

橡胶译丛

Xiangjiao yicong

第四輯

化学工业部橡胶工业研究设计院 編

化学工业出版社

橡 胶 译 丛

第 四 輯

化学工业部橡胶工业研究设计院 編

化学工业出版社

橡 胶 译 丛

第 四 辑

化学工业部橡胶工业研究设计院 编

化学工业出版社 出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 850×1168 公厘¹/₃₂ 1959年5月第1版

印张: $2\frac{26}{32}$

1959年5月第1版第1次印刷

字数: 71 千字

印数: 1—2000

定价: (10) 0.50 元

书号: 15063-0505

目 录

通用橡胶和特种橡胶的合成問題.....	Б.А. 多尔哥蒲洛斯克(3)
嵌段和接枝聚合物.....	И.И. 拉德禪科(15)
发展炭黑工业的几个問題.....	Б.Б. 米哈依洛夫 Б.И. 祖耶夫(31)
放射性同位素在橡胶工业中的应用.....	М.Я. 卡布魯諾夫等(36)
γ -射綫对弹性体硫化胶的作用	(43)
提高含油量对油填橡胶物理机械性能和制造工艺的影响	
.....	W.K. 塔弗特等(47)
橡胶工厂炼胶車間的生产能力.....	W.C. 威克(66)
胶料快速檢驗法.....	A.H. 瑪利(72)
开放式炼胶机滾筒之速比.....	A.L. 巴克(77)
近代橡胶压延設備(續).....	N.J. 艾尔达(79)
硫化橡胶制品用的“MHC”及“MHA”型半自动平板硫化机	
.....	Б.Б. 馬特維也夫等(84)
文摘:	
生胶用木質素衍生物补强	(89)
含木質素的天然和合成橡胶硫化胶的性能	(89)
采用木質素提高輪胎行駛里程	(90)

橡 胶 译 丛

第 四 輯

化学工业部橡胶工业研究设计院 編

化学工业出版社

目 录

通用橡胶和特种橡胶的合成問題.....	Б. А. 多尔哥蒲洛斯克 (3)
嵌段和接枝聚合物.....	И. И. 拉德禪科 (15)
发展碳黑工业的几个問題.....	Б. Б. 米哈依洛夫 Б. И. 祖耶夫 (31)
放射性同位素在橡胶工业中的应用.....	М. Я. 卡布魯諾夫等 (36)
γ -射綫对弹性体硫化胶的作用	(43)
提高含油量对油填橡胶物理机械性能和制造工艺的影响	
.....	W. K. 塔弗特等 (47)
橡胶工厂炼胶車間的生产能力.....	W. C. 威克 (66)
胶料快速檢驗法.....	A. И. 瑪利 (72)
开放式炼胶机滾筒之速比.....	A. L. 巴克 (77)
近代橡胶压延設備(續).....	N. J. 艾尔达 (79)
硫化橡胶制品用的“МПC”及“МІА”型半自动平板硫化机	
.....	Б. Б. 馬特維也夫等 (84)
文摘:	
生胶用木質素衍生物补强	(89)
含木質素的天然和合成橡胶硫化胶的性能	(89)
采用木質素提高輪胎行駛里程	(90)

通用橡胶和特种橡胶的合成問題

Б.А.多尔哥蒲洛斯克

本文所述为最有前途的通用和特种橡胶的合成問題的近况。

通用橡胶

1. 聚异戊二烯

有关目前所用各种方法而制得的聚异戊二烯和天然橡胶的結構和性能列于表 1。

在 $+5^{\circ}\text{C}$ 或低于 $+5^{\circ}\text{C}$ 的溫度下,用乳液聚合法所制得的聚异戊二烯,主要是由反式 1—4 鏈节組成的,其无填料胶料在伸张时不能定向,而且机械性能不好,这种情况的产生是由于生胶結構的不均一性,以及 1—4 鏈节按“头—尾”和“头—头”的位置排列得很紊乱。这証实了在鏈中 1—2 鏈节与 3—4 鏈节的数量是相等的,因此在鏈增长的过程中聚合物基团向异戊二烯第 1 和第 4 碳原子冲击的或然率是相同的。

