

1986 年国际橡胶年会 论文译文集

上 册

《橡胶译丛》编辑部

一九八八



上册目录

A 部 总论

中国橡胶工业的技术进展	1
✓ 弹性体中的破坏过程	5
橡胶工业制品展望	7

B 部 橡胶化学

热塑性弹性体	9
多嵌段共聚物弹性体	13
$350 < T_g < 500K$ 的 1,2-聚丁二烯热固性树脂的分子表征	16
日本含官能团弹性体的发展	20
光引发的橡胶硫化作用	22
橡胶的机械—化学反应	23

C 部 混炼

橡胶工业中粉料的输送	26
橡胶和炭黑的混炼效率	29
胶料分批混炼的新发展	30
生产出更均一的胶料	33
三元乙丙橡胶在密炼机中的加工性能	36
密炼机用闭路循环计算机控制系统	41

D 部 橡胶物理 I

静态密封件的破裂特性	43
应力松弛研究	46
加填料弹性体拉伸变形时气体吸附的影响	49
✓ 弹性体的微粒冲磨损机理	52
作为波能和水能吸收器的橡胶织物	56
用纤维素纤维补强橡胶	60

E 部 加工

夹布橡胶制品与计算机	63
四喷嘴自动注压硫化机	66
从审定橡胶加工性能的新角度来研究橡胶挤出机的喂料段	67
橡胶挤出机最新发展技术	68

利用波导法评价橡胶混炼胶的微波加热特性	69
硫化特性的介电测量法	72
在交联弹性体中链缠结的作用	79

F 部

高乙烯基含量的聚丁二烯动态性能	82
胶料对空气和水份的吸收率	85
天然橡胶化学改性的核磁共振研究	87
建立在结构——生热关系上的最佳动态性能	90
胶粘接头的剪切脱层	95
交联弹性体扭转变形的实验探讨	101
橡胶在雪地上的滑动与摩擦	105

G 部

轿车轮胎制造厂的生存对策	108
天然橡胶用在轮胎里的时机	109
由阴离子催化聚合生产的轮胎用液体橡胶的目前情况和发展潜力	114
胎面磨损及其机理	114
轮胎用金属和聚合纤维增强材料的进展	117
子午线轮胎侧向刚度	118

H 部 测试仪器

轮胎制造中复合胎面加工程序控制压出线	122
现代化管理概念和橡胶制品工业	122
质量控制计算机系统	123
橡胶聚合物及其混炼胶的流变学	127
流变测定及橡胶的加工	132
尺寸与外形的非接触测量法——光学三角测量法	132
橡胶的动态试验及其补强	136
臭氧老化实验	139
频率高达1000赫的伺服液压型弹性体动态特性测试系统	143

中国橡胶工业的技术进展

胡又牧(中国橡胶学会) 著

1949年10月1日中华人民共和国成立后,中国橡胶工业得到了迅速的发展。1983年与1949年相比,橡胶工业总产值增长了55倍,生胶消耗量增长了40余倍。1984年我国生胶消耗量已达61万吨,居世界第四位。我国橡胶工业已建立起产品制造、原材料生产、科学研究、工厂设计、设备加工等门类齐全、基本配套的工业体系。从业人员已达34万人,成为我国重要的工业部门之一。

我国是一个橡胶资源比较丰富的国家,它既生产天然橡胶,又生产各种品种的合成橡胶。这为橡胶加工工业的发展提供了必要的条件。新中国成立之初,在全国性的橡胶植物普查工作的基础上逐步在海南岛、雷州半岛等地大规模种植与栽培了三叶橡胶树。目前,我国的天然橡胶种植面积和产量均已跃居世界第四位。我国在北纬18°以北直到北纬24°广大地区种植橡胶成功,冲破了北纬15°以北是植胶“禁区”的论断,这是天然橡胶栽培技术的一大突破。

我国从1958年开始生产氯丁橡胶。随后丁苯橡胶及丁腈橡胶也陆续投产。60年代初我国开发镍系顺丁橡胶成功,并投入了工业化生产。70年代研制了稀土体系的异戊橡胶。近年来又开发成功稀土体系顺丁橡胶、充油顺丁胶及中乙烯基聚丁二烯胶等通用合成橡胶新品种。一些具有特种性能的合成橡胶,如乙丙橡胶、各种硅、氟橡胶、氯磺化聚乙烯、氯醇橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫橡胶、聚丙烯酸酯橡胶等都已研制成功并投入批量生产。1984年我国合成橡胶生产总量为19.34万吨,合成橡胶占全国橡胶

总耗量的34.4%。

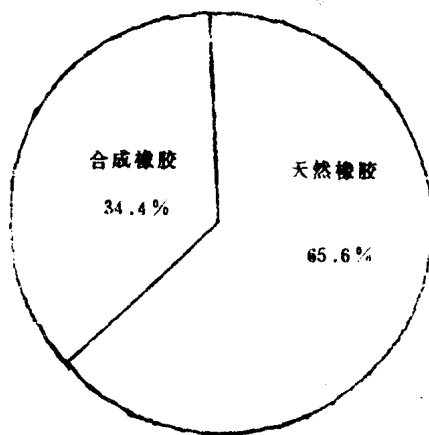


图1 合成橡胶与天然橡胶耗用比例

我国的炭黑及橡胶配合剂的生产是与橡胶工业同步发展的。1984年我国炭黑产量达16.8万吨,共有15个炭黑品种。自行开发成功的新工艺炭黑也已投入生产。白炭黑及其它无机填料的生产也大体上可以满足国内需要。橡胶用的各种配合剂的主要品种我国均能生产,一些新品种如不溶性硫黄、DTDM、4010NA、4020RD、NS、新型粘合剂、防焦剂、增塑剂等在我国也已研制成功,并开始批量生产。但新品种的品种与数量尚不能满足国内的需要。

