋共振、红外光谱和差示扫描量热仪等现代物理表征方法着重论述了聚合物在加工和使用时的力化学变化以及这些变化所导致的电学、声学、热学和力学性质的变化,既综合评述了国内外有关聚合物力化学的工作,又有自己及共事者多年来在这个领域的研究成果。本书将对从事塑料和橡胶合成、改性、并用、加工和使用的科研、设计和生产人员有所帮助,也宜于有关大专院校师生参阅。

本书主要内容曾给化工部橡胶工业技术干部进修班学员讲授过,也给本科生和研究生作为选修课讲授过,虽然几经修改,由于本人水平所限,加上聚合物力化学是个新兴的边缘学科,很多工作是开拓性和探索性的,有待发展,因此,书中难免有缺点和错误,恳请读者指正。

黄爱华同志参加了全书的整理工作,并编写第二章用数理统计方法研究力化学反应动力学。

本书出版得到很多同志的热情支持和帮助。学部委员徐僖教授为本书作序。刘卫东、谭琳、宋国君和辛振祥同志参加书稿的誉画校译。还得到徐意存、迟元顺、张殿喜和林琛同志的帮助。化学工业出版社副编审张玉崑同志为本书审编付出了心血。此外,桦林橡胶厂、桂林橡胶工业公司和桂林胶鞋厂为本书的出版给予支持和协助,在此一并致谢。

张士齐

1988年12月

目 录

第一章 绪论	1
参考文献	6
第二章 力化学反应历程	7
2.1 线型聚合物降解历程和动力学	7
2.1.1 概论	7
2.1.2 反应历程	15
2.1.3 反应动力学	25
2.1.4 性能的变化	35
2.2 交联聚合物的单纯降解	53
2.2.1 沿主链断裂	53
2.2.2 交联键断裂	78
2.2.3 交换反应	78
2.2.4 断裂发生的部位	85
2.3 交联聚合物主链和交联键同时发生降解	91
2.3.1 主链和交联键同时断裂	91
2.3.2 在交联键和(或)主链断裂时的交换反应	97
2.4 交联聚合物断裂时的交联反应	109
2.4.1 交联反应历程	109
2.4.2 在低温时的交联反应	115
2.4.3 交联反应的异常行为	120
2.5 线型聚合物的化学流变学	127
2.6 大变形的动态化学流变学	132
参考文献	138
第三章 内外因素对力化学反应的影响	142
3.1 概论	142
3.2 初始分子量	142
3.2.1 初始分子量对天然橡胶的影响	143
3.2.2 初始分子量对聚异戊二烯的影响	144

3.2.3	初始分子量对顺丁橡胶的影响	145
3.2.4	初始分子量对丁苯橡胶的影响	146
3.2.5	初始分子量对氯丁橡胶的影响	147
3.2.6	初始分子量对丁基橡胶的影响	147
3.2.7	初始分子量对聚甲基丙烯酸甲酯的影响	147
3.2.8	初始分子量对聚苯乙烯的影响	148
3.2.9	初始分子量对聚氧化乙烯的影响	149
3.3	聚合物结构	150
3.3.1	分子内和分子间力	150
3.3.2	聚合物组成	151
3.3.3	键的强度	156
3.3.4	共振稳定性	158
3.3.5	聚合物形态	159
3.4	温度	159
3.4.1	不同物理状态时温度的影响	161
3.4.2	温度对常用聚合物的影响	167
3.5	压力	178
3.6	剪切力	181
3.6.1	不同物理状态时剪切力的影响	183
3.6.2	剪切力对常用聚合物的影响	188
3.7	反应介质	190
3.7.1	气体	190
3.7.2	液体	208
3.8	游离基接受体	209
3.8.1	接受体对天然橡胶的影响	216
3.8.2	接受体对丁苯橡胶的影响	217
3.8.3	接受体对丁腈橡胶的影响	217
3.8.4	接受体对聚甲基丙烯酸甲酯的影响	217
3.8.5	接受体对聚苯乙烯的影响	218
3.8.6	接受体对聚氯乙烯的影响	220
3.8.7	接受体对聚异丁烯的影响	220
3.8.8	接受体对聚乙烯的影响	220
3.8.9	接受体对聚酰胺的影响	221

