

弹性体制造、加工和应用的 物理化学基础

〔苏联〕 A.C. 库兹明斯基 C.M. 卡冯 B.П. 基尔皮乔夫 著

化学工业出版社

弹性体制造、加工和应用 的物理化学基础

A. C. 库兹明斯基 著
〔苏联〕 C. M. 卡冯 著
B. П. 基尔皮乔夫

张隐西 陈跃庭 陈根度 译

化 学 工 业 出 版 社

**A. С. Кузьминский, С. М. Кавун,
В. П. Кирпичёв**

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ,
ПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ
МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1976**

弹性体制造、加工和应用的物理化学基础

张隐西 陈跃庭 陈根度 译

*

化学工业出版社出版

《北京和平里七区十六号楼》

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092^{1/32}印张13^{7/8} 字数305千字印数1—2,500

1983年1月北京第1版 1983年1月北京第1次印刷

统一书号15063·3369 定价1.45元

内 容 提 要

本书是一本应用理论专著，根据近年来聚合物物理-化学领域的新成就，全面系统地论述了橡胶加工及橡胶制品使用过程中发生的各种化学变化和物理-化学现象。作者首先展望了液体橡胶发展的前景，介绍了由齐聚物直接制造优质硫化胶的方法及其对橡胶工业发展带来的影响；详细讨论了通用橡胶的化学改性、橡胶的各种硫化机理以及硫化胶的老化与稳定；阐述了辐射硫化、弹性体的力-化学过程、橡胶加工工艺（着重介绍开炼、密炼、挤出及注射的加工原理和生胶、胶料的加工性能）、弹性体中的传递现象和橡胶的热物理性质。

本书可供橡胶制造、加工和应用的广大工程技术人员、科研工作者及有关高等院校师生阅读，也可供橡胶专业以外的其它聚合物科学与材料领域的科技工作者参考。

本书由张隐西（前言、第四章、第八章）、陈跃庭（第二、三、六、九章）和陈根度（第一、五、七章）合译，最后由张隐西进行了统一和审核。

前　　言

本书作者给自己提出的任务，是向从事橡胶生产的广大工程技术人员和科学工作者，介绍弹性体化学和物理领域的现代成就。

不断增加的科技情报资料，分散于大量期刊、文集和专利文献中，需要定期地加以整理和总结。这种“总结”有助于许多专家迅速掌握新的情报，并帮助他们在科学的研究和技术工作中成功地利用这些情报。

在编写本书时，作者清楚地看到，在弹性体化学和物理发展的现阶段，实际上不可能在一本书中用同等的水平阐述这一迅速发展的科学领域的各个方面。因此，作者只是把注意力集中在某几个方面。在讨论弹性体的制造方法时，作者主要叙述了由单体和齐聚体直接制取硫化胶的方法。在这一过程中，同时发生分子链的增长和形成空间网络，这一方法日益广泛地用于工艺实践中。

有机化合物和聚合物的化学动力学以及反应活性方面的最新成就，使得我们能更周密地论述生胶和硫化胶化学的经典章节——硫化和老化，以及比较新的材料——弹性体的辐射化学和力化学转变。在叙述这些章节时，特别注意到聚合物本体中反应的特点以及评价竞争化学转变可能性的动力学和能量准则。

