

[印度] Anil K. Bhowmick [美] Howard L. Stephens 主编

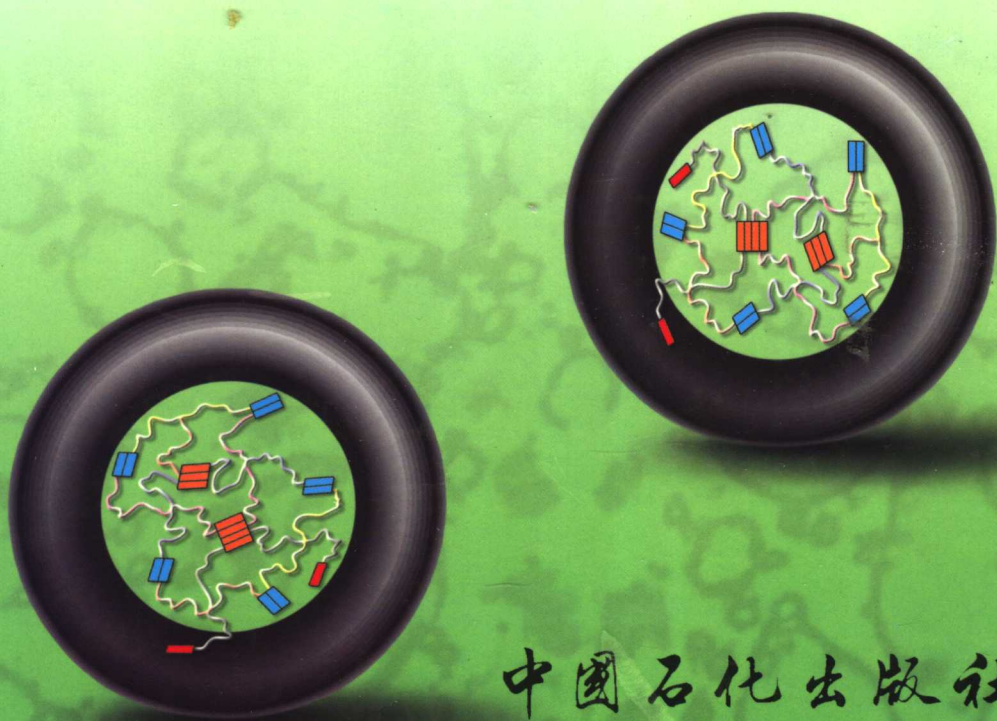
Handbook of Elastomers
(Second Edition)

烃[®]

弹性体手册

(第二版)

吴棣华 刘大华 王德充 等译



中国石化出版社

弹性体手册

(第二版)

【印度】Anil K. Bhowmick 主编
【美】Howard L. Stephens

吴棣华 刘大华 王德充 等译

中国石化出版社

内 容 提 要

本书对天然橡胶及各类合成弹性体在制备方法、聚合物结构和组成、产品物理及力学性能、产品加工方法及应用领域等方面的历史、现状和发展前景做了总结性的述评。还专章对废橡胶的回收利用做了述评。涉及天然橡胶、液体橡胶、粉末橡胶、四氟乙烯-丙烯橡胶、羧基橡胶、硅橡胶、聚降冰片烯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、聚酯、聚氨酯、聚酰胺、离聚物、含卤素、聚磷腈、丙烯酸酯类、聚环氧丙烷、开环聚烯烃类、二烯烃类、异丁烯类弹性体,以及聚四氢呋喃、交联聚乙烯、苯乙烯类嵌段共聚物、橡胶-橡胶和橡胶-塑料共混物。评述重点突出,文献多,作者均是所属领域的国际知名专家。

本书适于石油化工、合成橡胶、合成树脂、橡胶制品及有关专业研究、生产、设计单位的科技人员和管理人员阅读,也可供有关专业的高等院校师生参考。

著作权合同登记 图字:01-2002-0677号

Handbook of Elastomers(Second Edition, Revised and Expanded)

Edited by Anil K. Bhowmick and Howard L. Stephens

Copyright © 2001 by Marcel Dekker, Inc., All Rights Reserved.

Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, New York 10016

中文版权(2004)为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

弹性体手册:第2版/(印)鲍米克(Bhowmick, A. K.),
(美)斯蒂芬思(Stephens, H. L.)主编;吴棣华,刘大华,
王德充译.

—北京:中国石化出版社,2004

书名原文: Handbook of Elastomers

ISBN 7-80164-654-1

I. 弹… II. ①鲍… ②斯… ③吴… ④刘… ⑤王…
III. ①天然橡胶-手册 ②合成橡胶-手册 IV. TQ33-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 100411 号

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)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 42.75 印张 1093 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

定价: 100.00 元

序 言

《弹性体手册》首版问世至今已有十年,无论走到哪里,我们都能听到有关本书的褒奖之词。人们发现本书适用于教学、科研和工业领域。来自世界各地的读者对本书的意见,激励我们着手进行第二版的修订工作。

鉴于第一版的成功,本书再版时的宗旨仍不作变动,除补充新的章节并删除已过时的材料外,首版中大部分章节已由新资料和新技术予以修订,只有个别章节仍保留不变,因为迄今在这方面仍未有明显进展。读者的建议已在本版许多地方有所体现。

对本书所有作者的杰出贡献和他们的才干表示感谢。对世界许多橡胶公司、聚合物研究单位以及研究开发组织所提供的有价值的意见和帮助表示感谢。对我们家属特别是 A. Bhowmick、S. K. Biswas 博士和 K. Biswas 小姐的耐心和理解表示衷心谢意。最后,我们还要感谢 Marcel Dekker 出版公司首席执行官 Russel Dekker 先生和编辑 E. Stannard 先生的大力支持和指导。