橡胶产品的质量在很大程度上取决于其骨架材料。我国的橡胶用纺织材料已由人造丝、尼龙逐步取代棉纤维。60年代中期我国研制成功了尼龙帘线浸胶热伸张装置,国产尼龙帘线随后开始应用于轮胎。目前尼龙帘线的应用量已居主导地位。聚酯纤维、玻璃纤维及芳纶仍

处于试用阶段。

我国橡胶制品是以轮胎、力车胎、胶管、胶带、胶鞋为主要产品。

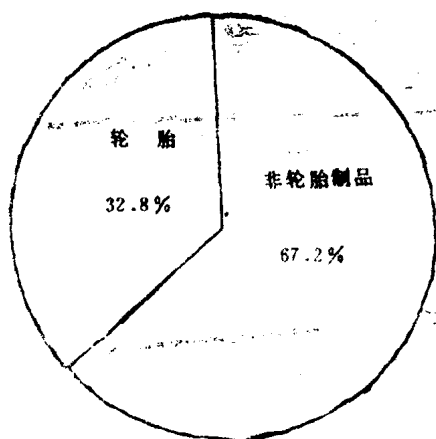


图2 按制品分的原料橡胶耗用比例

轮胎是橡胶工业最主要的产品。1984年我国轮胎产量为1424万套。轮胎耗胶量占总耗胶量的32.8%。轮胎质量逐年提高。以9.00-20汽车轮胎为例，1949年新胎平均行驶里程仅1.2万公里，1983年已提高到10.8万公里，翻新率达85%以上，综合里程超过了14万公里。目前我国载重轮胎仍以尼龙斜交胎为主。为了提高尼龙轮胎的质量，目前在减轻重量、提高寿命、提高胎体质量、提高磨耗、解决肩空、肩裂等方面开展了多方面的研究工作。子午线轮胎是我国轮胎发展的必然趋势。60年代初我国即已开始了子午线轮胎的研制工作，全钢丝及半钢丝子午线轮胎都投入了批量生产，但其生产技术水平和质量与国外先进水平相比还有不小差距，我们正在努力完善生产技术，提高产品质量。同时，也有选择地引进国外的先进技术以加速子午线轮胎的发展。近年来，在电子计算机应用于轮胎结构与配方设计、改进钢丝与橡胶粘接体系、内胎丁基胶化、完善轮胎生产装备与测试仪器等方面也取得了相应的进展。

表1 中国橡胶耗用量的增长

年	橡胶耗用量, t
1949	13,000
1955	39,900
1960	137,800
1965	142,500
1970	259,500
1975	357,000
1980	512,300
1984	613,000

1984年我国力车胎总产量为1.11亿条，居世界首位。力车胎包括自行车胎和手推车胎，其中自行车胎占总产量80%。它反映了我国自行车普及率高的特点。目前，力车胎骨架材料已逐步改用合成纤维，内胎已推广应用丁基橡胶。橡塑并用及复合材料也开始在力车胎上应用。

胶带、胶管在我国橡胶制品生产中占有重要的地位。各种新品种的胶带如强力型运输带、耐热、耐油、耐酸碱、耐寒、耐燃运输带、钢丝及钢丝绳运输带我国均可生产。一些高性能要求的胶管，如超高压及高压胶管均已投入生产。无芯法及连续化胶管生产新工艺也有一定进展。

我国胶鞋产量居世界首位。1984年其产量已达5.72亿双，近年来，我国胶鞋生产工艺开始多样化，模压、注塑、冷粘、浇注等新工艺已开始推广应用。一批新的材料如改性聚氯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、EVA、SBS、橡塑并用物等开始在鞋底材料上推广使用。胶鞋面料也由单一的棉纤维向广泛采用合成纤维及合成革的方向发展。化学鞋在胶鞋中所占比例正在逐年提高，但其增长速度仍不能满足国内外市场的需要。

目前我国橡胶制品的品种及规格已达5万

余种。除上述的一些主要产品外，其它如橡胶密封制品、胶布制品、胶乳制品、翻胎及其它工业制品等方面也都取得了相应的发展。特种性能的橡胶密封及减震制品、预硫化法翻胎工艺、丁基胶乳防毒手套、胶乳制品的连续化生产工艺、大型橡胶护舷、橡胶水坝、优质乒乓球拍、石油封隔器胶筒、精细医用橡胶制品等一大批新产品研制开发成功标志着我国橡胶工业技术水平的提高与进步。目前我国橡胶工业提供的产品除能满足国内市场需要外，还有一部分可供出口，开始进入国际市场。

值得注意的是：我国橡胶工业的发展主要立足于国产装备，我国橡胶工业在50、60年代自力更生研制了大量橡胶机械设备，满足了橡胶工业发展的需求，但在较长时期内新型橡胶机械的研制与生产不能适应橡胶工业设备更新改造的需要，以致造成我国橡胶工业设备比较陈旧落后的现状。近年来新装备的开发步伐已经加速，先后研制成功了轮胎双模定型硫化机、丁基胶内胎接头机、Z型压延机、环形胶带鼓式硫化机、钢丝绳运输带张力连续成型装置、钢丝缠绕法高压胶管生产线、子午线轮胎成型机、炭黑散装运输及槽车运输、水油法再生胶生产装置、大型框式平板硫化机等，橡胶测试仪器与设备的研制与生产在我国也受到了应有的重视，一批新的测试设备如轮胎动态性能试验机、轮胎耐久性试验机、程序控温硫化仪、钢丝与橡胶动态粘合试验机、轮胎全息探伤仪、各种类型油封试验台及胶管性能测试设备等陆续研制成功，这对检测橡胶产品质量，提高产品的研究与制造水平十分有益。

橡胶工业的迅速发展及其技术进步与橡胶科技事业的发展是密切相关的，1954年在天津组建了我国第一个橡胶工业科学研究所，1960年该所搬迁北京与原橡胶设计院合并成立了化

