

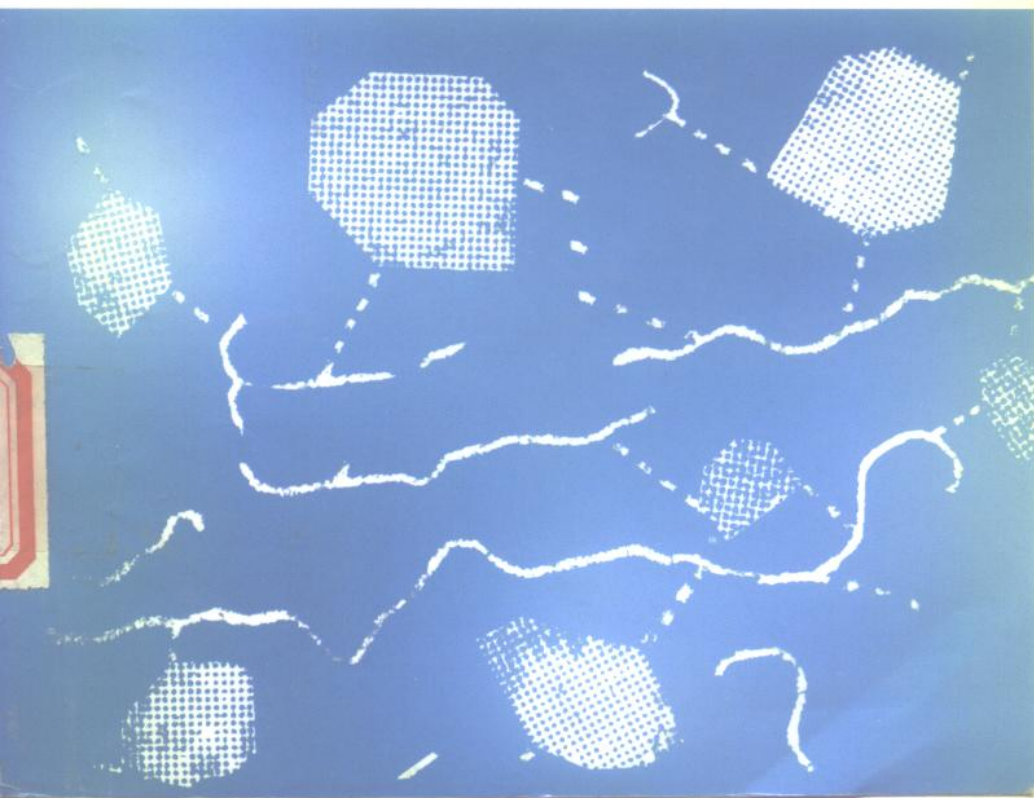
弹性体的化学改性

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

〔俄〕И.А. 图托尔斯基 Е.Э. 波塔波夫 А.Г. 什瓦尔茨 著



中国石化出版社



2752/62

弹性体的化学改性

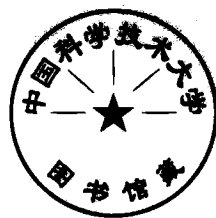
〔俄〕 И. А. 图托尔斯基

Е. Э. 波塔波夫 著

А. Г. 什瓦尔茨

吴棣华 贺年根 张立文 译
杨甦 王德充

吴棣华 审定



中国石化出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

弹性体的化学改性/ (俄) 图托尔斯基 (Т у т о р с -
к и й И А) 等著; 吴棣华等译. - 北京: 中国石化出
版社, 1997

ISBN 7-80043-716-7

I. 弹… II. ①图… ②吴… III. 弹性体-化学改性
IV. TQ 330.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 21215 号

Химическая Модификация Эластомеров

Туторский И А, Потапов Е Э, Шварц А Г

Химия 1993

*

弹性体的化学改性

[俄] И.А. 图托尔斯基 Е.Э. 波塔波夫 А.Г. 什瓦尔茨 著

吴棣华 贺年根 张立文 杨甦 王德充 译

吴棣华 审定

©已取得中文版专有出版权

版权合同登记号 01034

*

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 大 32 开本 10.5 印张 283 千字印 1—1500