我们期望再版的《弹性体手册》一书能对读者有较大的帮助。

A. K. Bhowmick

H. L. Stephens

撰 稿 人

Piero Andreussi
Crispin S. L. Baker
Krishna C. Baranwal
Dominic A. Berta
Anil K. Bhowmick
Artruo Carrano
William F. Cole
Aubert Y. Coran
H. M. J. C. Creemers
Bharat Dave
Adolf Dräxler
P. Dreyfuss
John R. Dunn
Douglas C. Edwards
A. H. Eng
Colin W. Evans
James V. Fusco
Lloyd A. Goettler
Anthony V. Grossi
Sachio Hayashi
Daniel L. Hertz, Jr.
Uwe Hoffmann
Geoffrey Holden
Kamal K. Kar
Richard Karpeles
William H. Klingensmith
Jerome M. Klosowski
Klaus Knoerr
Gen Kojima
D. Frederick Lohr
D. McIntyre
Neil F. Newman

Enichem 公司
Tun Abdul Razak 研究中心
Akron 橡胶开发实验室
Basell 研究开发中心
印度工学院橡胶技术中心
EniChem 公司
Flexsys America L. P. 公司
Akron 大学聚合物工程学院
DSM 公司工程塑料分公司
ECC 产品/3M 公司
Degussa-Hüls 公司(已退休)
密歇根米德兰市顾问
J. R. 顾问公司
Polysar 公司(已退休)
马来西亚橡胶研究院
英国 Gateshead 市顾问(已逝世)
Exxon 化学公司(已退休)
Solutia 公司(现在 Akron 大学)
Crompton 公司/Uniroyal 化学公司
日本 Zeon 公司
Seals Eastern 公司
Rhein 化学公司 Rheinau 分公司
Holden 聚合物咨询公司
印度工学院橡胶技术中心
Crompton 公司/Uniroyal 化学公司
Akron 咨询公司
Dow Corning 公司
Rhein 化学公司 Rheinau 分公司
旭硝子公司
Firestone 轮胎橡胶公司(已退休)
Akron 大学
Exxon 化学公司(已退休)

E. L. Ong	马来西亚橡胶研究院
Abhimanyu O. Patil	ExxonMobil 研究和工程公司
Harold R. Penton	Ethyl 公司
Keith E. Polmanteer	KEP 公司顾问
Judit E. Puskas	西安大略大学
Roderic P. Quirk	Akron 大学
Klaus Recker	Bayer 公司
C. Michael Roland	海军研究实验室
Masayuki Saito	旭硝子公司
W. W. Schloman, Jr.	Akron 大学
Charles S. Schollenberger	聚氨酯专家, 顾问(已退休)
Donald N. Schulz	ExxonMobil 研究和工程公司
C. Stein	CdF 化学公司(已退休)
Howard L. Stephens	Akron 大学
Edwin J. Vandenberg	亚利桑那州立大学
Charles R. Wilder	Phillips 石油公司(已退休)
Oizhuo Zhuo	Akron 大学

目 录

第 1 章	银菊橡胶	(1)
第 2 章	三叶天然橡胶	(23)
第 3 章	改性天然橡胶	(47)
第 4 章	合成弹性体的化学改性	(84)
第 5 章	液体橡胶	(103)
第 6 章	粉末橡胶	(129)
第 7 章	橡胶 - 橡胶共混物 第一部分	(150)
第 8 章	橡胶 - 橡胶共混物 第二部分(新进展)	(171)
第 9 章	短纤维填充的橡胶复合材料	(181)
第 10 章	热塑性弹性体橡胶 - 塑料共混物	(199)
第 11 章	热塑性苯乙烯类嵌段共聚物	(241)
第 12 章	聚酯热塑性弹性体 第一部分	(264)
第 13 章	聚酯热塑性弹性体 第二部分	(274)
第 14 章	热塑性聚氨酯弹性体	(290)
第 15 章	热塑性聚酰胺弹性体	(312)
第 16 章	离聚体热塑性弹性体	(324)
第 17 章	其他热塑性弹性体	(361)
第 18 章	含卤素弹性体	(388)
第 19 章	四氟乙烯 - 丙烯橡胶	(411)
第 20 章	羧基橡胶	(419)
第 21 章	聚磷腈弹性体	(443)
第 22 章	硅橡胶技术进展 第一部分 1944 ~ 1986	(452)
第 23 章	硅橡胶技术进展 第二部分 1987 ~ 现今	(481)
第 24 章	丙烯酸酯类橡胶	(488)
第 25 章	聚环氧丙烷弹性体	(508)
第 26 章	开环聚烯烃类弹性体	(519)
第 27 章	聚四氢呋喃	(539)
第 28 章	交联聚乙烯	(548)
第 29 章	混炼型聚氨酯弹性体	(560)
第 30 章	浇铸型聚氨酯弹性体	(568)
第 31 章	聚降冰片烯橡胶	(575)
第 32 章	丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶	(582)
第 33 章	二烯烃类弹性体	(606)
第 34 章	橡胶的回收利用	(621)
第 35 章	乙丙橡胶工艺技术	(629)
第 36 章	异丁烯类弹性体	(653)
译者的话		(676)

第1章 银菊橡胶

D. McIntyre, H. L. Stephens, W. W. Schloman, Jr. (Akron 大学)
A. K. Bhowmick (印度工学院橡胶技术中心)

1 引言

1.1 商品天然橡胶

尽管成千上万种植物含有少量橡胶,但只有少数几种能产生足够的在橡胶,从而在商业上具有吸引力。事实上,现在只有巴西橡胶树和银叶橡胶菊(guayule)已用于橡胶工业生产,可能在不久的将来仍然如此。在本章中,这两种天然橡胶被称之为三叶橡胶和银菊橡胶。其他天然橡胶也将在天然橡胶性质和未来进展的预测讨论中给予全面的评述,本章只讨论银菊橡胶,下一章将涉及三叶橡胶在这一领域的进展。