工部北京橡胶工业研究设计院，它成为我国橡胶工业最大和最主要的科研基地，以后在各橡胶工业集中的城市陆续建立了一批橡胶制品专业研究机构。目前从事橡胶应用研究及橡胶产品研制的专业科研单位已达14个，形成了一个比较完整的橡胶制品研究开发体系。此外，中国科学院的一些科研单位及大专院校也从事橡胶应用基础理论的科研工作。目前我国的大中型橡胶企业均已设立了研究所或实验室。这样，专业科研机构、大专院校及工厂的科技力量有机地结合在一起，组成了橡胶工业的技术网络，它对推动橡胶工业的技术进步起着关键的作用。

表2 中国天然橡胶与合成橡胶产量的增长

年	天然橡胶, t	合成橡胶, t
1949	20.0	
1958	1,000	340
1960	3,000	3,600
1965	16,000	15,518
1970	46,000	24,539
1975	68,000	56,706
1980	113,400	122,970
1984	190,000	193,400

我国橡胶应用研究的一个重要特点是科学研究与生产实际密切相结合。研究课题来自生产，研究成果用于生产，重大的技术课题由国家组织有关科研单位与企业共同攻关。近年来组织了尼龙斜交胎提高质量的攻关以及钢丝子午线轮胎生产技术的攻关，都已收到了较好的效果。橡胶工业科研工作是以新产品的开发为重点的，每年都有一批新产品问世，在1978年召开的全国科学大会上，有38项橡胶新产品及新技术获奖，目前橡胶工业的科技力量正在集中力量开发子午线轮胎，为实现轮胎的升级换代而努力。在进行新产品开发的同时，橡胶应用基础研究也同样受到重视，我国从1956年起在

国家科委统一领导下制定了橡胶工业十二年科学发展规划,有计划地逐步开展了橡胶基础研究,目前在扩大合成橡胶应用、热塑弹性体的开发与应用、橡胶与塑料并用、橡胶流变性能、橡胶与金属粘接、橡胶与胶乳硫化、橡胶制品使用寿命的预测,橡胶胶料的结构与性能、电算机辅助设计等方面均正在进行研究与探索,並已取得了一些初步的成果。

为了加强橡胶行业的科学技术交流,加强标准化工作,从1979年起陆续成立了中国橡胶学会、轮胎和橡胶制品标准化技术委员会、橡胶协会,参加了国际橡胶会议组委会及国际标准化组织。同时,橡胶工业情报中心站在全国也建立了专业协作组,广泛开展了国内外技术交流。橡胶学会的理事会是由各有关科研单位、大专院校、企业及领导机关的技术专家组成,