在本书中还包括了弹性体迁移过程和力学性能的章节，以及生胶和混炼胶加工的章节。目前尚缺少能够把这些问题

与上述的材料研制问题和橡胶工艺中最重要的流变和热物理问题进行综合论述的书或专著。作者编写这些内容，目的是希望能在某种程度上填补这一空白，以供橡胶科技工作者使用。

因为书中讨论的某些问题尚有争论，所以在叙述中尽可能地对比介绍了不同作者的观点。

本书反映了许多苏联和外国学者的著作。这些学者主要有：

А. П. 阿列克山德洛夫 (Александров)、К. А. 安德里安诺夫 (Андианов)、Г. М. 巴尔捷涅夫 (Баргенев)、М. В. 沃利肯斯坦因 (Волькенштейн)、Г. В. 维诺格拉多夫 (Виноградов)、В. Е. 古利 (Гуль)、Д. Л. 费久金 (Федюкин)、Б. А. 多加德金 (Догадкин)、Б. А. 多尔戈普洛斯克 (Долгоплоск)、В. Ф. 叶夫斯特拉托夫 (Евстратов)、В. А. 卡尔金 (Каргин)、П. В. 列别捷夫 (Лебедев)、С. С. 麦德维杰夫 (Медведев)、Г. Л. 斯洛尼姆斯基 (Слонимский) 以及L. 贝特曼 (Bateman)、W. 沃森 (Watson)、N. 格拉西 (Grassie)、S. 吉门 (Gehman)、G. 吉 (Gee)、H. 马克 (Mark)、J. 列·勃拉斯 (Le Bras)、L. 马林斯 (Mullins)、L. 特雷洛尔 (Treloar)、A. 托博尔斯基 (Tobolsky)、P. 弗洛利 (Flory)、E. 法默 (Farmer)、A. 查尔斯比 (Charlesby)、W. 谢勒 (Scheele)、H. 施陶丁格 (Staudinger) 等。在编写本书时，作者已经考虑到书中涉及的某些问题在不久前出版的 Б. А. 多加德金、Г. М. 巴尔捷涅夫、Ю. С. 祖耶夫 (Зуев)、В. Е. 古利、В. Н. 库列兹尼奥夫 (Кулезнёв) 等人的专著以及许多文集和译著中已有了详细的反映。

此外还注意到苏联工业发展的远景趋势，不是扩大现用橡胶品种，而是对其进行化学改性，以制取具有一系列新性能的弹性体。

本书各章节的执笔者是：第一章1.1.节——С. М. 卡冯（Кавун），第一章1.2节——А. С. 库兹明斯基（Кузьминский）和С. Н. 阿尔金娜（Аркина），第二章——В. П. 基尔皮乔夫（Кирпичёв）和С. М. 卡冯，第三章——Ф. Б. 古别尔（Губер），第四章——С. М. 卡冯，第五章——А. С. 库兹明斯基和Т. С. 费多谢叶娃（Федосеева），第六、七章——А. С. 库兹明斯基，第八章——М. Ф. 布欣娜（Бухина），第九章——С. А. 列伊特林格尔（Рейтлингер）。Т. Д. 玛利切夫斯卡娅（Мальчевская）和Л. А. 奥克先季叶维奇（Оксентьевич）也参加了书中个别章节的编写。

显然，本书不可能没有缺点，作者欢迎读者提出批评意见。

作 者

目 录

前言

第一章 由液体橡胶和橡胶-齐聚体混合物制造弹性体	1
1.1. 由碳链齐聚体制造弹性体	1
1.1.1. 液体橡胶的合成方法	2
1.1.2. 液体橡胶的交联方法及硫化胶的性能	9
1.1.2.1. 不预增液体橡胶的分子量制造弹性体	9
1.1.2.2. 有端官能团的(链增长)液体	
橡胶的交联	12
1.1.3. 应用范围	19
1.2. 用能够聚合的齐聚丙烯酸酯和橡胶制造硫化胶	21
参考文献	36
第二章 弹性体的化学改性	40
2.1. 概述	40
2.1.1. “化学改性”的基本概念	40
2.1.2. 弹性体化学反应的一些特点	41
2.1.3. 弹性体的反应能力	44
2.1.3.1. 聚二烯烃的化学性质	44
2.1.3.2. 饱和弹性体的化学性质	46
2.2. 橡胶的氢化	47
2.2.1. 多相催化氢化	48
2.2.2. 均相催化氢化	49
2.2.3. 氢化橡胶的性质	51
2.3. 橡胶的环氧化	52
2.4. 橡胶的碘化	57