3.8.10 接受体对聚对苯二甲酸乙二酯的影响	222
参考文献	222
第四章 嵌段和接枝共聚物的力化学合成	226
4.1 概论	226
4.2 力化学合成	226
4.3 不同物理状态下的力化学合成	229
4.3.1 固态	229
4.3.2 橡胶态	248
4.3.3 熔融态	284
4.3.4 溶液系统	296
4.3.5 聚合物—填充剂间的相互作用	304
4.3.6 新鲜表面接枝聚合	306
参考文献	308
第五章 聚合物在溶液状态下的力化学反应	313
5.1 概论	313
5.2 采用粘度计进行研究	314
5.2.1 毛细管	314
5.2.2 转动粘度计	315
5.2.3 一般特性	317
5.3 高速搅拌	320
5.4 超声波辐射	326
5.4.1 空穴	330
5.4.2 机理	336
5.4.3 动力学	339
5.4.4 实验条件的影响	349
5.4.5 超声波的速度和吸收	357
5.5 冷冻和熔融	358
参考文献	361
第六章 聚合物加工和使用时的力化学反应	364
6.1 聚合物加工时的力化学反应	364
6.1.1 塑炼	364
6.1.2 混炼	367
6.1.3 硫化	369

6.2 聚合物疲劳时的力化学反应	374
6.3 聚合物磨损时的力化学反应	385
6.4 聚合物加工时的力化学活化	387
6.4.1 塑炼	387
6.4.2 混炼	391
6.4.3 硫化	394
6.5 聚合物疲劳时的力化学活化	395
6.6 聚合物磨损时的力化学活化	398
参考文献	399
第七章 聚合物力化学反应的研究与表征方法	402
7.1 概论	402
7.2 实验技术	404
7.2.1 游离基的测定	404
7.2.2 分子量法	406
7.2.3 分子量分布	408
7.2.4 粘度法	409
7.2.5 结构的测定	410
7.2.6 其它物理方法	412
7.3 力合成共聚物的分离与分析	415
参考文献	417

第一章 绪 论

塑料和橡胶力化学是研究塑料和橡胶在机械力作用下的化学现象和化学过程。研究它们在力作用下产生的组成和结构等微观的分子变化及其对宏观的化学和物理性能的影响。塑料和橡胶制品主要作为结构材料使用,在使用过程中通常都承受着动态力或静态力的作用。它们的加工过程也是以机械作用为主。特别是广泛采用共混改性以后,研究聚合物的力化学反应更具有重大的实际意义和理论意义。

应力引发聚合物产生化学反应的技术早有记录。例如,约 2000 年前就已发现在梳刷羊毛时,羊毛的断片上有巯基。而且,早在 100 多年以前,天然橡胶工业已经依靠应力引发化学反应,进行橡胶塑炼,以获得易加工的产品和大生产所需的半成品。尽管 Staudinger 在 1930 年就已指出塑炼使橡胶大分子断裂,但是,橡胶塑炼这一力化学转化过程一直到本世纪 40 年代尚被认为主要是橡胶与氧相互作用引起大分子断裂,而机械应力并非起主要作用。同样,很早就知道机械能可以在很大范围内引发聚合物反应以合成嵌段或接枝共聚物,但当时只注意性能而忽略了性能与结构和形态间的关系。

苏联的 Н. К. Барамбойм 首先将力学引发的化学现象定义为力化学(Механохимия),并且最早写出“聚合物力化学”(Механохимия Полимеров, Москва, Ростехиздат, 1961)一书,为创建介于聚合物力学和化学两门学科之间的新兴学科——聚合物力化学奠定了基础。罗马尼亚的 Cr. Simionescu 等随后写了一本“大分子复合材料力化学”(Mechanochamia Compusilor Macromoleculari, Academie Republicii Socialiste, Romania, Bucuresti, 1967)。苏联和东欧一些国家的科学家们一起致力于使力化学形成一个新领域。英国的 W. F. Watson 在 E. M. Feters 主编的“聚合物化学反应”一书中写了一章力化学反应”

[Mechanochemical reactions, in "Chemical Reactions of Polymer" (E. M. Fettes, Ed.) p. 1085, Wiley (Interscience), New York, 1964], 还发表了一系列优秀论文。美国的 R. S. Porter 和 A. Casele 则合写了第一本广泛论述机械能直接引发化学反应的英文专著——“聚合物应力反应”(Polymer Stress Reactions, Academic Press, New York, Vol. I. 1978; Vol. II, 1979)。日本的村上谦吉则利用应力松弛理论系统地研究并论述了聚合物在应力和热氧作用下, 网络在主链和(或)横键处断裂的情况[日本ゴム协会誌, 50〔6〕, 386(1977); 50〔9〕576(1977); 50〔11〕, 705(1977)]。