1.2 回顾与展望

三叶橡胶和银菊橡胶已有若干专门评述。有关银菊橡胶的一些国际科学会议是切题的和令人感兴趣的,但是,会议内容经常也把大量的农业和经济方面的材料包括在内(McGinnies Rubber Society, 1975; Campos-Lopez, 1978; Gregg 等, 1983)。最近的几次会议(银菊橡胶协会, 1983, 1984, 1985)只有摘要报道,因此,对深入研究帮助不大。1980年天然橡胶专题讨论会包括三叶胶树、银胶菊和其他橡胶等,曾就三叶胶和银菊胶这两种橡胶的比较展开了令人感兴趣的讨论。早期几篇关于全面评述银菊橡胶的生存性和价值的权威性专论(美国国家科学院, 1977; Campos-Lopez, 1978)也已发表。另外,我们看到一篇较易为人们所理解的文章(Eagle, 1981),但是,该文章虽然引用了大量文献,却既没有涉及对不同作者的根本性分歧的中肯评价,也没有尝试将银菊橡胶的科学和技术两方面加以结合。最近,银胶菊管理委员会与美国农业部(USDA)合作成立了一个国家研究服务机构,着手编写了银胶菊基础和应用研究评述选集,内容包括生化(Benedict, 1991)、加工(Wagner 和 Schloman, 1991)以及橡胶和副产品的利用(Schloman and Wagner, 1991)。

本章将介绍银菊橡胶当前的一些科学和技术上的批判性观点,对银胶菊的农业和经济方面只是稍有提及,其目的在于提醒读者注意银菊橡胶在这一重要方面所遇到的挑战和不确定性问题。

2 银菊橡胶的结构和生物起源

2.1 植物形态和橡胶的生物起源

像普遍存在的能产乳状汁的植物或热带巴西橡胶树一样,银菊橡胶是在植物导管内发现的。流动性良好的乳状汁从割裂的植物导管流出,其中含有的橡胶是一种在细胞液体内的乳化球体。在普遍存在的黄花属植物或银胶菊植物的单壁细胞(或柔软细胞)中也发现有橡胶。由于没有长导管可以割浆,所以必须用很大的机械力把每一个细胞打开。

一般孩童接触黄花和其他能产乳汁植物的经验，可以简单地说明从银胶菊和三叶胶树生产橡胶的工艺技术问题。像三叶胶树一样能产乳汁的植物，可以马上得到粘性的含胶乳汁，而像银胶菊这样的黄花属植物，好像得不到含胶乳汁。幸运的是，墨西哥北部和美国西南部的印第安人发现，银胶菊植物经嘴嚼后流出了凝固橡胶。由此可知，与三叶胶树相比，银胶菊的提取工艺较为复杂。

图 1-1 为银胶菊植物树干横断面的电子显微镜图，注意图中黑色蜂窝状区域即含有橡胶。如图 1-2 所示， $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 的薄壁组织细胞就是满含球状胶滴，虽然图示胶滴的大小约为 $1\mu\text{m}$ ，但实际上许多胶滴小到 10nm 以下 (McIntyre, 1978)。

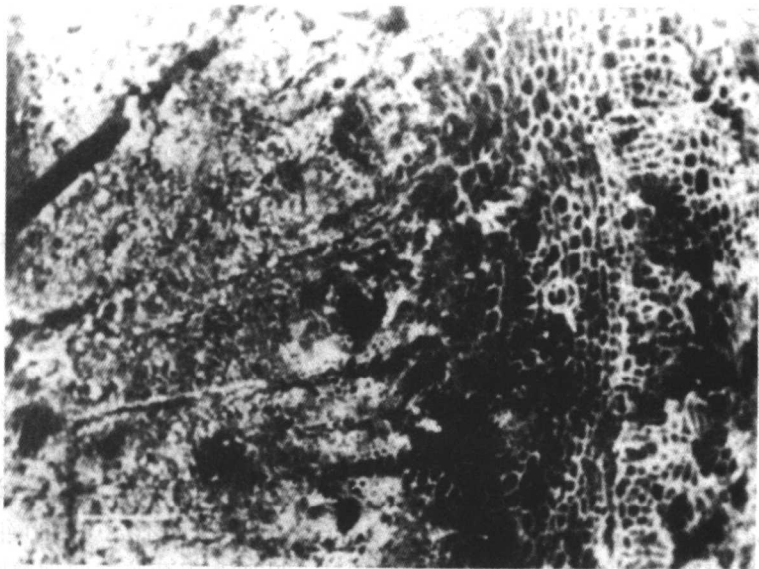


图 1-1 银胶菊树干横断面的电子显微镜图

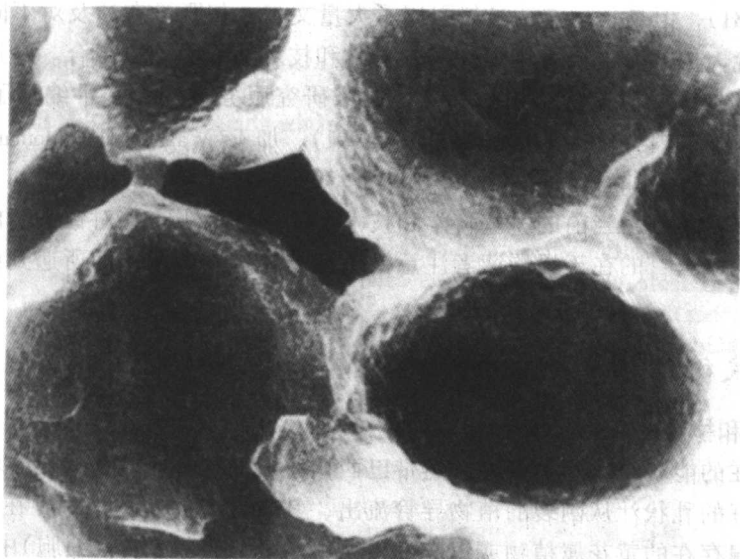


图 1-2 满含球状胶滴的薄壁组织细胞的电子显微镜图

图1-1中的大孔穴称为树脂道。在薄壁组织细胞内的银菊橡胶像三叶天然橡胶一样,溶解的树脂很少。然而,在加工时,邻近的树脂道和薄壁组织细胞被割破,致使溶解树脂全部汇流到橡胶中,因此,有所谓“回收的”银菊橡胶,即在它还未显现类似三叶橡胶的物理和化学性质之前,必须将其树脂先提取出来。橡胶不仅存在于树主干和枝条中,而且也大量存在于树的根茎中,少量存于树叶中。