2.5. 含硫化合物对橡胶的化学改性	61
2.6. 碳烯对橡胶的改性	65
2.6.1. 碳烯的某些性质	65
2.6.2. 碳烯对聚二烯烃的改性	66
2.7. 不饱和化合物对橡胶的改性	69
2.7.1. 顺丁烯二酸酐衍生物与橡胶的游离基反应	71
2.7.2. 聚二烯烃与顺丁烯二酸酐及其它不饱和 化合物的“热”反应	72
2.7.3. 橡胶顺丁烯二酸酐及其衍生物改性 产物的性能	74
2.8. 橡胶的异构化	75
2.9. 橡胶的两步化学改性	78
2.10. 不饱和弹性体的其它化学改性反应	80
参考文献	83
第三章 生胶和胶料的加工	87
3.1. 生胶和胶料的流变性能	87
3.2. 生胶和胶料的流变性能对其加工的影响	95
3.2.1. 开炼机及压延机	95
3.2.2. 密炼机	97
3.2.3. 挤出机	101
3.2.4. 注射	105
3.3. 生胶和胶料的工艺性能	
3.3.1. 生胶和胶料的粘度	109
3.3.2. 加工后胶料的收缩	109
3.3.3. 加工后生胶或胶料的表面状态	110
3.3.4. 生胶和胶料与加工设备工作表面的 相互作用特性	110
3.3.5. 开炼性、压出性和压延性	110
参考文献	111

第四章 通用橡胶硫化的化学	114
4.1. 无硫硫化剂的硫化	115
4.1.1. 过氧化物硫化	115
4.1.2. 其它无硫体系的硫化	125
4.1.2.1. 多卤素化合物的硫化	125
4.1.2.2. 二和多官能不饱和化合物的硫化	130
4.1.2.3. 烷基酚甲醛衍生物的硫化	136
4.2. 无元素硫的含硫有机化合物硫化	143
4.2.1. 二硫化四烷基秋兰姆硫化	144
4.2.2. 二硫代二吗啉硫化	159
4.3. 硫黄硫化	165
4.3.1. 无促进剂的硫黄硫化	165
4.3.1.1. 动力学	166
4.3.1.2. 产物结构和反应机理	167
4.3.2. 用促进剂和硫黄硫化橡胶	177
4.3.2.1. 硫化促进剂作用的特点	177
4.3.2.2. 在二硫化二苯并噻唑存在下	
硫黄与烯烃和聚合物的反应	178
4.3.2.3. 在促进剂2-硫醇基苯并噻唑存在下硫	
黄与烯烃及聚二烯的相互作用	184
4.3.2.4. 在次碘酰胺促进剂存在下硫黄与烯烃	
及聚二烯的反应	188
4.3.2.5. 在有机碱存在下硫黄与烯烃及聚二烯	
的相互作用	192
4.3.3. 在活性剂存在下用促进剂和硫黄硫化橡胶	194
4.3.3.1. 硫黄硫化时活性剂作用的基本规律	194
4.3.3.2. 不同金属氧化物对二硫化物促进剂和次	
碘酰胺促进剂反应的影响	198
4.3.3.3. 硫化络合物的形成和结构	199

4.3.3.4. 在橡胶基体中硫化络合物的分解, 交联先导体的形成和分解	203
4.3.3.5. 在促进剂和活性剂存在下硫黄硫化各阶段的机理	208
4.3.3.6. 硫化诱导期理论	213
4.3.3.7. 多硫交联键的次级反应, 后硫化(过硫化)和返原现象	215
4.3.3.8. “半高效”和“高效”硫化体系的硫化	220
4.4. 结语	224
参考文献	226
第五章 橡胶的辐射硫化和改性	234
5.1. 辐照弹性体中的主要辐射化学反应	234
5.1.1. 交联与裂解	235
5.1.2. 在射线作用下弹性体交联过程的基本规律	238
5.1.3. 析出气体	247
5.1.4. 辐射反应过程中不饱和度的变化	248
5.2. 辐射硫化	250
5.2.1. 多组分体系的辐射反应特点	251
5.2.2. 辐射硫化工艺的特点	253
5.2.3. 辐射硫化胶的性能	254
5.3. 硫化胶及胶料的辐射改性	256
参考文献	257
第六章 弹性体的力化学过程	261
6.1. 强机械应力的作用	263
6.1.1. 橡胶的力学降解	263
6.1.2. 交联弹性体的力学降解	273
6.2. 弹性体疲劳过程中发生的化学过程	275
6.3. 橡胶磨耗时的化学过程	279