全苏合成橡胶科学研究院研究出了用金属鋰作催化剂以制得聚异戊二烯合成橡胶СКИ的方法,这是一个巨大的成就。这种橡胶含有 90% 以上的順式 1—4 鏈节的异戊二烯,其机械性能和彈性非常接近于天然橡胶,在伸张很大时发现有关結晶效应。按照結構的均一性来講,聚异戊二烯合成橡胶不如天然橡胶,这是由于其生胶鏈中存在少量的反式鏈节,它的結晶能力也比天然橡胶低,以及由于溫度的提高对其性能的恶化影响很大。根据某些工艺性能(特别是粘着性)来看,聚异戊二烯合成橡胶也不如天然橡胶。必須指出,根据实验室的实验,原則上可以显著的改善聚异戊二烯合成橡胶的結構和性能。近年来这种橡胶将进行大规模的工业生产。利用齐格列尔催化剂在乳液中进行异戊二烯的聚合,可以得到在結構和性能上与天然橡胶和馬來树胶完全一样的橡胶。合成馬來树胶也可用氧化催化剂来制取。

根据已有的試驗資料及半生产性的資料可以認為工业规模的合

聚異戊二烯合成橡胶与天然橡胶的结构和性能 表 1

橡 胶	结 构				玻璃化 温 度 $T_g^{\circ}\text{C}$	未加填料的硫化胶性能			
	順 式	反 式	鏈 节			扯断力 公斤/ 厘米 ²	相对伸 长 率 %	永 久 变 形 %	弹回力 %
	1—4	1—4	1—2	3—4					
	百 分 比								
天然橡胶	95~ 100	—	—	5以下	-70	300	850	12	67
馬來树胶	—	100	—	—	-70	200~ 250	850	12	—
聚异戊二烯(在 +5°C或低于+5°C时 用乳液聚合法所制得 的)	—	88	7	5	-67	270	850	25	67
聚异戊二烯合成橡胶CKH	70	24	2	4	-68	270	1200	14	66
聚异戊二烯(齐格 列尔催化剂所制得)	95	—	1	4	-70	250	850	15	67
合成馬來树胶	—	98	—	2	—	—	—	—	—

成天然橡胶和馬來树胶的問題，在最近几年将全部解决。

2. 聚丁二烯

所有的二烯中作为合成高弹性物质用的原料丁二烯是最有意义的。因为聚丁二烯 1—4 的玻璃化温度最低，为 -105°C 。但目前我們还不能預见順式聚丁二烯 1—4 的全部机械性能和工艺性能，因此还不能很有把握地肯定这种聚合物在工业上的发展前途。

用催化聚合方法制取的純的反式聚丁二烯 1—4 是熔点为 130°C 左右的結晶体，在合成仅含 1—4 順式或反式鏈节的“最好的”聚丁二烯时，必須在鏈內产生一种能够减小結晶效应的破坏力量。表 2 中的資料表明，在生产或試驗条件下所制得的聚丁二烯的性能和結構。

在室溫下于乳液中，或在碱金属的作用下进行聚合所得的聚丁二烯，其无填料胶料的硫化胶强力很低，而且只有在加入大量的活性填充剂后才能使用。当乳液聚合的温度降低到 -35°C 时，由于增加了反式鏈节的数量，因而提高了鏈的均一性；这样就可以制出即使不加填充剂其硫化胶强力也很高的聚合物。这点說明，用丁二烯聚合物制造高弹性胶料基本上是可能的。很明显用催化聚合法来解

聚丁二烯的结构和性能

表 2

催 化 剂	1—4鏈节 的 含 量 %	玻璃 化 温 度 °C	无填料胶料的性能			
			扯断力 公斤/厘 米 ²	相对伸 长 率 %	永久变形 %	弹回力 %
鈉	30	-54	15	800	20	55
鉀	55	-60	20	800	30	60
鋰和丁基鋰	75	-72	20	700	30	62
R· 在+50°C时	80	-86	28	850	22	65
R· 在-35°C时	84(反式)	-80	190	930	36	—
齐格列尔催化剂	97~100	-105	90	350~400	20~24	—

决这一问题是最有效的。目前使用由金属有机化合物和卤化钛所制成的催化剂,可以获得几乎完全是由大部分为顺式的1—4鏈节组成的聚丁二烯,将来,将要研究获得純的顺式聚丁二烯的方法。