学会秘书处设在北京橡胶工业研究设计院,学会下设原材料、轮胎、制品、胶管胶带、胶鞋、力车胎、炭黑、应用理论、装备等专业学组,学会及各专业学组每年都组织统一系列的多样形式的学术活动,它对活跃学术气氛,推动技术进步起着十分积极的作用。1992年预定在我国举行国际橡胶会议,我们将尽一切努力保证会议获得圆满成功。随着我国对外开放政策的贯彻执行,中国橡胶工业与国外技术合作与交流有了一个好的开端。我国橡胶工业虽然已取得了巨大的进展,但它的水平与世界先进水平相比差距还不小,学习与引进国外的先进技术仍是我国橡胶工业面临的一项持久任务。中国橡胶学会将继续努力加强与各国橡胶学会的双边或多边联系与合作,为共同促进橡胶工业的技术进步而努力!

~~~~~  
(上接“页)

曾发现,空化和剥离应力大致随珠体直径的负1/2次方而变化。这个假设与当珠体直径很小时支配两种破坏过程的 Griffith 机理相似。

也曾对存在两个玻璃珠时的空化和剥离进行研究。正如从理论上所预料的那样,曾发现

两应力随两珠体之间的距离缩短而减少,而与珠体的直径和弹性体的杨氏模量无关。然而,在较高伸长情况下,曾发现在两珠体之间的中点处发生二次空化过程(如图3)。样品严重拉伸断裂产生于这二次空化的无限制横向生长。

(参考文献4篇略)

# 弹性体中的破坏过程

A. N. Gent 著 朱敏庄译 薛苏民校

**摘要:** 在此发表一些关于模型弹性体中的破坏过程的研究。对未填充弹性体中撕裂前端的开裂归因于存在有大约 $100\mu\text{m}$ 间距的局部应力增生物的作用。当对一个包含简单球形包复物的弹性体施加拉伸应力时, 弹性体就可能在一临界应力下被扯开或者在弹性体与包复物接触的表面处形成空隙。假如两个包复物靠在一起的话, 则会在它们中间形成一种空隙, 进而产生破坏。在炭黑填充的橡胶中可观察到有大量的空隙, 每个空隙是由一种大约 $0.5\mu\text{m}$ 直径大小的粒子所引起的。本文讨论了这些观察对于弹性体的补强方面的一些推论。

## 引 言

通过直接观察可以了解到许多有关破坏的机理, 这里摘录两个最近研究的结果。它们涉及弹性体中撕裂扩展的途径是由在裂口前端一系列二次撕裂发展而成<sup>(1)</sup>, 以及破坏过程则出现在靠近刚性球状包复物的表面或在刚性球状包复物的表面<sup>(2)</sup>。

## 在非填充弹性体中的撕裂扩展

沿着一个宽阔前端进行平滑和均匀的撕裂这在实际上是不可能的。换言之, 在撕裂尖端处有许多小的二次裂纹在发展着, 在这些点上的局部应力是非常高的。假如材料被大幅度拉伸, 则在撕裂尖端处的这些二次裂纹通常并不是同线的, 而是在垂直(应变)方向上离散(如图1所示)。然后, 随着它们在大小上增长, 在它们相靠近的地方建立起来的复合应力场的影响下, 它们中的一个或两个偏离开去而最后

连接起来(如图1b所示的示意图)。

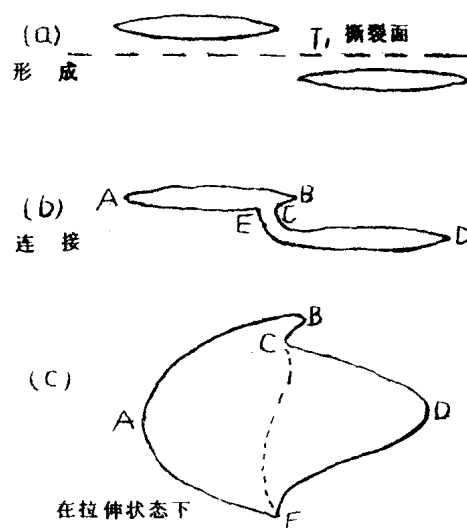


图1 在裂口前端由二次裂缝连接的形成步骤

这种假说能良好地说明在破坏表面上观察到的特有形状的形成。如图1b中E点上所示, 而且也可说明在拉伸状态下的缩颈现象, (如图1c所示)。



值得注意的是，在一个全发展的撕裂表面上，每一步之间的平均距离在 $10\sim 100\mu\text{m}$ 范围内它与所推测的自然裂缝或弹性体中的缺陷大小相似，而这些裂缝和缺陷正是拉伸或力学疲劳的起源<sup>(3)</sup>。假如应力集中的特点通常存在于弹性体的 $10\sim 100\mu\text{m}$ 空隙内，则出现如此大小的裂纹和缺陷是可以预料的。

### 炭黑填充弹性体的撕裂

弹性体通常是由大量磨细的粒子填料，特别是炭黑来补强。然而补强机理至今尚不清楚。图2所示是填充炭黑的聚丁二烯硫化胶中撕裂尖端的照片；其中可观察到在撕裂尖端和裂痕表面有炭黑聚集体，其尺寸大约为 $1/2\mu\text{m}$ 。

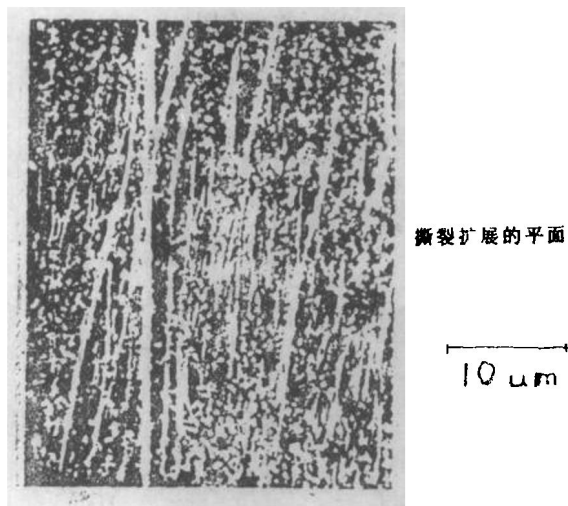


图2 填充炭黑的聚丁二烯硫化胶的撕裂尖端

在撕裂尖端可看到有许多垂直于裂口的裂缝。细心观察可发现每次撕裂都与一炭黑粒子有关。所以每个粒子显出有一种局部应力增生物的作用，而且为二次撕裂提供一种潜在的核心。所以炭黑的补强作用看来在于导致在受大幅度拉伸的材料的撕裂尖端处生成许多小裂纹，并以此减小有效尖端直径，而这似乎是荒谬的。

粒子大小对这种补强机理的影响是极其重

要的。假如粒子很小，例如小于 $1\mu\text{m}$ ，则在它们邻近处的扯离或撕裂就变得不可能了。因为这时所需要的应力变得非常之大（见下面）。另一方面，当粒子大于 $1\mu\text{m}$ 时，则它们不具有明显的优点，因为未填充的弹性体中出现有 $10\sim 100\mu\text{m}$ 空隙的内在应力导致的缺陷，这正如前面所讨论的那样。

### 在弹性体中一个刚性球形包复物处或一个刚性球形包复物附近的破坏过程

曾对含有一个刚性球形包复物的弹性体的空化（cavitation）和剥离（debonding）等两种不同的破坏现象进行了试验研究。曾应用过几种弹性体，含有从 $60$ 至 $5000\mu\text{m}$ 范围不同直径的并采用硅烷处理使之具有不同化学表面的玻璃珠。已发现空化的临界应力取决于弹性体的杨氏模数 $E$ 和玻璃珠的直径。由外插法发现，靠近一个无穷大珠体的空化所需的应力数值为 $5E/12$ ，如理论所预示的一样<sup>(4)</sup>。与此相反，从不良结合珠体中剥离的临界应力，曾发现它随弹性体的杨氏模数增加而略微减少。其原因在于弹性体和珠体表面之间的粘合强度由于流变作用而随之下降。