1998 年 6 月第 1 版 1998 年 6 月第 1 次印刷

定价: 24.00 元

中 文 版 序

聚合物改性是当前聚合物化学与工艺广泛迅速发展的领域。作者积极参与了这个领域的创建和发展，并将此书奉献给广大中国读者。

可以说目前弹性体改性已进入一个崭新的阶段，这是由许多条件决定的。单体生产的资源逐渐减少，而价格却不断上涨，因此，各国橡胶工业界对天然橡胶的兴趣越来越大，原因是天然橡胶由可再生资源取得，价格也比较便宜。此外，天然橡胶生产与合成橡胶不同，它在生态上是无害的。

天然橡胶是内容丰富的化学改性的对象。以它作基础，通过化学转化，可以获得各种化学衍生物，如环化橡胶、卤化橡胶、环氧化橡胶、顺酐加成物等等，其中有些产品已在中国工业生产。

本书详细考察了天然橡胶和合成橡胶的各种改性方法，既有合成阶段改性，也有制品加工阶段改性。

应该指出，本书的重要特点是，以聚合物复合物的立体改性与表面现象的内在联系为基础，考察橡胶改性过程。二元酚和胺的衍生物以及硅烷浆料都是使聚合物粘结到纺织品、金属帘子线或玻璃纤维上的粘结活性添加剂和助剂。因此，研究它们的作用机理主要是针对确定聚合物及纤维的反应能力方面，弄清楚界面上生成相际间键的可能性，以及由弹性体到纤维的相际间传质。本书第三、四章及第七章就是为此而写的。

第二章专门考察了橡胶制品在各种因素作用下的表面改性，其中包括低温等离子体改性。提出了改性与宏观非均相的聚合物复合物的表面相互作用有关，也就是与在无穷大的相际间表面上的表面相互作用有关的观点。

1107667

还有另一种改性与表面现象有关的观点，认为由于改性剂的聚合或缩聚而出现了分散相，要考虑宏观非均相的聚合复合物中的表面现象。这种改性剂的典型代表就是丙烯酸酯低聚物、低聚胺和环氧低聚物，在本书的第五、六章可以看到。

作者通过在中国各大学、研究院、工厂作报告、咨询，与中国的橡胶专业工作人员有许多个人联系，现在把我们浅薄的著作提供给中国专家们评议，实在是莫大的荣幸。

作者 E.Θ. 波塔波夫

译 者 的 话

面对目前所谓“橡塑合流技术”正日新月异地发展所构成的对弹性体的明显挑战，很显然，弹性体的化学改性工作已成为人们研究与开发的热点之一。

本书系统地介绍了弹性体的化学改性的基本概念，阐述了弹性体的反应能力、构型和构象以及在各种状态下的化学转变。在此基础上，分别论述了弹性体分子链和硫化胶网络，在不同改性剂体系的影响下的主要结构转变。最后，对改性橡胶力学性能和粘结性能作出了评估，并提出了若干改进途径。

本书对广大橡胶工程技术人员（包括橡胶、轮胎和电缆等行业工程技术人员）均有参考价值。

本书作者之一 E.Э. 波塔波夫专为中译本作序。本书已于1993年在俄罗斯化学出版社（Химия）出版，书号 ISBN 5 - 7245 - 0168 - 6。

为阅读方便，本书正文已将原书“主要缩写词表”中的词全部译出，因此将该表删去。

在译文编写过程中，得到北京燕山石化公司研究院情报室戴长华和廖安生同志的大力支持，在此特表深切谢意。

本书共分八章，由吴棣华（第五、六章）、贺年根（前言、导论、第一、二章）、张立文（第三章）、杨甦（第七章）和王德充（第四、八章）翻译。全部译稿由王德充统稿和校对，吴棣华审定。