至今,还没有人了解为什么植物能制造橡胶,尽管在他们的实验中,从单子叶植物中发现了橡胶,使人联想到从植物中提取橡胶的演化发展较以前的判断来得更为普遍和更带有偶然性。

一种简单的示差溶解染色技术与现代凝胶渗透色谱相结合,能提供有关橡胶形态的画面,并能极快地检索到橡胶相对分子质量(简称分子量)和组成,甚至分析植物中像银胶菊薄组织细胞中的橡胶。

通过像类固醇的二次新陈代谢途径和利用异戊烯基焦磷酸(IDP)发现了橡胶的生物合成(Archer等, 1963; Arreguin, 1978; Bendeict, 1983; Benedict, 1991; Cornish等, 1994; Cornish and Siler, 1995)。一种可溶性的酶络合物可使IDP进行插入反应,并能够加速分子量峰值为 1×10^5 聚合物的生成(Benedict等, 1989; Cornish和Backhaus, 1990),这些聚合物蛋白质由Backhaus等(1991)称之为橡胶颗粒蛋白质,其最丰组分的表观分子量为 5.2×10^4 (Siler和Cornish, 1994a)。酶的活性受许多环境因素的影响,如时间、环境温度和水应力(water stress)(Appleton和Van Standen, 1989; Reddy and Das, 1988)。因此,橡胶聚合物的平均分子量和分子量分布随栽培和收获期而改变(Schlomen等, 1986; Backhaus and Nakayama, 1988; Ji等, 1993; Sidhu等, 1993; Angulo-Sanchez等, 1995)。

2.2 橡胶的分子结构

任何聚合物的全部分子结构包括许多物理和化学参数。然而,今天未交联大分子的聚合物性质,假设其重复结构比较简单,那么大体上可以用化学组成和链的长度予以界定。对银菊橡胶来讲,其组成较为简单并且很规整,分子量较高,分子量分布较宽,这些与三叶橡胶非常类似。但是,非橡胶杂质却很不一样。所以,不同批次的未进行加工质量控制的三叶橡胶和银菊橡胶,在化学降解、应力结晶、生胶强度、硫化时间以及成品胶的物理性能上均有很大的差异(Campos-Lopez, 1978; Winkler等, 1978a; Porter和Stephens, 1979; Bhowmick等, 1984b)。

化学结构

银菊橡胶和三叶橡胶两者的化学结构都是顺式-1,4-聚异戊二烯(Campos-Lopez and Palacios, 1976),似乎不形成那些不完全是顺式或反式结构的高分子量组分尽管Tanaka的研究工作(私人交流)认为在原始阶段存在三重结构有差异的胞质基因:对三叶橡胶为反式-反式-反式;对银菊橡胶为反式-反式-顺式。从橡胶应用的角度来讲,三重结构仅在组成上有0.03%的差异,对高聚物的流动、弹性和结晶性能并无明显影响。

分子量

虽然银胶菊植物的年龄会影响到平均分子量,但银菊橡胶和三叶橡胶的分子量分布(MWD)大致上是相近的(Campos-Lopez, 1978)。幼小的银胶菊植物能产生分子量较低的橡胶(Hager等, 1979)。表1-1给出了用凝胶渗透色谱法(GPC)测定了从树龄为4年和6个月的银胶菊中新提取的橡胶的平均分子量(McIntyre等, 1984)。图1-3(a)表示从成年植物中提取的橡胶的GPC图;图1-3(b)表示从6个月树龄植物中测得的橡胶的GPC图。这样,从银菊

橡胶和三叶橡胶以及其他许多橡胶植物研究表明,天然橡胶好像有两种分子量,低分子量小于 10^6 g/mol,高分子量大约为 10^6 g/mol。生命期仅一年的植物产生低分子量橡胶,而某些多年生长的植物可同时产生高、低分子量橡胶。商品银菊橡胶通常为单峰型,其多分散指数低于 2.5。

测定高分子量天然橡胶的分子量是件困难事情,因为用 GPC 分析时除非保持低的溶剂流速和大的载体孔隙,否则很长的橡胶链会产生降解(MeIntyre 等, 1984)。凝胶能干扰整个聚合物及其级分的光散射测定(在下面讨论),使天然橡胶高分子量的测定产生困难。采用 GPC 的普适标定的低速测定可能更可靠些。过去 40 年,用光散射和沉降法对三叶橡胶进行了广泛研究,马来西来 Subramanian 等的工作可能最具权威性(Subramanian, 1972)。Campos-Lopez 和 Angulo-Sanchez(1976)以及 Campos-Lopez 和 Palacios(1976)用光散射法测定了银菊橡胶。

表 1-1 由 GPC 和 $[\eta]$ 测得的银菊橡胶整个聚合物的分子量

试 样 ^①	$M_n \times 10^{-6}/$ (g/mol)	$M_w \times 10^{-6}/$ (g/mol)	$M_z \times 10^{-6}/$ (g/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	$[\eta]/$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-6}/$ (g/mol)
商品块状胶	0.57	1.70	3.10	2.98	1.82	4.51	1.85
脱树脂碎屑胶	0.92	2.20	4.00	2.39	1.41	4.93	2.09
墨西哥产,天然野生(4/77)	1.00	2.00	3.40	2.00	1.70	5.53	2.45
墨西哥产,天然野生(7/77)	1.10	2.70	4.80	2.45	1.78	5.59	2.48
加利福尼亚州产, A48115	2.10	3.63	5.80	1.74	1.59	9.01	4.77
加利福尼亚州产, A75229	1.08	2.65	5.06	2.45	1.91	—	—
6 个月树龄植物,手工切碎	0.16	1.61	5.41	10.38	3.36	—	—
6 个月树龄植物,用韦林氏混合器萃取	0.41	2.51	8.35	6.17	3.33	—	—

① 除最后 2 个试样的树龄为 6 个月外,其余均为 4 年。

银菊橡胶的分子量可能低于 Angulo-Sanchez 等报道的结果(1981), Angulo-Sanchez(1981)就银菊橡胶的折射率的增量随分子量增加而增加报道也是不大可能的。因为大量研究表明聚苯乙烯在这方面并无变化,而其分子量甚至会更高一些。因而,必定是凝胶问题或非橡胶杂质对光散射法测定分子量产生了不适当的影响。