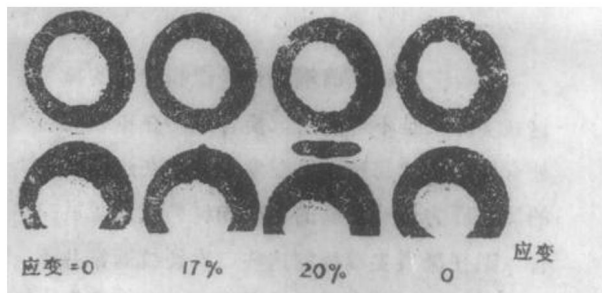


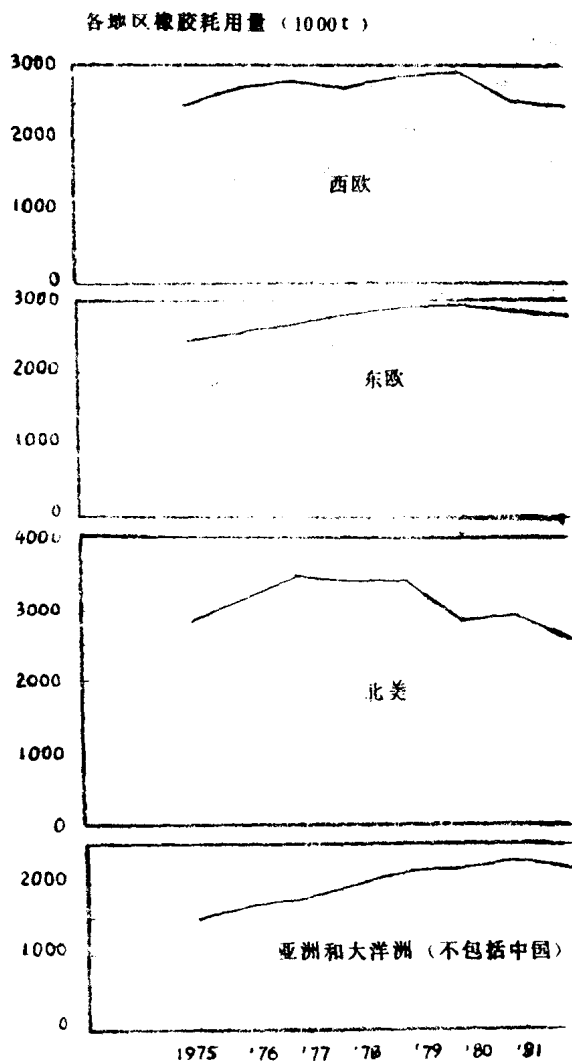
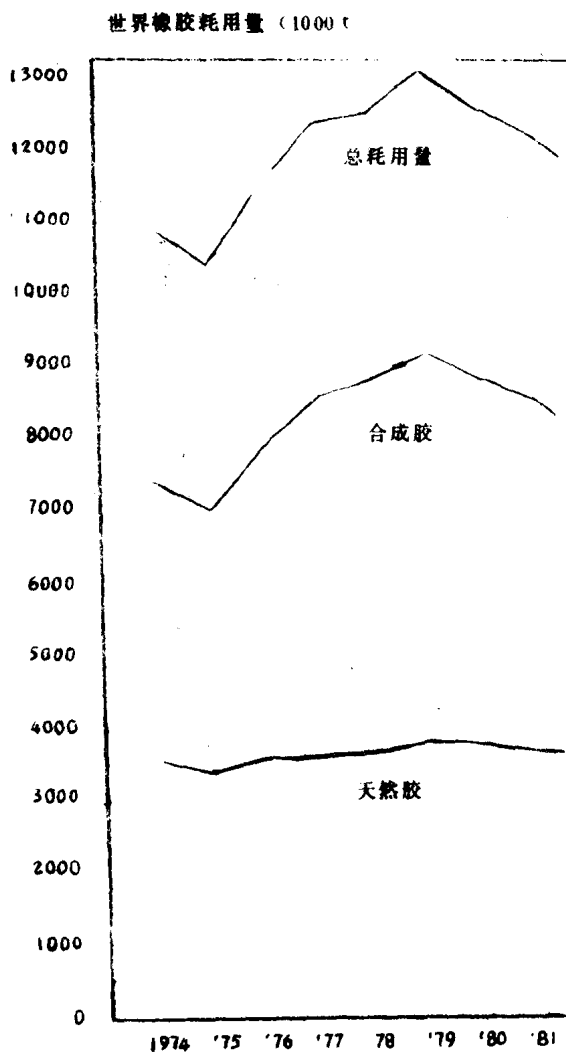
图3 在硅弹性体中空化的过程， $E = 2.2\text{MPa}$ ，含有两个 $1.25\text{mm}$ 直径的玻璃珠体与弹性体结合，拉伸方向：垂直

（下接4页）

# 橡胶工业制品展望

R. Andersson 著 张乃莉译 许新洲校

**摘要：**本报告就商品橡胶生产的发展前景提出一些见解。作为二项竞争要素，产品的开发与应用将日益重要。就投资前景而言，关键是价格问题。本文还讨论了哪一个产品领域将来有可能达到更加合理化的程度以及如何评价将来可能仍居主导地位的区域性生产。石油和原材料的价格也将对橡胶工业的前景产生很大冲击。



人均橡胶总耗用量 (kg)

| 西 欧         | 1973 | 1974 | 1975 | 1976 | 1977 | 1978 | 1979 | 1980 | 1981 | 1982 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 奥地利         | 9.6  | 8.8  | 7.0  | 7.7  | 8.4  | 8.0  | 9.6  | 10.0 | 8.9  | 8.7  |
| 比利时         | 9.4  | 10.4 | 9.2  | 10.7 | 11.2 | 11.1 | 10.7 | 10.6 | 10.1 | 11.1 |
| 法 国         | 9.0  | 9.0  | 8.2  | 8.5  | 8.5  | 8.5  | 9.0  | 8.6  | 8.6  | 8.0  |
| 意大利         | 6.6  | 6.9  | 6.1  | 7.1  | 7.3  | 6.8  | 7.4  | 7.2  | 6.7  | 6.5  |
| 荷 兰         | 6.3  | 6.4  | 5.8  | 5.5  | 5.4  | 5.1  | 6.4  | 6.6  | 6.0  | 5.6  |
| 西班牙         | 6.6  | 6.5  | 5.3  | 6.1  | 6.3  | 6.2  | 6.5  | 6.3  | 6.1  | 5.1  |
| 瑞 典         | 9.2  | 9.2  | 7.4  | 7.1  | 7.6  | 6.6  | 7.2  | 7.2  | 6.3  | 6.2  |
| 土耳其         | 1.1  | 1.1  | 1.2  | 1.2  | 1.3  | 1.3  | 1.1  | 1.1  | 1.1  | 1.4  |
| 联邦德国        | 10.6 | 9.7  | 9.0  | 10.3 | 9.8  | 9.9  | 10.2 | 10.1 | 9.2  | 9.2  |
| 英 国         | 9.2  | 8.0  | 7.7  | 8.8  | 8.7  | 7.9  | 7.7  | 6.8  | 6.1  | 5.3  |
| 北 美 洲       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 加拿大         | 11.2 | 10.9 | 11.1 | 12.5 | 12.6 | 12.3 | 13.5 | 11.4 | 11.9 | 10.5 |
| 美 国         | 15.0 | 13.9 | 12.3 | 13.2 | 15.0 | 14.8 | 14.3 | 10.9 | 12.0 | 10.3 |
| 拉 丁 美 洲     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 阿根廷         | 3.1  | 3.3  | 3.3  | 3.3  | 3.1  | 2.7  | 2.7  | 2.7  | 2.0  | 6.2  |
| 巴 西         | 2.0  | 2.2  | 2.1  | 2.4  | 2.4  | 2.5  | 2.4  | 2.6  | 2.2  | 2.0  |
| 墨西哥         | 1.4  | 1.8  | 1.7  | 2.0  | 2.0  | 2.1  | 2.2  | 2.3  | 2.6  | 2.4  |
| 亚洲和大洋洲      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 澳大利亚        | 8.9  | 9.2  | 7.2  | 7.2  | 6.6  | 6.8  | 6.5  | 6.8  | 6.8  | 6.2  |
| 印 度         | 0.25 | 0.26 | 0.26 | 0.27 | 0.27 | 0.30 | 0.30 | 0.31 | 0.33 | 0.35 |
| 日 本         | 9.7  | 8.5  | 7.8  | 8.5  | 8.9  | 9.5  | 10.5 | 11.3 | 10.9 | 10.1 |
| 中国台湾省       | 4.4  | 3.9  | 3.8  | 5.7  | 6.5  | 6.7  | 8.0  | 8.4  | 6.7  | 7.2  |