由于译者水平所限，译文中可能还有谬误之处，恳请读者斧正。原书中出现的某些印误，译者已尽力予以校正。

前 言

1989 年是 Charles Goodyear 发明橡胶硫化基本方法 150 周年纪念。发达国家的橡胶工业在过去这段时间内都完成了由制造轮胎、橡胶制品、胶鞋、医用品及其他制品部门向大规模生产的过渡。胶料的组成已非常复杂了。与天然橡胶并驾齐驱，又出现了品种繁多的合成橡胶。

加入橡胶组成的化学添加剂可分成若干类型。硫化类包括硫化剂、促进剂和硫化活化剂。橡胶制品的填充剂来源广泛，有有机的也有无机的。采用增塑剂可以简化胶料的制作，降低其粘度，并增大其塑性，而制品仍富有弹性。防老剂使产品寿命延长。

胶料的上述组分并不能解决所有技术问题和工艺问题，生胶和传统胶料组分的搭配可以说是千变万化不可穷举。轮胎工业上用的生胶品种有天然橡胶、合成异戊橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁基橡胶。在橡胶制品工业中，专用橡胶范围更是广泛。但改善橡胶性能的主要方向还是生胶和橡胶的化学改性。

目前橡胶改性剂应用很广泛。这是一种对生胶、胶料和制成品性质具有广泛作用的物质。例如，PY 型改性剂能提高生胶的粘结强度，消除轮胎组装时帘子线的负压，提高胎面胶的模量以及橡胶和帘子线的粘结强度。

本书对弹性体化学改性的理论和实际问题作了考察。

作者试图对弹性体改性问题从物理化学与工艺解决相结合上进行考察。

本书导论、第一、二章、第七章第三节和第四节由 И.А. 图托尔斯基撰写，第三、四章、第七章第五节由 Е.Э. 波塔波夫

撰写，第五、六、八章、第七章第一、二节由 A. F. 什瓦尔茨撰写。

作者感谢对本书内容提出意见和期望的人们，并在今后的工作中予以考虑。

内 容 提 要

本书研究了弹性体化学改性的反应机理,考察了橡胶-帘子线相际间的现象,论述了弹性体分子链和硫化胶网络在改性剂作用下基本结构的变化,提出了采用改性剂改善橡胶弹性、物理机械性能和粘结性能的途径。全书共八章,涉及改性理论概念、制品表面改性、组分相互活化改性、低聚物改性、可聚合性化合物和非聚合的低分子化合物改性等。本书内容丰富,材料新,具有较强的理论性与实用性。

本书适合橡胶、轮胎、电线电缆、胶鞋和其他有关工业部门从事科研、开发、生产的工程技术人员以及高等院校有关专业师生阅读参考。

目 录

前 言	
导 论	1
第一章 聚合物化学改性的理论概念	14
第一节 聚合物的反应能力	14
一、饱和聚合物	14
二、不饱和聚合物	20
三、共聚物	28
第二节 构型与构象	31
一、立构化学与构象效应	31
二、异构体的转化	41
第三节 各种状态下弹性体的化学转化	48
一、浓溶液	48
二、固体状态	50
三、水悬浮液	54
第二章 制品表面的改性	56
第一节 聚合物表面反应的特点	57
第二节 表面的等离子体化学改性	62
一、等离子体聚合反应机理	63
二、聚合物薄膜的形成	66
三、聚合物薄膜的性能	69
第三节 表面改性橡胶的性能及应用	71
第三章 组分相互活化改性	77
第一节 二元酚和六亚甲基四胺	77
一、酚胺络合物的生成	77
二、改性剂的热分解与缩合	87
三、改性剂与通用橡胶的相互作用	109
四、改性剂与氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯的相互作用	118