苏联和东欧的一些科学家主要研究的是固体状态的反应; 以英国 W. F. Watson 和 R. J. Ceresa 为首的科学家们的开发工作限于弹性体; 以美国 R. S. Porter 为代表的研究工作大都集中研究聚合物熔融时的剪切力引发反应, 特别是聚合物在加工过程中发生的反应。我国的徐僖等着重研究了某些聚合物在超声波辐射作用下的降解动力学, 以及并用聚合物接枝和(或)嵌段的转化率、嵌接点以及一些接枝物的接枝点和接枝链长; 张士齐等则研究了橡胶在塑炼、混炼和硫化工艺加工中以及硫化胶在疲劳和磨损时产生的游离基, 橡胶分子结构的变化、机械能转化为化学能的数量, 以及在疲劳过程中因分子结构变化而导致的电、声和热性能的变化。张士齐等在研究工作中发现二烯类橡胶用硫黄硫化既有交联还有直链键合; 硫化胶疲劳时, 多硫键断裂后也形成新的单硫等硫键直链键合。

实践证明, 聚合物的所有重要领域, 例如, 合成材料生物聚合物和天然大分子等, 都显示出力化学的重要性。生物聚合物的耐久性虽然不能全用力化学的观点概括, 但力化学的重要性显而易见。

橡胶制品和塑料制品的主要生产过程, 包括粉碎、塑炼、混炼、压延、压出和注压等, 力化学都是很重要的。特别是力化学反应对高分子化合物性能的作用更为明显, 即使是轻度反应也会对聚合物性能产生巨大影响。例如, 在有 10 000 个键的聚乙烯分子链的中部若有一个键断裂时就会使聚乙烯的分子量下降到 70 000。如果这样的力化学过程不受控制, 聚合物性能将是很差的。当然, 力化学过程不只

是降解,有时还有力化学合成。例如,填充有炭黑的橡胶混炼时同样可以提高它们的性能。研究这些力化学历程不仅可以完善这些加工工艺,而且可以创造新的工艺方法。

橡-橡并用、塑-塑并用和橡-塑并用,已成为橡胶和塑料改性广泛采用的方法。特别是在热塑性弹性体问世以后,共混型的烯烃类热塑性弹性体发展很快,因为力化学合成比其它化学合成方法具有工艺简单、成本低、性能容易调节的优点。即使是使用条件比较复杂、应力分析比较困难的轮胎也开始应用了橡-塑并用技术。我国早在 60 年代就已在轮胎中广泛采用天然橡胶与合成橡胶的并用技术。近年来在胶带、胶管、胶鞋以及橡胶工业制品中都采用了橡-塑并用技术。为了增加塑料制品的韧性,塑料制品也开始并用橡胶。很多并用过程既有力化学降解又有力化学合成反应。研究聚合物并用的力化学反应历程不仅可以改进现有聚合物的物理-化学改性方法,而且也寻找新的、性能更好的聚合物材料创造了条件。而研究聚合物使用过程中的力化学反应则可为提高聚合物制品使用寿命提供理论基础。