| 南朝鲜         | 2.5  | 3.2  | 3.4  | 4.0  | 4.8  | 6.2  | 6.5  | 6.7  | 6.6  | 5.8  |
| 非 洲         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 南 非         | 3.1  | 3.7  | 3.3  | 3.4  | 2.9  | 3.3  | 3.2  | 3.7  | 3.7  | 3.1  |
| 中央计划经济国家    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 中国 (不包括台湾省) | 0.29 | 0.29 | 0.30 | 0.32 | 0.38 | 0.42 | 0.49 | 0.56 | 0.40 | 0.45 |
| 东 欧         | 5.9  | 6.4  | 6.9  | 7.0  | 7.3  | 7.6  | 7.8  | 7.8  | 7.0  | 6.8  |
| 世界人均总耗用量    | 2.8  | 2.7  | 2.6  | 2.8  | 2.9  | 2.9  | 3.0  | 2.8  | 2.8  | 2.6  |

橡胶耗用量与机动车及轮胎数据的比较

(西方主要国家1977~1982年的变化)

|            |       |
|------------|-------|
| 橡胶耗用量, 重量  | - 12% |
| 正在使用的机动车总数 | + 18  |
| 运输量, 运行公里  | + 17  |

|             |      |
|-------------|------|
| 轿车轮胎产量, 件   | - 10 |
| 商用汽车轮胎产量, 件 | - 4  |
| 轿车产量        | - 19 |
| 商用汽车产量      | - 13 |

# 热塑性弹性体

Maurice Morton 著 朱志勤译 周鸣鸾校

## 引言

根据定义,弹性体是由弹性聚合物链的网状体构成的物质。换言之,只有当弹性聚合物链相互交联(硫化或热固化)之后,它们才真正表现出橡胶的行为,即拉伸后能完全收缩的行为。所以,“热塑性弹性体”这一题目,具有很特殊的含意。它是指如此一种材料:在普通环境条件下,它表现出与硫化橡胶相似的行为,可是在高温下,它可以流淌(呈热塑性)。

由阴离子活性聚合制备苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物的过程,首次清楚地显示了这种材料是如何得到的,由于它们的嵌段结构,导致这些聚合物链出现二相形态。热塑性的聚苯乙烯链段和作为母体的聚丁二烯链段形成化学结合,在母体中形成良好的分散体(聚丁二烯链之间无机化学结合)。分散的热塑性聚苯乙烯构成分散相域,把各个可以分离的弹性的链交联起来,从而形成网络。

以后,人们又进一步认识到另一些体系的聚合物也可以具有这种二相形态和力学行为。例如,更早被人们知道的热塑性聚氨酯也呈现相似的形态。即氨基甲酸酯链段构成的“硬相”分散在弹性的聚醚或聚酯链段中,并与之结成化学结合。这里,聚氨酯的热塑变化使它区别于一般化学交联的聚氨酯(后者是永久热固性的)。

在过去的20年中,人们业已开发了另一些呈此形态的类似的聚合物体系,它们构成了品

种繁多的商品热塑性橡胶(TPR)。

## 形态研究

能成为热塑性弹性体的基本分子结构是嵌段或接枝的共聚体。其中,硬(热塑性)相能与弹性的软相连续相分离,并在连续相中成为良好的分散相。由于链之间的连结和分子量的约束,这些硬段聚集体粒径的尺寸,必然地被限制在一定范围内。大约接近补强填料。产生相分离的动力既可以是二种无定形相的不相容性,也可以是其中某一组分的结晶性。

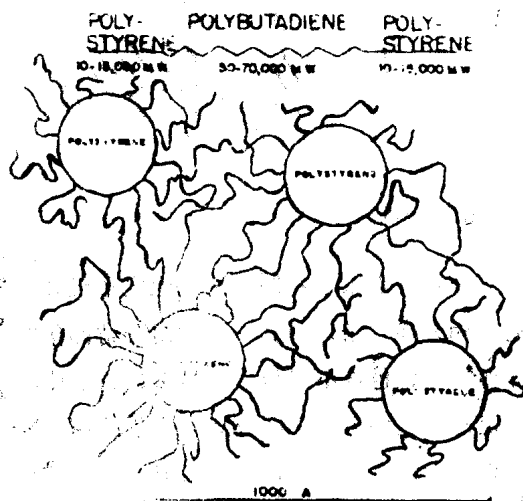


图1 苯乙烯-丁二烯三元嵌段共聚物的略图

如上所述,我们将这类体系的范例以图1和图2加以说明。苯乙烯-丁二烯三元嵌段共聚物(ABA)的示意图列于图1,图2为苯乙

烯-异戊二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物薄膜的透射电子显微照片。应该提起的是：嵌段的分子量受下列因素约束：

- a. 苯乙烯-丁二烯之比控制着该橡胶的模量大小。(即：填料效应)。
- b. 聚苯乙烯链段的最小尺寸，由不相容性条件决定。
- c. 嵌段的最大分子量受粘度因素的制约。粘度既影响操作性能，也影响熔融态时聚合物的相分离。



在这一点上，将制约两个无定形组分分离的“相分离”条件与其中一种组分结晶化的条件作一比较也许不无价值。显然，为了使两个无定形相达到最大程度分离，它们的不相容性应该处于最大值，这将使相际混合达到最小。不过，这也将导致熔融粘度很高，操作性能变差，这是因为流动性与两相混合的自由能有关。现在，我们再来看看由一个组分的结晶化所引起的相分离的情况。在这种情况下，要求组分在熔融态不存在或很少存在不相容的现象。这

样，由于熔融粘度较低，导致较好的操作性能

## 力学性能

### a 无定形体系

现在市售的热塑弹性体，其分子结构和组成包含范围很广。但是，若要评价其结构与性能之间的关系，即使不说完全不可能，也必须看到，这是极为困难的。其原因在于大多数这类材料是非纯的混合物。不过，多年来，我们在实验室是以阴离子聚合制备严格规整的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物，并对此进行研究，因此，我们有可能得到一些结论。