第二节 多元酚和三嗪	136
第三节 改性剂的活性添加剂	145
一、游离酚和酚树脂	145
二、有机酸和无机酸	147
三、胶体硅酸和天然硅酸铝	148
四、多卤化合物	153
第四章 改性剂存在下橡胶帘子线制品	
中粘性化合物的形成	162
第一节 改性剂及其各组分的传质	162
第二节 改性剂与聚酰胺的相互作用	166
第五章 橡胶的低聚物改性	172
第一节 酚类低聚物	172
一、酚类的某些物理化学性质	173
二、水溶性酚醛树脂	177
三、热塑性酚醛树脂	180
四、酚六亚甲基四胺树脂	188
第二节 环氧低聚物	202
一、环氧低聚物的特性	202
二、提高橡胶的粘结性	205
三、橡胶的强度性能和耐磨性	208
第三节 用烷基酚甲醛低聚物进行弹性体的硫化	210
一、含羟甲基的烷基酚甲醛低聚物	212
二、含溴甲基的烷基酚甲醛低聚物	214
三、含硫的烷基酚甲醛低聚物	214
第六章 用可聚合性化合物改性	217
第一节 改性的一般原理	217
第二节 丙烯酸酯低聚物	218
第三节 橡胶的结构与性能	223
第七章 用非聚合性低分子化合物改性	233
第一节 马来酸酐及马来酰亚胺	233
一、马来酸酐	233
二、双马来酰亚胺	234

第二节 芳香族亚硝基化合物	238
一、一般作用原理	238
二、丁基橡胶的改性	243
三、顺-1,4-聚异戊二烯的改性	245
四、用异氰酸酯改性的弹性体的硫化	249
五、多组分改性体系	251
第三节 异氰酸酯和聚氨基甲酸乙酯	255
一、在弹性体中引入异氰酸酯基	255
二、橡胶用二异氰酸酯交联	257
三、封端的二异氰酸酯	259
四、提高橡胶与帘子线的粘结强度	262
第四节 有机硅化合物	265
一、硅烷作为橡胶与填充剂的助粘剂	265
二、硅烷改性作用机理	270
三、其他有机硅化合物	276
第五节 用氨基酸和蛋白质改性	276
第八章 改性橡胶的力学性能和粘结性能	286
第一节 改性对橡胶性能的影响	286
第二节 改性剂与弹性体的相容性	289
第三节 相间相互作用的变化	294
第四节 硫化动力学和硫化胶的结构	299
第五节 强度和耐磨性	301
第六节 改性橡胶与织物帘子线的粘结强度	304
第七节 改性橡胶与镀黄铜金属帘子线的粘结强度	310
参考文献	314

导 论

合成聚合物问世前，天然橡胶化学改性就早已实现。例如，1910年 Garries 首先实现了天然橡胶的环化^[1]。最近，人们对橡胶的化学改性兴趣重新增长起来，这与某些天然资源，如石油的减少和必须保护环境有关。

化学改性赋予天然聚合物和合成聚合物以新的性质，实际上扩大了它们的应用领域。据预测，在大吨位聚合物领域，也就是说在那些生产规模达到年产几十万吨的品种中，预料不会有新聚合物合成，而只会有现有品种的改性。值得指出，利用化学改性可以制造那些不能用聚合或缩聚方法获得的聚合物。目前，使橡胶化学改性方法完善是轮胎工业和橡胶制品工业发展的一个主要方向。

橡胶的化学改性可以不用新型弹性体和胶料组分而大大改善它们的物理机械性能和物理化学性能，提高制品的可靠性并可长期使用，且维护方便。

采用化学改性方法，使前苏联的橡胶工业在利用合成弹性体代替天然橡胶的进程大大加快。

从节省能源的观点看，橡胶化学改性也是合理的，因为这样就可绕开耗费能量的新橡胶生产，可以降低胶料中生胶的含量，增大有机和无机填充剂的配比，有时还可用价廉易得的天然矿物代替昂贵耗能的胶料组分（例如胶态硅酸，工业炭黑），大大强化轮胎和橡胶制品生产的工艺过程。

要创造高效的改性橡胶体系，开发其应用的合理方法，只有在深入研究低分子多功能改性剂作用机理，研究其结构、性质、反应能力三者之间的相互关系，归根结底，在研究橡胶的性质和改性活性之间关系的基础上才有可能。

前苏联深入研究了轮胎橡胶和橡胶制品所用的一类以多元酚和含氮杂环化合物为基础的独特的改性剂，不仅可以改善橡胶的性能，而且可以使轮胎工业和橡胶制品由天然橡胶转向合成弹性体。