6.4. 交联弹性体在静负荷下的化学过程	280
参考文献	289
第七章 弹性体的老化和防护	291
7.1. 热老化	291
7.1.1. 热氧化	291
7.1.2. 阻滞氧化	296
7.1.3. 抗氧剂的结构及其阻滞能力	303
7.1.4. 防老剂的溶解度和挥发性	312
7.1.5. 变价金属对橡胶氧化的作用	313
7.1.6. 多价金属对橡胶和硫化胶作用的防护	315
7.1.7. 硫化胶氧化的特点	319
7.2. 硫化胶的大气老化	327
7.2.1. 硫化胶的臭氧龟裂及其防护方法	327
7.2.2. 高温下的大气老化	339
7.3. 耐热弹性体	340
7.3.1. 耐热硅橡胶	340
7.3.2. 含氟弹性体	344
参考文献	357
第八章 生胶和硫化胶的力学性能	361
8.1. 平衡高弹形变	361
8.2. 弹性体的松弛现象	368
8.3. 弹性体的低温性能	384
8.3.1. 玻璃化	384
8.3.2. 结晶	388
8.4. 强度性能	396
8.5. 硫化胶的热物理性质	402
参考文献	406
第九章 弹性体中的传递过程	410
9.1. 传递过程简介	410

9.2. 气体和蒸汽在弹性体中的扩散	413
9.3. 气体和蒸汽在弹性体中的溶解度	416
9.4. 气体和蒸汽在弹性体中的渗透性	418
9.5. 液体在生胶和硫化胶中的扩散	422
9.6. 固体物质在弹性体中的溶解与扩散	424
9.7. 弹性体-弹性体体系中的自扩散与互扩散	427
参考文献	429

第一章 由液体橡胶和橡胶-齐聚体 混合物制造弹性体

近年来，用齐聚体（олигомер）、单体、以及橡胶-齐聚体混合物制造硫化橡胶的方法正在获得迅速的发展。这一方法所采用的化学转化（缩合，三维接枝共聚）与合成一般线型弹性体的反应有许多共同点。因此，橡胶和硫化橡胶的合成方法之间的界线正在开始消失。无论从技术观点还是从经济观点来看，这无疑是一种先进的趋势，尽管在建立弹性体新工艺的道路上还有不少困难。

本章论述的问题，涉及到采用工业规模生产的二烯烃、链烯烃及其共聚物为基础的官能和非官能齐聚体（这些齐聚体的分子组成与高分子弹性体相似，所以被称为液态橡胶^[1~14]）以及齐聚丙烯酸酯（олигозифиролат）。

1.1. 由碳链齐聚体制造弹性体

液态橡胶一般被认为是分子量从250到3000、稠度从油状到树脂状并能够浇注的聚合物。为了与高分子弹性体相区别，液体橡胶被称为齐聚体（олигомер）或预聚体（предиономер）（后一术语表示带末端官能团的齐聚体）；在国外文献中常称液体橡胶为烃油（углеводородное масло）或二烯烃树脂。

目前，以工业规模生产的各种组份的低分子聚合物（聚酯，聚醚，聚酰胺聚硫，聚二烯，二烯与链烯烃共聚物等）

有100多种，它们可能含有各种官能团（羧基、羟基、硫醇基、胺基，环氧基，异氰酸酯基，卤素）。在浇注型聚氨基甲酸酯弹性体的工艺中，应用聚酯和聚醚已为人们所熟知^[1,4~8]。聚硫齐聚体也广泛应用于制造各种混合料（компаунд）和密封膏^[2,3]，本章将不予叙述。

双官能齐聚二烯以及二烯与链烯烃的共聚物，只是不久前在工业合成工艺方面取得成功之后，才开始用于浇注型聚氨酯制品的生产中^[1,3,6,12]。与此同时，也增加了非官能碳链齐聚体的产量。对碳链齐聚体之所以发生兴趣，首先是因为有前景建立比较简单和比较便宜的橡胶制品（轮胎、橡胶工业制品以及一些生活用品）生产浇注工艺^[1,9~11]。表1.1列举了国外工业规模生产的链烯烃和二烯类液体橡胶。苏联目前生产数种的丁二烯和甲基丙烯酸的液体共聚物以及丁二烯、丙烯腈和甲基丙烯酸的液态三元共聚物^[21~23]，也试生产了丁二烯、丁二烯和异戊二烯、丁二烯和丙烯腈的齐聚二烯二醇（表1.2）。正在进行液体乳液橡胶的试验，其中有聚丁二烯СКД-Ж、丁二烯和苯乙烯共聚物 СКС-30РПЖ、丁二烯和二乙烯基苯的共聚物 СКДС-Ж、丁二烯和2-甲基-5-乙稀基吡啶共聚物 СКМВП-10Ж、丁二烯和丙烯腈共聚物 СКН-26Ж等^[2,10,31]。