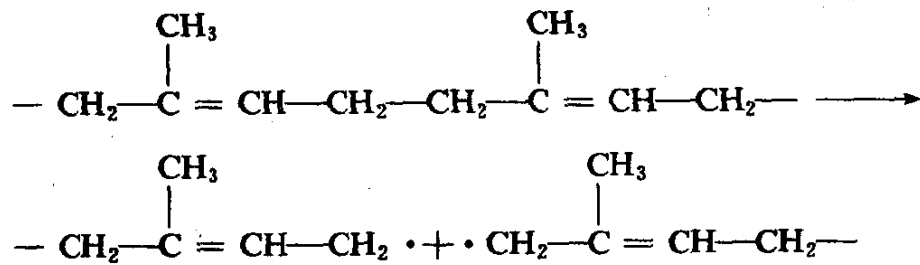
聚合物能够纯粹因链伸张所积蓄的弹性能引发化学反应。但是,在很多情况下是多种反应历程在起作用。例如,塑炼、混炼、压延和压出等加工过程中,以及在使用过程中的疲劳和磨损等等,都可能是力、热、氧和其它介质共同作用的结果。这些同时作用的历程决定过程的进程和生成物的性能。但是,力引发反应的历程与热反应历程以及纯化学反应历程有共同点,也有区别。力引发产生活性中心。如果力化学过程引发的是链过程,那么,它也和它典型的链过程一样,有链引发、链增长和链终止。力裂解产生的大游离基与热、光、辐射和化学引发剂等作用产生的大游离基一样,它们的活性决定于断裂处链和未配对电子所在的原子团的特性,它们的转化有许多共同之处,最终产物也相似。但是,不同的历程,游离基产生的原因也不同。聚合物在热和化学试剂作用下,引发反应的有效范围广,而力引发反应最有效的是分子量最高的分子链。聚合物在热作用下,所有原子都受到激发。热反应只与聚合物的化学特性有关,即主要与聚合物原子团的热稳定性有关,而与聚合物的分子量大小和分子量分布关系不大,

聚合物的热解产物是高分子或低分子物,分子量最低的产物是单体和(或)其它小链节低分子物,其反应特征是解聚或分解,反应温度系数是正值。聚合物的化学反应只与其链结构和原子基团、键类型有关,其反应产物同热反应一样是低分子或高分子物,最低降解到单体和(或)小链节低分子物,其反应具有很高的特征性,反应温度系数为正。聚合物分子的化学特性对力反应无决定性影响,它可以通过对聚合物力学性能的影响间接表现出它的作用,例如,键的类型和键能的大小影响降解的位置和降解速率。决定聚合物力反应的主要是分子量。力反应产物是不同分子量的大链节,通常不会生成单体,其反应特征是反应适度而且与聚合物力学性能有关。力化学反应与其它历程的主要区别是它具有负的反应温度系数。聚合物各反应历程的特征见表 1.1。

表 1.1 聚合物各种反应历程的特征

项目	机械的	热的	化学的
总效果	最高分子量反应	有效范围广	有效范围广
反应产物	大链节产物,通常无单体	单体和(或)小链节产物	单体和(或)小链节产物
反应特征	适度,与聚合物力学性能有关	解聚和(或)分解	高特征性
反应温度系数	负	正	正

力引发聚合物的化学反应首先是使化学键断裂成活性粒子,通常是游离基。如天然橡胶一般应均裂生成两种游离基:



但是,张士齐等对天然橡胶硫化胶在室温下进行屈挠龟裂试验后,用电子自旋共振法测定只获得一种游离基。这表明在这种条件下初级

游离基很不稳定,很快转变为含氧的次级游离基。这些次级游离基进一步转化则形成稳定的产物(图 1.1)。

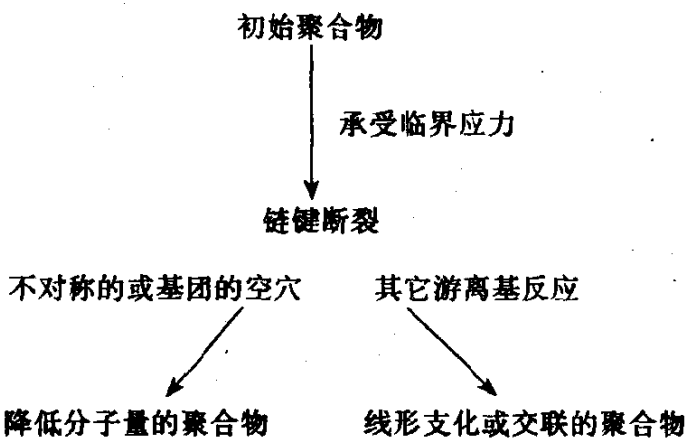


图 1.1 力化学的普通历程

聚合物力化学反应是与其相态和物理状态密切相关的。图 1.2 表明无定形聚合物粘弹行为的一般范围,在这个范围内可导致力化学转化。结晶和固态无定形聚合物的伸张和剪切模量通常在 10^3MPa 范围内。橡胶态聚合物的值约为 10^{-1}MPa ,该值尚随缠结和交联密