3. 乙烯与 α -烯烃的共聚物

聚乙烯是高弹性物质(玻璃化温度为 -90°C 左右),这种物质的结构由于具有高度的均一性,因而处于结晶状态。当在聚乙烯内加入侧鏈时其结晶状态即被破坏,同时产生非晶体的生胶类似物。非晶体的聚丙烯可用催化剂络合物聚合丙烯的方法制取。非晶体聚丙烯其玻璃化温度为 -35°C ,聚 α -丁烯的玻璃化温度为 -42°C ,而聚 α -庚烯则为 -48°C 。显然,脂肪族基侧鏈长度的增长对鏈曲挠性没有显著的影响(表3)。

作为通用高弹性物质,乙烯和丙烯(2)或其它 α -烯烃的共聚物是有特殊意义的。当丙烯和乙烯的鏈节在共聚物鏈中相间排列时,其结构完全类似氢化的天然橡胶。鏈中含有少量残余二烯(2)的共聚物可用普通方法进行硫化。显然,乙烯与其它 α -烯烃,尤其是与异丁烯(4)、 α -丁烯等的共聚物和乙烯与丙烯的共聚物来比較具有较高的弹性。这种橡胶按其耐热和耐氢老化的性能来讲应大大地超过天然橡胶和一般合成橡胶的硫化胶。根据上述特点以及原料来源容易,因此,这种橡胶的发展很有前途。

4. 羧基橡胶

通用合成橡胶的制取不仅可用仿效天然橡胶结构的方法,也可采用在伸张下定向或结晶的合成方法来获得结构均一的聚合物。以

侧链对聚乙烯玻璃化温度的影响

表 3

聚 合 物	玻璃化温度℃
1. a) $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\sim$	-90
6) $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\sim$	-35
b) $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\sim$	-42
r) $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\sim$	-48
2. $\sim(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$	
3. $\sim(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\sim$	
$\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$	

由羧基橡胶制成的硫化胶性能

表 4

羧基橡胶的类型	弹回力	扯断力	相对伸	永久变形	抗切口扩	在100℃下老化 144小时后	
	%	公斤/厘米 ²	长 率 %	%	张(在破 坏前的伸 张次数)	扯 断 力 公斤/厘米 ²	相对伸 长率, %

由羧基橡胶制造的无填料的硫化胶

丁二烯橡胶	72	330	650	20			
异戊二烯橡胶	70	275	780	35			
苯乙烯和丁二 烯共聚物	68	300	600	22			
丙烯腈和丁二 烯共聚物	—	500	825	25			

碳 黑 硫 化 胶

天然橡胶	50	370~400	750~850		270,000	59	335
CKC-30A	51	240	750	27	130,000	11	310
CKC-30A 羧基橡胶CKC-30A	59	370	800	26	>360,000	372	800

烯混合物进行聚合的方法，所制得的橡胶 CKC—30A 是目前最主要的一种通用橡胶。在这种橡胶内加入适当的油类可以从本质上改善橡胶的工艺性能，并减少橡胶多次变形的生热量。这种生胶在生产中应掌握的几个主要问题有：

(1) 掌握不需要采用热氧塑炼就可软化生胶的工业生产过程；

(2) 采用新的乳化剂代替二烷基萘磺酸钠，特别是歧化松香或氢化松香。

(3) 选择与采用新型的最易与生胶混合的油类。

最好的通用橡胶是乳液状聚氯丁二烯橡胶，这种乳液状聚氯丁二烯橡胶由于具有很大的结构均一性（其链几乎完全是由反式 1—4 链节组成），因此其无填料橡胶的强度很大；但随着温度的提高橡胶强度则急剧下降。由于具有高度的机械性能和耐氢与臭氧的性能，以及在碳氢化合物的溶剂中的膨胀性很小，因此用这种生胶制造各种橡胶制品，其中也包括轮胎，是很有前途的。由于这种生胶链中含有大量的氯，因此耐寒性很低，如在链内加入丁二烯基或异戊二烯基可以改善这种性能。氯丁二烯与相同的单体或与苯乙烯共聚可以消除存放中生胶硬化（结晶）的现象。