已经查明以二元酚为基础的改性体系，特别是已在橡胶工业中得到广泛应用的间苯二酚和六亚甲基四胺体系，改性作用机理的普遍规律，肯定了这种改性剂组分相互活化，并且与其他因素一起造成橡胶高活性的基本事实。根据发展出的概念和知识提出了许多新的改性体系，研究了它们的作用机制。

目前，以二元酚为基础的体系，在前苏联轮胎工业和橡胶制品工业中是应用最广的改性剂。

基本概念与定义

聚合物化学改性的概念是多方面的，它可以定义如下^[2]：“化学改性就是在大分子组成中引入少量别种性质的片段以定向改变聚合物的性质”。这样的定义足以完全表征改性过程，不过还可以补充一点，在改性过程中必须保留被改性聚合物的特性。

弹性体的化学改性可以在生胶合成阶段即由溶液或胶乳凝聚之前实施，也可以直接在生胶加工成相应的制品过程中实施。这里应该注意两种改性方法之间的重大差别，这种差别是由于在混合阶段改性时机械化学反应具有重要作用，例如聚合物游离基作为受体与改性剂的反应。残余的游离改性剂可以在硫化时由弹性体相向纤维型的聚合物相迁移，从而使橡胶和帘子线之间的结合加强。改性剂的热分解和缩合会生成微粒和多官能团的网络结点，而这些结点的分布就决定硫化橡胶的一系列性能。

生胶凝聚阶段的化学改性在洗掉催化剂之前进行，因此改性剂可与两种反应中心起反应：一种是主链上的 α -亚甲基和双键；另一种是大分子端位上的残余催化剂。催化剂影响改性剂和生胶反应的进行。

考虑到在溶液中合成的聚合物的稳定性较低，在洗掉聚合催

化剂之前，在生胶凝聚阶段的改性反应应该特别小心谨慎地进行。对这种改性工艺过程如同对整个合成橡胶生产一样，要求文明生产，严格遵守工艺规程。

生胶在加工过程中的改性也可以定义为“橡胶的化学改性”，其中包括生胶的改性和硫化网络的改性。所谓“橡胶的化学改性”一词应该理解为由于胶料组分中引入了能起反应的化合物（改性剂），它可以与弹性体大分子反应，在结构上生成少量官能基团，之后和橡胶中各种组分形成特殊的价键、分子间键以及吸附键。如果使用易聚合或易缩聚的改性剂，那么除上面提到的情况外，弹性体介质中还会生成聚合物-改性剂的新相，从而使整个体系具有微观非均相性质。一般来说，后一种改性剂的是最有效的。

在弹性体加工阶段进行的化学改性，可以归结为弹性体与作为胶料组分的有反应能力的低分子化合物——改性剂相互作用时，在生胶大分子结构中引入了少量新的官能团。这些官能团和改性剂本身一样，可以进一步参加硫化过程，形成硫化网络，在硫化胶中产生一定的微观非均相区，抑制生胶和橡胶的氧化过程，改善原始胶料和硫化胶的粘结性质。这一切都会使制品的应用性能大大提高，赋予它们以新的性质。因此，橡胶的化学改性是：包含着许多类型化学反应的复杂过程。

以传统的弹性体为基础制造橡胶制品时，变换改性化合物的类型和结构，可以获得各种效果。

聚合物的化学改性可以靠聚合物进行各种定向化学反应而实现。

所有聚合物各式各样的反应可以归结为四种基本类型：聚合物与低分子化合物的反应；聚合物的相似转变（不改变聚合度）；降解和交联；大分子与大分子反应。

已知的有机化学反应是这些反应的基础，也就是聚合物中的官能团像低分子化合物一样反应，因此我们可以把全部有机化学知识应用到聚合物上来。Flory 建立的官能团反应能力与相对分