凝胶含量

通常三叶橡胶的凝胶含量较高,除非在选择产胶树时,采取特殊措施,应立即将割胶溶于保护溶剂中并及时测定。采用粗过滤和沉降技术可以把凝胶分离成大凝胶和微凝胶。

从加工植物制得的银菊橡胶含有凝胶,所以在物性测试中,大部分银胶菊约含有 10% 的凝胶,长时间储放凝胶百分率还会上升。人们相信,橡胶加工时在最后的干燥工序中凝胶含量会增加。在实验室内小心地从新鲜嫩枝中提取的少量银菊橡胶经即时测试,表明其中不含凝胶。然而,从未经干燥的灌木提取的银菊橡胶中含有大量凝胶。结论是:(1)凝胶化反应是在植物导管或细胞内发生的后聚合反应;(2)在中间试验加工过程或灌木干燥工序中,均能使银菊橡胶产生大量的凝胶。

三叶橡胶由于凝胶化反应含有蛋白质级分,而且每个聚合物链上还有 20 个环氧基和氨基;而由实验室新鲜提取的银菊橡胶,若不考虑分析方法的实验误差,似乎不含环氧基和氨基。自然,大包的银胶菊在进行提取的最后干燥工序中可能被氧化。

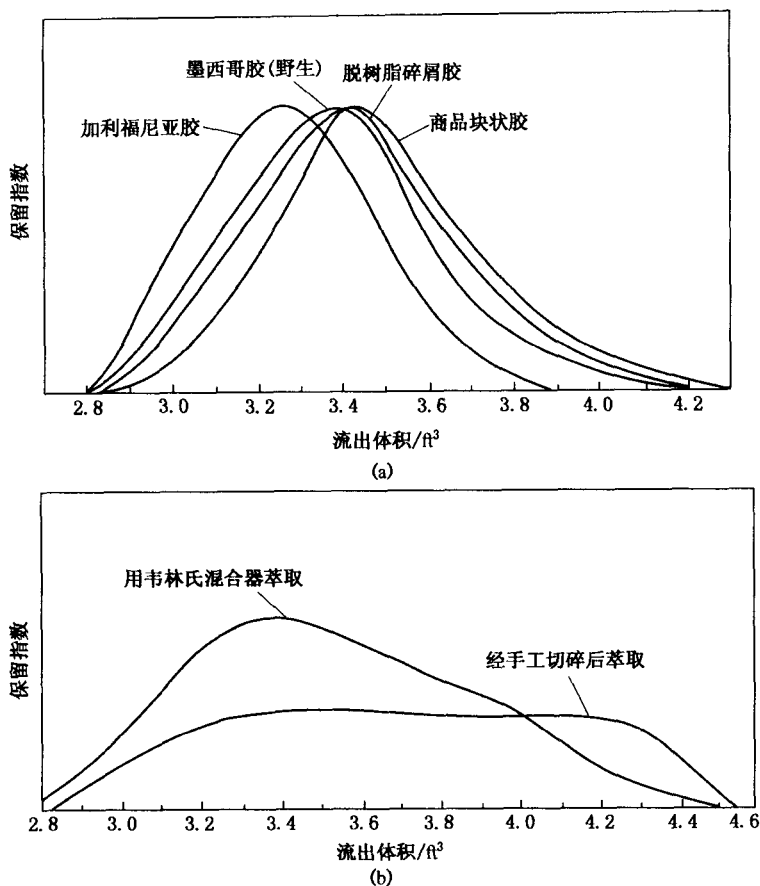


图 1-3 GPC 谱图

(a) 银菊橡胶整个聚合物; (b) 6 个月树龄银胶菊植物
($1\text{ft}^3 = 28.3168\text{L}$)

因此, 必须经常考虑到银菊橡胶的组成, 因为橡胶中双键的高活性会引起凝胶或链断裂 (Black 等, 1986)。

2.3 物理性质

银菊橡胶和三叶橡胶的玻璃化温度 (T_g)、结晶作用和热容 (c_p) 是相近的。但是, 银菊橡胶的结晶速率稍快, 因为银菊橡胶大分子具有较大的线性度 (Arid Lands Studies, 1979)。弹性测定以及广角 X 射线散射 (WAXS) 双折射测定表明, 银菊橡胶的应力诱导结晶性较三叶橡胶低许多 (Bhowmick 等, 1986b)。但这两种橡胶的热稳定性和热氧稳定性相差不多 (Bhowmick 等, 1987)。这两种橡胶的断链活化能均为 239kJ/mol 。经溶剂提取分离出来的银菊橡胶储存时, 不像三叶橡胶会变硬 (Angulo-Sanchez 等, 1981)。相反, 由于厌氧热分解作用, 添加了抗氧剂的银菊橡胶, 其本体粘度也可有明显的下降 (Schloman 等, 1996a)。

银菊橡胶的生胶强度处于三叶橡胶和合成顺式-1, 4-聚异戊二烯之间, 控制树脂残余量可以改进生胶强度 (Bhowmick 等, 1984b), 也可采用化学促进剂来增加生胶强度 (Ramosde Valle and Montelongo, 1978)。对天然橡胶性能来讲, 胶中植物组织残渣粒度大于 $45\mu\text{m}$ 是有害的, 甚至 0.5% 的含量会导致拉伸和疲劳破坏性能下降 30% ~ 40% (Bhowmick 等, 1986a)。

此外还研究了银菊橡胶混合物的高拉伸应力-应变等温线、双折射和广角 X 射线散射。

2.4 非橡胶成分

银菊橡胶和三叶橡胶中的非橡胶成分主要是树脂、植物组织残渣和矿物质。但是, 这些成分的数量和类型对橡胶的物理和化学性质的影响却有很大差异。例如, 三叶橡胶中的基本植物组织残渣是蛋白质, 它能增强生胶强度; 而银菊橡胶中的基本植物组织残渣则为木质和纤维素细胞壁物质, 大量残渣碎片损害橡胶的最终物性。在所有已知的银菊橡胶提取工艺中, 银胶菊的矿物质含量很低, 尤其在无水分离工序中更低。因此, 本文就没有对橡胶杂质作进一步讨论。