特 种 橡 胶

以前人们把具有一定性能的，如耐汽油、耐寒性等超过天然橡胶或通用合成橡胶的一种聚合物列为特种合成橡胶。目前，对许多特种橡胶提出的复杂的综合要求比对通用橡胶要多。在这种情况下天然橡胶的分子结构就不能成为化学家们仿效的标本。

1. 耐寒橡胶的合成

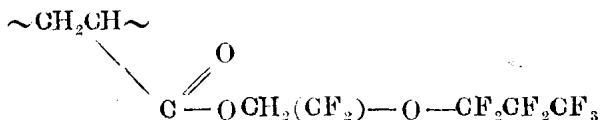
目前对聚合物结构与其耐寒性间的关系的一般规律已很熟悉。耐寒性比天然橡胶高的合成橡胶是用丁二烯（或其混合物）与少量的苯乙烯或其它化合物，在保证能生成最大限度的 1—4 链节的条件下聚合而成的。到目前为止，耐寒性较大的生胶是玻璃化温度为 -85°C 的乳液状聚丁二烯。现在，用催化聚合的方法可以获得仅由 1—4 链节组成的、玻璃化温度为 -105°C 的聚丁二烯。耐寒性最

大的生胶是聚二甲基硅橡胶，其玻璃化温度为 -120°C 。

2. 耐油橡胶的合成

耐汽油、滑油橡胶的合成可利用在鏈内加入各种极性原子或原子团，如：腈原子、二硫化物原子团、卤化物等的方法。用这种方法可以制取丁二烯与丙烯腈的共聚物、聚氯丁二烯和聚硫橡胶。既耐汽油又耐寒的生胶的合成问题是比較复杂的，而且在一定程度上这两个要求是互相矛盾的，因为当在鏈内加入极性原子团时必然会降低聚合物的耐寒性。减少鏈内极性成分的含量虽可改善聚合物的耐寒性（例如，生胶CKH—18），但又会使聚合物在汽油中的膨胀率稍有降低。在这方面丁二烯与甲基乙烯基吡啶共聚物有着重要的优点，这种共聚物的特点是既有較高的耐寒性又有在脂肪族溶剂中很小的膨胀性。丙烯酸丁酯与丙烯腈共聚物的特点不仅是在所指定的溶剂中膨胀率低，而且在空气温度为 $170\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时，耐氧老化能力很高，这是由于共聚物的饱和性质所产生的。

在側鏈内含有氧键的丙烯酸的氟化烷基醚的聚合物有实际意义，它具有較高的耐寒性和耐汽油性，按文献资料下列聚合物在 -68°C 时冻结：



这个例子说明，醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 只有当它不在主鏈上而在支鏈上时，才能表现出它对鏈的曲挠性有影响。

3. 耐热、耐高温汽油橡胶的合成

国民经济需要有能耐温度 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 以及在有膨胀剂或没有膨胀剂存在时高于上述温度的橡胶，但在以前我們所熟悉的合成橡胶和天然橡胶在温度为 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时即已开始解聚。

近年来在合成某些主要是碳鏈的含氟聚合物方面，所取得的成就就有可能制取耐汽油-耐热的物质。聚四氟乙烯 “Тефлон” — $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ — 按本身性质是高弹性物质，因为它的玻璃化温度达到 -80°C 。但由于结晶，聚四氟乙烯仅在聚合物进行熔解的高温下才开始获得弹性性能。主要的问题在于破坏类似化合物结构的规律

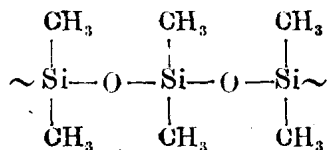
性，这可用共聚合的方法达到。

这类橡胶类似共聚物能在 300°C 左右(短时间能达到 350°C)保持其性能。它的硫化胶具有很好的抗各种有机溶剂膨胀的性能、很强的抗腐蚀性能和很好的机械性能，它的缺点是耐寒性不高(脆性温度在 -25°C 左右)。

显然，对于聚合物碳键来讲， $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的温度是保持弹性的最高温度。目前大家知道，主要是碳键的高熔点聚合物可以在 $400\sim 425^{\circ}\text{C}$ 保持玻璃化或结晶状态。但是当聚合物体系的粘度急剧下降时，在转化为弹性状态(在高于结晶聚合物的熔点或玻璃化温度时)的情况下所有这些聚合物立即开始分解。