子质量无关的原理是许多聚合物反应的基础^[3]。许多聚合物反应的动力学参数，如反应速率常数、活化能与其低分子化合物相同，其原因在于官能团片段迁移性（Сегментальная Подвижность）。这时，由于官能团加入聚合物链，扩散速率的减小被官能团接触时间的增长所抵消，导致有效碰撞数的增大。

目前橡胶工艺中因广泛采用各种改性方法，“改性”概念大为扩宽，甚至把胶料配方的任何形式改变都包括进去了，通常包括主要组分加料量的改变，一种促进剂、填充剂换成另外的等等。而这些无论如何也不能认作是橡胶的化学改性，文献[4]所持的态度是正确的。

化学改性的方法

全部化学改性方法可以分为如下三类^[2]：

1) 以已经合成的大分子与能在需要改性的聚集体中进行聚合或缩聚的低分子化合物相互作用，或与不发生聚合或缩聚的反应剂相互作用为基础的改性方法；

2) 以聚合物与高分子化合物相互作用为基础的改性方法；

3) 在聚合物合成阶段进行的改性方法。

所有这些方法现在都广泛用于制备各种聚合物材料。但是，在橡胶工艺的弹性体加工过程中，加入活性低分子化合物（或齐聚物）是最重要的改性方法，通常是在弹性体基质中加入能聚合或缩聚的，或不能聚合或缩聚的多官能化合物。当弹性体与这些化合物或大分子结构分解产物相互作用时可形成新的官能团。这种改性方法对橡胶工艺而言是最经济合理的。它无需增添生产设备，无需研究合成橡胶工业新工艺，不会使橡胶制品加工工艺过于繁杂。双烯弹性体在合成步骤中用适当单体共聚改性有时也有意义，但这种方法未广泛应用，其原因在于缺乏必要的共聚单体，合成过程复杂，成本太高，以及与进行共聚直接有关的困难。

目前在化学改性方面已积累了大量的实验材料，对它的概括

已作初步尝试，目的在于创建理论，确定改性方法、引入官能团的类型和制成品性质之间的关系。有许多专著已经考察了橡胶与弹性体的化学改性^[1~8]。

文献[9~13]阐述了大分子反应能力的若干理论观点，成为弹性体改性的基础。

大量文献资料虽未就改性剂个别类型或改性方法详细论述，却对已有材料进行了概括。

目前合成弹性体在胶料加工前采用有反应能力的低分子化合物改性的方法具有重大意义^[13]，双烯弹性体溶液和胶乳的环氧化^[15]就属于这种方法^[14]。在弹性体中引入环氧基可以大大改善以环氧化生胶为基础的橡胶的综合性能，尤其是它的粘结特性。环氧化天然橡胶目前已经工业生产，规模达年产 2000t。

用马来酸酐或酸改性的合成双烯弹性体（称为异戊橡胶 СКИ-3-МА），具有一定的实用意义。

在双烯弹性体中引入酸酐基大家早已知道，这种方法的机理已经研究得相当详尽。对于这种生胶及以其为基础的橡胶的性能已经研究清楚。还有许多研究工作试图在合成聚异戊二烯大分子链结构中，用羧基合成法引入羧基和酯基^[16]，可是在这种情况下只观察到大分子链的破坏。这些生胶和以它为基础的胶料具有很高的粘结强度和良好的粘附性能。

制造含氮芳基的合成聚异戊二烯（称为异戊橡胶 СКИ-3-01）是工业上合成聚异戊二烯重要的改性方法。这种胶采用合成聚异戊二烯与亚硝基化合物，特别是对亚硝基二苯胺及其同系物相互作用而成^[17,18]。

上述合成双烯弹性体在其加工前进行改性的方法得到极大的好评，并获得工业上的应用。然而到目前为止，大家知道许多种改性方法还处于研究阶段或者工业试验阶段，有关情况在很多综述^[13,19,20]和专著^[21~25]中有相当详细的阐述。这些改性方法包括加氢、羟基化、氢卤化、磺化、氯磺化、卤化、环化、辐射改性、氯醛与乙二醛相互作用、用偶氮二甲酸反应^[26]、腈反应、