植物中树脂常常留在橡胶中, 图 1-3 和图 1-4 为银胶菊灌木经充分破碎, 再用四氢呋喃提取所得提取液的 GPC 曲线。图 1-3 给出了高分子量橡胶部分的 GPC 谱图, 而图 1-4 则为树脂的 GPC 谱图。用高压液体色谱或分离性能较好的 GPC 可将树脂峰分解成许多小峰。然而, 甚至在常规分析时, 树脂也能分离出 2 个主峰, 一个估计是低分子量单萜到三萜烯峰(A), 另一个估计是高分子量甘油三酸酯峰(B), 可以把 A 和 B 曲线设想为可分的 2 个主峰。控制 A 和 B 以及 A 或 B 中特殊化合物的总量对银菊橡胶的加工绝对必要, 因为 A 或 B 能严重地影响橡胶物性。例如, 甘油三酸酯和萜烯能增塑橡胶, 但某些不饱和脂肪酸成分能增加热氧降解作用(Bhowmick 等, 1985), 同时, 大的植物组织碎片会使强度性能恶化(Bhowmick 等, 1984a)。看来, 含有由橡胶凝胶结成一体的极细植物网状组织的细粒杂质($< 45\mu\text{m}$)和粗粒杂质($> 45\mu\text{m}$), 在商品银菊橡胶允许含有的植物组织(或杂质)的典型值约为 0.2%, 而树脂值则为 3%~4%。

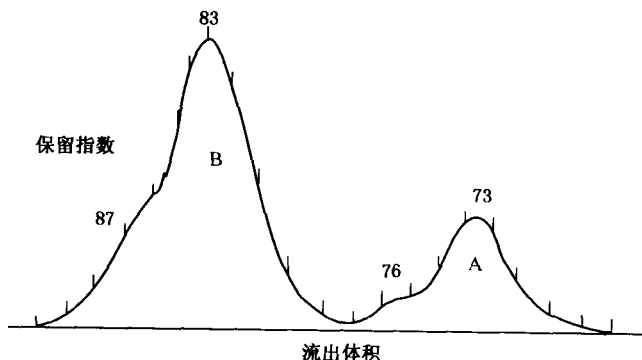


图 1-4 从新鲜的银胶菊灌木中所得树脂的 GPC 谱图

表 1-2 给出收割的银胶菊灌木的成分。

表 1-2 收割的银胶菊灌木成分

成 分	%	成 分	%
水	45~60	叶子	15~20 ^①
橡胶	8~26 ^①	软木	1~3 ^①
树脂	5~25 ^①	水溶物	10~12 ^①
蔗渣	50~55 ^①	杂质和砾石	可变

①干基。

来源: 美国国家科学院, 1977, Washington D.C.。

2.5 银菊胶乳

银菊胶乳是银菊橡胶存在于植物组织中的自然形式(Hager 等, 1979; Goss 等, 1984; Backhaus, 1985; Backhaus 等, 1991)。成年植物(3年树龄)胶乳的平均胶粒尺寸为 $0.45 \sim 0.5 \mu\text{m}$, 经分离后的银菊胶乳的干胶含量约为 40%(Schloman 等, 1996b), 凝聚橡胶相中含有 8%~10% 的树脂。至于这种特殊的第 2 次新陈代谢作用是否在加工过程之前就在橡胶颗粒本身中实际已经存在, 仍不清楚。根据报道的本体粘度测定结果, 似乎胶乳橡胶与用溶剂提取技术分离出的未分级聚合物是难以区分的(Schloman 等, 1987)。

银菊胶乳的蛋白质中有一类是分子量为 5.2×10^4 的糖蛋白, 它可能是大橡胶转移酶络合物的副族和两种分子量分别为 0.9×10^4 和 1.5×10^4 的较小蛋白质(Siler and Cornish, 1994a)。银菊胶乳与天然胶乳不同(Stater, 1994), 在人体测试内容中不引起一种直接的或 I 型过敏性反应(Schrank 等, 1993), 这是由于银菊胶乳中缺少一种类似于三叶天然胶乳中的过敏素蛋白质(Siler and Cornish, 1994a; Siler 等, 1996), 这种过敏素的分子量为 $(0.2 \sim 10) \times 10^4$, 包括可溶蛋白质和粒子结合在一起的蛋白质(Czuppon 等, 1993; Beezhold 等, 1994)。因此, 采用通常的洗涤技术来脱除可溶性成分是得不到无过敏素的三叶天然胶乳的。像胶乳手套这种制品的萃取物中, 可能含有同样的过敏素(Hamilton 等, 1994)。

3 橡胶分离过程

3.1 加工银菊橡胶的通用方法

由灌木丛可分离出 3 种主要成分, 即橡胶、植物组织和树脂。幸运的是植物组织并不溶解于简单的有机溶剂或水中, 而且有些溶剂(如丙酮)能溶解树脂但不溶解橡胶, 记作为 S_{res} 。有些溶剂(如四氢呋喃和氯代烃)既能溶解橡胶又能溶解树脂, 记作为 $S_{\text{res} \& \text{rub}}$ 。对橡胶来说是非溶剂的以 NS_{rub} 表示; 对树脂来说是非溶剂的以 NS_{res} 表示。已测定了树脂从纯橡胶扩散的单独扩散系数(Budiman and McIntyre, 1984)。

在所有过程中, 不论是胶乳形式还是凝固块状橡胶的形式, 必须将树皮和木质组织的蜂窝状结构进行破碎以得到银菊橡胶。同时也必须从各种非聚合物的二次新陈代谢物中(树脂)分离出橡胶。工业上可采纳的加工过程还必须能适应栽培灌木橡胶成分固有的可变性。另一个必须考虑的是要能适应收割后未破碎灌木或已破碎处理的植物材料中橡胶的降解(Black 等, 1986; Dierig 等, 1991)。