由于在标准的条件下研究了自由基的反应，因而弄清了在冻结的系统中(低于玻璃化温度)初生热或自动断裂的 $\text{C}-\text{C}$ 键并未引起解聚作用，这是因为有使聚合物系统返回原来状态的“细胞”效应。用提高熔点的方法可能会提高塑性物的耐热性。

在橡胶类似聚合物中(在该聚合物中“细胞”效应极小)，聚合物的耐热性主要是用主链中骨架键的强度来确定。无机和半有机生胶的合成，显然是解决所提出的问题的最好方法。这类弹性体的第一个代表物质是聚二甲基硅橡胶，这种橡胶在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下能保持住性能。其主链是由相间的硅原子和氧原子所组成。



橡胶的高弹性与耐寒性决定于主链的结构，甲基的作用主要是在于减少链的结晶，虽然这种橡胶的玻璃化温度达到 -120°C ，但由于结晶，其胶料在温度 -55°C 时已经冻结。因此在链内加入一定量的破坏其结构规律性的基或极性基(氟、苯基和其它等)，可以大大提高生胶的耐寒性；用少量的甲基代替苯基，聚合物的冻结温度可以降低到 -90°C 。在聚二甲基硅橡胶中加入数量不大的乙烯键，就可用一般的硫化方法强制这种聚合物与一般生胶结合。

含大量氟和其它极性基的聚二甲基硅橡胶的合成工作是特别有

前途的。由于这种聚合物具有低的玻璃化温度，因此也提供了制取具有高耐寒、耐热以及耐汽油性能的材料的可能。聚二甲基硅橡胶的缺点是物理机械性能低，用特殊的二氧化硅凝胶作填充剂，可以大大地改善这个缺点。

聚二甲基硅橡胶的合成是制造合成橡胶现代方法的开端。近年来，也在进行着在主链中含有硼、钛和其它元素的橡胶类似聚合物合成方法的研究。

4. 耐磨橡胶的合成

近年来提高橡胶耐磨性能的问题引起了人们很大的注意，应该指出，有关橡胶耐磨性与主要机械性能以及弹性之间关系的理论研究工作是很落后的，对橡胶耐磨性能的鉴定方法特别是在高温下的鉴定方法的研究也是很落后的。

到目前为止，合成橡胶中耐磨性能最好的是聚氨基甲酸酯橡胶。

这些橡胶的合成分二个主要阶段，在第一阶段中乙二醇与二(元)羧酸进行缩合，形成低分子聚合物。在第二阶段，由于二异氰酸酯与位于分子两端的羟基相互作用，使链增长。

第二步反应是在二异氰酸酯的作用下获得聚合物，由于己二酸与乙烯-乙二醇缩合物的作用制成了冻结温度为 -30°C 的聚合物，利用在主链中加入少量丙烯乙二醇的方法来破坏链结构的规律性，可使冻结温度降低到 -55°C 。具有良好的工艺性能和高弹性的“阿基普列那C (адипрена C)”型聚氨基甲酸酯橡胶有着最大的实用意义。

无填料的聚氨基甲酸酯橡胶有很高的机械性能(350公斤/厘米²左右)及对碳氢化合物溶剂膨胀的高度稳定性。

研究者们认为，丁二烯与其它单体同甲基乙烯基吡啶的共聚物对于制造耐磨橡胶有很大作用。羧基橡胶也具有高度耐磨性。

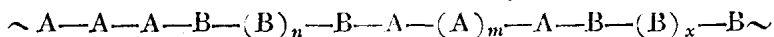
5. 嵌段和接枝聚合物

在新型橡胶的合成方面，嵌段和接枝聚合物是最有前途的。

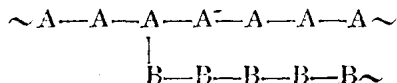
嵌段和接枝聚合物是共聚物，其中除个别链节外，大部分链的均一性不会损坏。如果一般共聚物和聚合物的特性不同，那么在嵌段