如上所述，这种热塑性网络是由分散在材料中的硬的，热塑性相域交联而成的，并由此赋予材料以强度。由于这些相域是在某种类型的相分离过程中生成的，所以，相分离效率影响到段域的完整度以及与之相关的材料的抗破裂性能。即它们取决于有多少聚二烯链段能被聚苯乙烯相域吸留。图3、4表明这一原理。它们分别是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三元共聚物的应力-应变曲线。

我们很快发现，影响材料性能的因素可以归纳如下：

1. 材料的模量完全取决于苯乙烯(硬相)含量，而与分子量无关。
2. 拉伸强度受(SBS)，或者不受(SIS)聚苯乙烯含量的影响。分子量很低的情况除外。一般它与分子量大小无关(见图3)。

聚苯乙烯含量对材料模量的影响，可以“填料效应”予以很好的解释。至于聚苯乙烯含量给SIS和SBS拉伸强度的不同影响，我们可以根据聚苯乙烯在聚异戊二烯中较在聚丁二烯中具有更大的不相容性这一认识，作出合理的解释。所以，SBS较SIS在相分离程度方面

更有赖于软硬相之比例（以及分子量之大小）。然而，即使对 SIS 而言，如表 1 所示，在低分子量范围内，嵌段分子量对拉伸强度也有较强影响。它表明，分子量低于 6000 左右的聚苯乙烯嵌段和聚异戊二烯嵌段完全相容，不产生任何相分离，从而看不到网状结构的形成。

表1 SIS 嵌段共聚物的拉伸强度

| 苯乙烯重量<br>百分数 Wt % | 分子量 ( $\times 10^{-3}$ ) |       |      | 拉伸强度<br>MPa |
|-------------------|--------------------------|-------|------|-------------|
|                   | S                        | I     | S    |             |
| 40                | 21.1                     | 63.4  | 21.1 | 31.0        |
| 40                | 13.7                     | 41.1  | 13.7 | 30.6        |
| 30                | 13.7                     | 63.4  | 13.7 | 32.1        |
| 20                | 13.7                     | 109.4 | 13.7 | 27.0        |
| 20                | 8.4                      | 63.4  | 8.4  | 16.0        |
| 19                | 7.0                      | 60.0  | 7.0  | 2.2         |
| 11                | 5.0                      | 80.0  | 5.0  | ~ 0         |

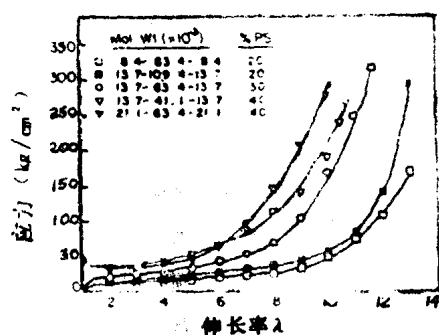


图3 苯乙烯-异戊二烯三元嵌段共聚物的拉伸性能 (25°C)

在无定形体系中，另一个必须考虑的因素是硬相的玻璃化转变温度  $T_g$ 。如果我们在 SIS 三元嵌段物中，以聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯 ( $T_g = 165^\circ\text{C}$ ) 取代聚苯乙烯 ( $T_g = 105^\circ\text{C}$ )，就会发现其模量和拉伸强度发生了明显的变化（见表 2）。

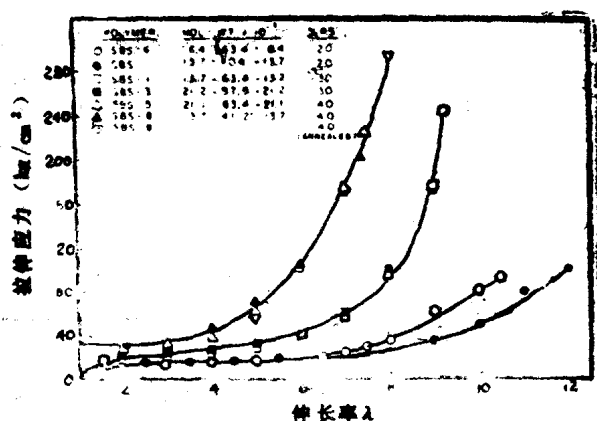


图4 SBS 三元嵌段共聚物（模压薄片）的拉伸性能与组分及嵌段尺寸的关系曲线

模量和强度的上升，显然要归因于使较坚韧的聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯相域产生形变（破裂）需要较大的应力，它的耐高温性也较好。

#### b 结晶体系

我们在实验室中研究了一种模型三元嵌段共聚物，其中，热塑性硬相为结晶体。该共聚物 (ABA) 首先通过丁二烯有机锂聚合制备，并进行适当的溶剂控制。因此，其 A 段具有较高的 ( $>90\%$ ) 1,4-结构，而中间的 B 段具有约 45% 的 1,2-单元。其后再进行氢化处理，将 A 段转变为可结晶的，带有少量枝化的“聚乙烯”，而 B 段则转换为弹性的，乙烯及 1-丁烯的无规共聚物。如同在苯乙烯-二烯烃三元嵌段物中的情况一样，它的硬段端部含量 30%，成为一种柔软的橡胶态聚合物。在表中，我们列出二种这类聚合物的拉伸性能。另一情况也和 SBS 和 SIS 聚合物相似。模量仅受 A 段（硬段）含量的影响，亦即所谓填料效应。但是，这里必须指出：分子量显然对拉伸强度有着明显的影响，较高分子量导致较高的结晶性，因而具有较高的强度。就此而论，把这些柔性的、含结晶域的热塑弹性体的拉伸强度和它们与之对应的、以苯乙烯为基材的对应物作适当的比较是很有趣的。比较的结果对前者有利。但是，

表2 聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯和聚苯乙烯对三元嵌段共聚物性能的影响

| 聚 合 物   | 分子量 ( $\times 10^{-3}$ ) | 模量 <sup>a</sup> (300%), MPa | 拉伸强度, MPa |       |