对于块状橡胶的生产, 在中间试验装置上已对三种方法进行了评价: 即浮选法、序列提取法和同步提取法。在浮选加工中(图 1-5), 用稀碱溶液把橡胶凝聚成含树脂的“蠕虫状”物质(大的橡胶聚集体), 再用极性有机溶剂(通常用丙酮)洗涤, 以脱去低沸点馏分和脱脂。浮选法加工橡胶已于 1976~1980 年在墨西哥 Saltillo 的中试装置上进行, 由 Quimica Aplicada 研究中心(CIQA)运作(Campos-Lopez 等, 1978; Foster and Campos-Lopez, 1982; Motomochi, 1983), 橡胶在用作航空器、汽车和卡车轮胎上获得成功。这种橡胶具有可以接受的高门尼值, 但尚未能满足美国联邦政府突发事件处理机构(FEMA)有关丙酮提取物的指标要求(最大值为 4.0%)(Wagner and Schloman, 1991)。

序列提取法包括用丙酮类极性溶剂对破碎灌木的初步脱脂, 然后再用己烷等非极性溶剂对无树脂植物组织提取以脱去橡胶(图 1-6), 将溶剂用蒸汽进行闪蒸, 通过各种热或机械的脱水操作从胶浆中脱去水分。在 USDA 北部地区研究中心用含油种子提取器以半间歇方式操作对序

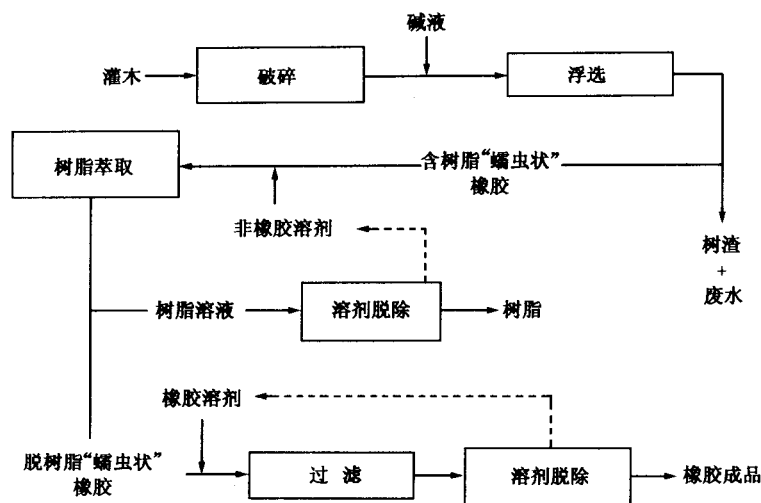


图 1-5 浮选法

列提取法进行了评价(Hamerstrand and Montgomery, 1984), 但产品质量从未披露。同步提取法(图 1-7)指出了浮选法和序列提取法的不足, 即: 必需进行有效的脱脂、必需控制橡胶的本身粘度以及必需把溶剂流的污染降到最低程度。在同步提取法中, 采用橡胶和树脂的单相溶剂或溶剂混合物(甲苯、全氯乙烯、戊烷或戊烷-丙酮恒沸物)对破碎灌木进行提取, 形成稀溶液或溶剂与油的混合物(Cole 等, 1987; Kay and Gutierrez, 1987; Wagner and Parma, 1988; Wagner 等, 1991), 然后加入如丙酮、乙醇或甲醇类极性溶剂从橡胶、树脂与溶剂的混合物中凝聚出高分子量聚合物(Beinor and Cole, 1986)。

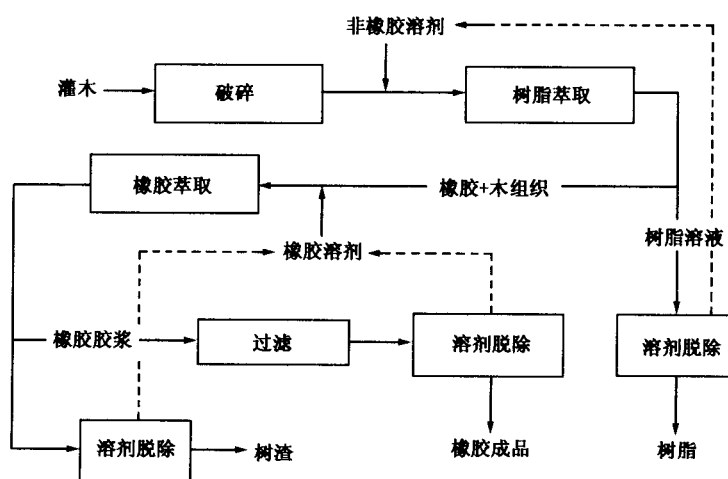


图 1-6 序列提取法

分离高分子量银菊橡胶所采用的过程与含有树脂状低分子量银菊胶及其他组分的副产物的形成有关。树脂能溶于丙酮中, 用 90% 乙醇作进一步处理则导致低分子量银菊橡胶沉淀出来。另一可供选择的分离过程是使用二甲苯, 随后再用乙醇将橡胶沉淀, 后一种工艺能确保得到高纯度、灰色、分子量为 40000 ~ 50000 的不粘手的橡胶。有机物可溶的树脂可分离