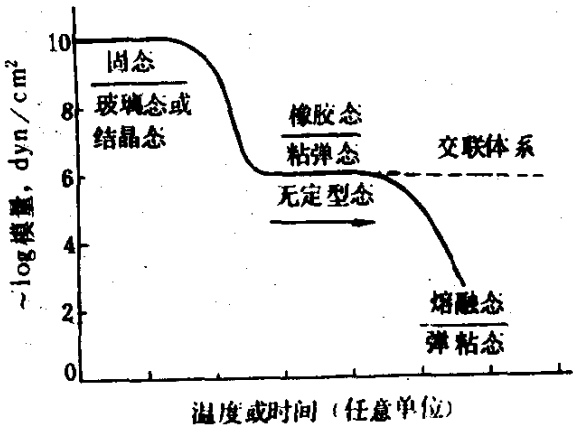


图 1.2 无定形聚合物的粘弹行为

度变化,模量可按橡胶弹性理论计算得到。图中各种状态的区间,不论是对温度坐标还是对时间坐标,都决定于聚合物性质。橡胶态区间的长度决定于聚合物分子量。低于缠结长度的低分子量线型聚合物没有橡胶态区域。高分子量聚合物的橡胶态的温度或时间区域较宽。交联聚合物是极端状况,直到交联键破裂以前它们维持橡胶状态而

不会出现熔融流动行为。

在固态、橡胶态和熔融态之间有明显的转折(见图 1.2)。通常,熔融态的纯粘滞力是不会使聚合物产生力化学反应的,因为熔融态意味着分子链间会产生整体的相对位移。如果熔融态聚合物会发生力化学化应,它必需具备橡胶态的弹性特征,使分子链键内积蓄足够的能量以引发分子链断裂。在熔融态和浓溶液中,缠结网能够为力化学反应提供弹性拉伸。固态聚合物的力化学反应位置发生在表面,也即在摩擦和断裂部位上。

参 考 文 献

1. Casale, A. and Porter, R. S., "*Polymer Stress Reactions*," Academic Press, New York, Vol. I, 1978; Vol. II, 1979.
2. Барамбойн, Н. К., 江婉兰等译,《高分子化合物力化学》,北京,化学工业出版社,1982.
3. Кузьминский, А. С. И Др., "Химические Превращения; Эластомеров" Глава 3, Москва, "Химия", 1984.
4. Jellinek, H. H. G. Ed., "*Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*", Chapter 7, Elsevier Scientific Publishing Co. New York, 1978.
5. Rånby, B. and Rabek, J. F., "*Polymer Properties and Application* 1" Chapter 8, Springer—Verlag, Berlin, 1977.

第二章 力化学反应历程

2.1 线型聚合物降解历程和动力学

2.1.1 概论

在力学过程中,变形的聚合物在单独的分子链上受到伸张。积蓄内力的大小主要决定于变形的程度和局部分子的分布。缠结链滑动、伸展或断裂决定于松弛速度。在熔融状态,解缠结和降解是一个决定于组成(缠结密度)和聚合物本体粘度的竞争过程,它依次是温度、聚合物分子量、分子量分布和化学结构聚合物链的有效横断面积和存在的侧基的函数。当一大分子受到剪切力,在低温时链较易断裂。链断裂的历程与其归因于本身的化学性质还不如归因于键在链上断裂的位置。

应力作用于聚合物的结果首先是某些超分子结构中序列的破坏。这是通过力作用在分子内和分子间的链上产生的。当应力超过某一较高的临界值时,聚合物链断裂。在临界应力以下认为没有降解或是很微弱。剪切力不稳定、湍动和“热点”使分子受到的剪切力不均匀,能影响降解。如果过程在溶液中进行,有溶解能力的介质浓度和性质也能影响力化学。实际上,在所有情况下链的断裂伴随着诸多因素的变化,如分子量降低,分子量分布改变、支化、交联以及新基团的形成等。这些作用使聚合物性能发生变化(化学的、物理的、力学的和流变学的),其结果决定于链断裂的位置,而它又决定于组成和条件。发生的降解反应与聚合作用的逆反应近似。随机降解是不完全缩聚的逆反应。另外,还有选择性的靠近链中间的链断裂以及有选择性的出现短链段的破裂。

由于机械活化热或氧化反应,当作用应力低于临界值时也能促进聚合物链断裂,机械应力促使聚合物链断裂的原因是鉴于:(1)原