和接枝以后，两个聚合物的主要性能恰好综合了起来。

在嵌段聚合物中，在主链中掺有完全由 A 和 B 单体构成的区段：

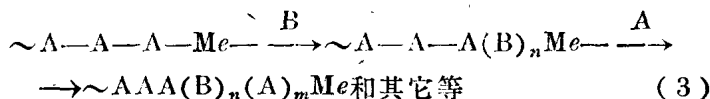
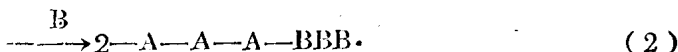
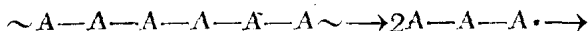
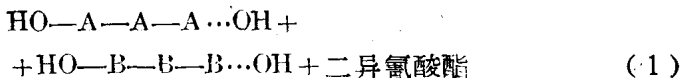


在接枝聚合物中则是在由 A 单体构成的主链上接上单体 B 的链：

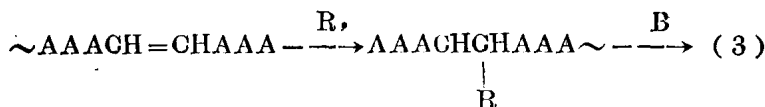
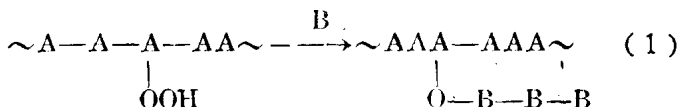


现举出一些例子来说明嵌段和接枝聚合物合成的几种方法：

嵌段聚合物的合成：



接枝聚合物的合成：



嵌段聚合物(1)的合成说明了各种链的结合是由于链末端官能基(羟基、羧基、亚氨基)与二异氰酸酯相互作用的结果。方法(2)说明了利用在机械力和其它作用的影响下，由于链中骨架链断裂时所形成的自由聚合基的可能性。方法(3)指出，借助于成分 A 和 B 的相间排列系统，有可能应用金属有机化合物来合成嵌段聚合

物。

为了用A 鏈制取接枝聚合物，可以建立最初的活性中心，以进一步发展成分B 的聚合过程。

如上所述，用嵌段和接枝聚合的方法可以得到具有很多新性能的各种聚合物。下面例子可以說明：如果成分A 是丁二烯，而成分B 是极性单体，那么用一般的共聚方法所取得的聚合物，其耐寒性比聚合物A 低很多，由上述单体制造的嵌段和接枝聚合物則应在接近于A 段冻结的温度下完全丧失弹性。这样就能解决合成既耐汽油又耐寒的橡胶的矛盾。上述方法对于制取高耐磨、高耐寒聚合物硫化胶来講是很有意义的。

6. 丁基橡胶和其它聚合物

“丁基橡胶”类中，可以假定包括由小量二烯或其他化合物（此化合物可保証能用普通方法硫化）与烯烴共聚而成的橡胶类似物。由异丁烯和异戊二烯在温度 -100°C 时聚合所得的丁基橡胶也属于这一类。当保持聚合物的分子量在一定的水平时，提高聚合物的不飽和性是非常重要的而迫切的問題。这一点可用改善所有原产品的质量以氯甲基代替氯乙基，或用在聚合过程中改善排热机械装置的方法来达到。如上所述，根据乙烯、 α -烯烴和少量二烯的共聚合作用，用催化聚合法可以合成新型丁基橡胶。

现代技术对橡胶类似聚合物所提出的要求逐年复杂。这些要求在許多情况下不仅与形成耐热、耐汽油和耐寒的綜合性能有关，而且也与使材料具有应用在技术領域中的性能有关（粘着性、低温硫化性能、耐輻射性和其它等）。

7. 合成胶乳

胶乳在国民經济中是有重要意义的。但由于合成胶乳的品种少产量小，因此其使用价值未能完全發揮出来。胶乳的适用性不仅取决于聚合物的化学結構，而且也取决于聚合物的胶体性質，因此，根据胶乳的用途及其使用条件制定了大量的方案。新型胶乳中用于輪胎帘布浸漬前途最大的是丁二烯甲基乙基吡啶胶乳和丁二烯羧基胶乳，最近这些胶乳已准备投入工业生产。在研究了用于海綿制品和电絕緣制品的制造以及油漆工业等方面用的胶乳之后，肯定了