成几种组分，水溶性树脂部分、树渣以及含有木质素和纤维素的木浆，可以用来开发高附加值材料和衍生物。

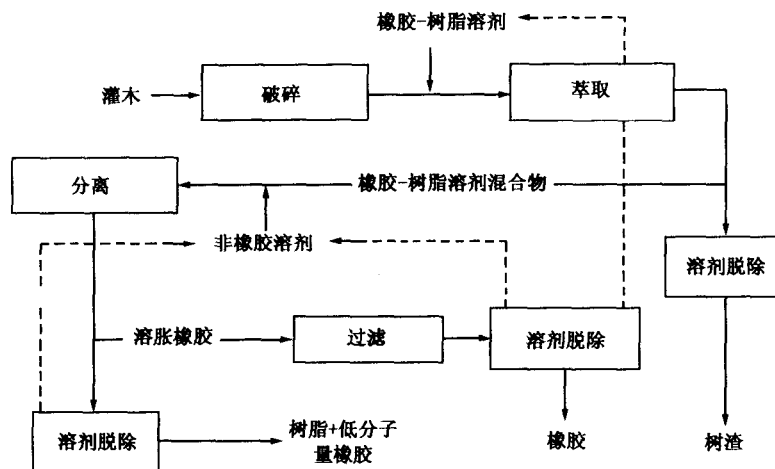


图 1-7 同步提取法

胶乳的生产(图 1-8)是将新鲜灌木切割并在水中或其他水溶液介质中碾磨(Jones, 1948; Cornish, 1996)，所得稀胶分散体再经离心、膏化或这两种方法的适当组合，进行澄清和浓缩(Jones, 1949; Cornish, 1996; Schloman 等, 1996b)。在分散工序中回收和利用稀胶乳乳清能提高整个过程的效率，采用这种方法已经生产出固含量为 35% ~ 50% 的胶乳。尽管尚未进行连续中间试验的评价，Jones 估计(1948)将灌木中 85% 的橡胶进行分散并将其中 90% 回收制成胶乳是有可能的。有关回收胶乳后残留植物的加工至今没有报道。将溶剂提取方法进行某些改变，大概能用于回收树脂和未分散橡胶。

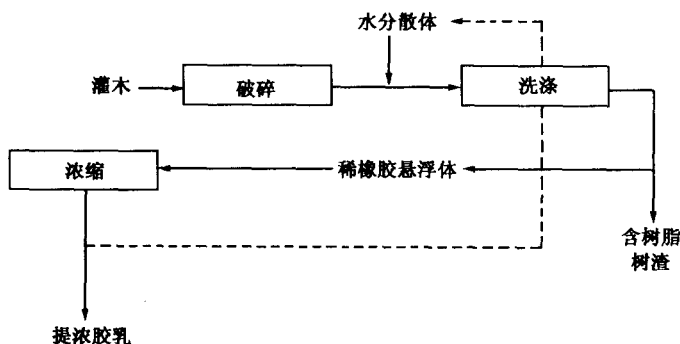


图 1-8 银菊胶乳的生产

3.2 验收标准

银菊橡胶目前通用的橡胶标准基本上与三叶天然橡胶相同，但对给出的树脂含量或它造成的实际结果应特别慎重，如由于树脂的增塑作用而涉及的流动性能以及由于树脂强化的橡胶降解性能。块状银菊橡胶的验收标准是以 20 种天然橡胶的 ASTM 标准为基础(表 1-3)，Bridgestone/Firestone 公司依据亚利桑那州 Sacaton 中试工厂橡胶生产制定了修正标准(Cole 等, 1991)。胶乳尚未制定出标准。

表 1-3 标准：生银菊橡胶与 20 种三叶天然橡胶的性能对比

性 能	银菊橡胶		20 种天然橡胶
	FEMA 标准	修正的 FEMA 标准	ASTM 标准
杂质/%	≤ 0.20	≤ 0.20	≤ 0.20
灰分/%	≤ 1.25	≤ 1.25	1.00
挥发分/%	≤ 0.80	≤ 1.50	≤ 0.80
氮/%	≤ 0.60	①	≤ 0.60
铜/%	≤ 0.008	0.008	0.008
锰/%	≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.0015
丙酮提取物/%	≤ 4.0	≤ 4.0 ②	①
华莱士(Wallace)塑性值(P_0)	≥ 30	≥ 30	≥ 35
塑性记忆指数(PRI)/%	≥ 40	≥ 40	≥ 40

① 无标准。

② 就防老剂含量进行校正。

3.3 近代生产历史

当代最大的加工操作活动是由 Bridgestone/Firestone 公司在亚利桑那州 Sacaton 的实验性装置上于 1987~1990 年进行的(Cole 等, 1991), 以丙酮和戊烷或己烷来萃取橡胶和树脂。加入丙酮对凝聚和分馏过程是有效的, 橡胶生产总量达到 8.85t。满足 TSR-20 标准的 3.31t 橡胶, 提供给各承包商进行军用航空轮胎的生产和评价。满足 FEMA 标准的 2.09t 橡胶提供给承包商进行轻型卡车轮胎的生产。生产橡胶的原料为定点栽培的灌木, 除 Sacaton 外, 还有加利福尼亚州的 Salinas 和亚利桑那州的 Marana。表 1-4 给出从这些地区所产橡胶质量的对比。

表 1-4 原料灌木：适用橡胶和多批产品平均可塑性

灌木栽培者	适用橡胶 含量/% ^①	Wallace 可塑性(P_0)	灌木栽培者	适用橡胶 含量/% ^①	Wallace 可塑性(P_0)
AZ-101(Sacaton)	3.4	38 ± 3	USDA ^② 菊科植物(Marana)	3.5	37 ± 2
USDA ^② 菊科植物(Sacaton)	7.0	37 ± 3	USDA ^② 菊科植物(Salinas)	≥ 11.2	45 ± 3

① 可提取的能分出高粘度聚合物分数, 适用橡胶含量(%)为: 橡胶% $\times (0.0576 \times P_0 - 1.04)$ 。

② USDA 为美国农业部。

一般观察结果表明, 橡胶产品中灰分含量经常超过 ASTM 最大标准(1.00%), 灰分很可能来源于灌木自身所含有的无机物而非植物表面的土壤和灰分。挥发分也经常高于 ASTM 的最大值(0.80%), 不像三叶天然橡胶所含挥发分通常是水或低分子量脂肪酸, 银菊橡胶所含挥发分由夹带的萜烯组成。Bridgestone/Firestone 公司的评价证实了高灰分和高挥发分橡胶用作卡车轮胎胶料的适应性(Valaitis 等, 1992)。灰分和挥发分能满足 ASTM 标准的这些批量橡胶, 已被选用于航空轮胎的制作。

4 银菊橡胶最终产品的配合和加工

20 世纪早期, 银菊橡胶(GR)即以橡胶脂状或脱胶脂状使用, 但是, 由于银菊橡胶中含有较高的银菊树脂组分(约 25%), 因而发现, 无论它的原料橡胶或硫化胶均有快速和加速氧化降解倾向。