1.1.1. 液体橡胶的合成方法

大分子末端不含官能团的液体橡胶的合成方法，与高分子弹性体的合成方法并无原则上的区别。可以在本体、乳液和溶液中将相应的单体聚合。

α,ω -双官能齐聚二烯或二烯与链烯烃共聚物的合成则与此不同，增加了复杂而又难以控制的反应阶段。因此，与一般弹性体相比，带官能团的液体橡胶暂时还很昂贵（例如，

表 1.1 国外生产的液体橡胶

公司(国家)	商品牌号	单体组份	端官能团类型	官能度	分子量	25℃时粘度(泊)	文 献
美国锂公司(美国)	Литен(A,P,Q, GH,Y)	丁二烯	—	0	500~3000	0.3~200 (3~2000)	[2,6页;3, 21页;14]
恩杰化学公司(美国)	Бутон-100 Бутон-A-500	丁二烯、苯 乙稀 (80:20)	— — —	0 8000~10000 9000~10000	300~350 (3000~3500) 400~470 (4000~4700)	— [2,5页]	—
美国合成公司(美国)	Флосбрен 25	丁二烯、苯 乙稀 (75:25)	—	0	2000~15000	40~800 (400~8000)	[2,6页]
许尔斯公司(西德)	Пашель Хюльс	丁二烯	—	0	1000~3000	0.75(75)和 3(30),20℃时	[2,8页]
菲利浦石油公司 (美国)	Бугарез	丁二烯	—	0	1500	2.5(25),38℃ 时	[2,4页]
	Бугарез	丁二烯	—OH	—	1500	—	[2,4页;3, 20页;14]
	Бугарез НТ	丁二烯	—COOH	—	1500	—	[2,8页;3, 21页;14]
日本曹达公司(日本)	Ниско РВ	丁二烯	—OH	—	1000~5000	—	[2,4页;3, 20页;15]
古德里奇化学公司 (美国)	Хайкар СТВ	丁二烯	—COOH	~2	4800	39.5(35)	[1,26页;9]

续表

公司(国家)	商品牌号	单体组份	端官能团类型	官能度	分子量	25℃时粘度 帕·秒(泊)	文献
古德里奇化学公司 (美国)	Хайкар СТВН	丁二烯、丙 烯腈	-COOH	-	3270	120(1200), 27℃时	[1,26页; 16]
	Хайкар МТВН	丁二烯、丙 烯腈	-SH	-	1700	42(420), 27℃时	[1,26页; 16]
聚硫公司(美国)	HC-434	丁二烯	-COOH	1.9~ 2.25	3800	23(230)	[1,26页;9]
通用轮胎公司(美国)	Телаген S	① 丁二烯	-COOH	-	-	-	[1,26页;9]
阿尔卡化学位公司 (美国)	Телаген СТ	丁二烯	-	-	-	-	[1,18页;9]
	Поли-BDR-15M	丁二烯	-OH	2.5~2.8	3000~3500	22(220), 30℃时	[1,26页; 10,17]
	Поли-BDR-45M	丁二烯	-OH	2.2~2.4	2500~2800	5(50),30℃ 时	[1,26页; 10,17]
	Поли-BDCS-15	丁二烯、苯 乙烯	-	2.5~2.8	2800~3300	22.5(225), 30℃时	[1,26页; 10,17]
	Поли-BDCN-15	丁二烯、丙 烯腈	-	1.5~2.8	3300~3800	50(500), 30℃时	[1,26页; 10,17]
聚合物公司(加拿大)	XPRD-B241	丁二烯	Br-烯丙基	-	5800~6300	75~110 (750~1100)	[1,26页; 18]
恩杰化学公司(美国)	Утрезиол Утрез	异丁二烯	-OH -COOH	~2 ~1.8	~2800	-	[1,30页; 19,20]

(1) 氢化产品