|---------|--------------------------|-----------------------------|-----------|-------|
|         |                          |                             | 25 °C     | 80 °C |
| MS-I-MS | 21.0-85.0-21.0           | 6                           | 45        | 10    |
| S-I-S   | 20.0-87.0-20.0           | 4                           | 26        | 0.6   |

表3 聚丁二烯三元嵌段共聚物的拉伸性能

| ABA 三元嵌段物分子量 ( $\times 10^{-3}$ ) |     |    | 300%模量, MPa | 拉伸强度, MPa |       |
|-----------------------------------|-----|----|-------------|-----------|-------|
| A*                                | B*  | A  |             | 25 °C     | 60 °C |
| 18                                | 58  | 18 | 4.0         | 23        | —     |
| 55                                | 257 | 55 | 4.2         | 33        | 10    |

\* A 段是轻度枝化的“聚乙烯”。

\* B 段是乙烯, 1-丁二烯共聚物

表4 商品热塑性弹性体的分类

| 硬相的性质 | 聚合物类型          | 化 学 组 成    |           |
|-------|----------------|------------|-----------|
|       |                | 硬 相        | 软 相       |
| 无定形   | 三元嵌段物 (SBS)    | 聚苯乙烯 (S)   | 聚丁二烯 (B)  |
| 无定形   | 三元嵌段物 (SIS)    | 同上         | 聚异戊二烯 (I) |
| 无定形   | 三元嵌段物 (S-EB-S) | 同上         | EB 共聚物*   |
| 结晶型   | 多元嵌段物          | 聚 酯        | 聚 酯**     |
| 结晶型   | 同上             | 聚氨酯        | 聚 醚       |
| 结晶型   | 同上             | 聚氨酯        | (或聚酯)     |
| 结晶型   | 同上             | 聚酰胺        | 聚 酯       |
| 结晶型   | 接枝/并用          | 聚丙烯 (或聚乙烯) | EPDM      |

\* EB: 聚乙烯-1-丁烯共聚物。

\*\* 无定形的聚酯。

# 多嵌段共聚物弹性体

Per Flodin 等著 沈云初译 万学太校

一些多嵌段共聚物具备的物理机械性能,接近于SBS类三嵌段热塑性弹性体(TPE)的性能,但是它们的化学结构是完全不同的,而且它们好象与橡胶弹性力学的理论要求不相符合。对以多嵌段聚氨酯和聚酯脲为基体的TPE已进行了研究,而且比聚酯和聚酰胺醚等其它类型研究得更广泛<sup>[1]</sup>。本文将对前者进行讨论,并提供一些试验结果。

## 分子结构

通常把弹性型嵌段共聚物习惯地叫做软嵌段(或称软链段)和硬嵌段,前者决定了弹性特性,后者经历微相分离,而其所形成的区域构成热可逆性交联<sup>[2]</sup>。这两种嵌段的结构对材料本身的性能有明显的影响,所以将在下文予以详细讨论。

### 软嵌段

软嵌段一般是具有低T<sub>g</sub>和小分子间力的聚酯类或聚醚类,但是羟基封端的聚丁二烯或

\*\*\*\*\*  
(上接12页)

它们同样不能耐过高的温度。甚至在60℃,其拉伸强度即显著下降。无疑,这一特点与封端的聚乙烯的熔融温度较低(107℃)有关。这一温度与聚苯乙烯的T<sub>g</sub>很接近。

## 商品热塑性弹性体

在过去20年中,人们开发了各种TPR品种以扩展最初的苯乙烯-丁二烯三元嵌段物及

聚二甲基硅氧烷也被采用<sup>[2]</sup>。聚四甲撑醚二醇(PTMG)、聚丙撑醚二醇(PPG)和聚乙撑醚二醇(PEG)都是研究得最多的聚醚。而聚己二酸乙二醇酯和聚己内酯二醇类都是常用的聚酯。

多嵌段共聚物与三嵌段共聚物相比,其特性的区别在于软嵌段的分子量低,数均分子量一般地在800和4000之间变动,SBS嵌段共聚物的数均分子量在10000至100000之间的范围内。

有规结构和小型取代基赋予链段高流动性和低T<sub>g</sub>值,因此,PTMG和PEG二醇都可用来做低温使用的TPE。线性聚酯类如聚己二酸乙二醇酯二醇,能在拉伸时结晶,因此产生优良的拉伸性能和耐磨性能。大概PPG中的大体积侧链基团会降低链段的流动性,因而引起结晶,产生T<sub>g</sub>和阻尼较高、强度较低的结果。

另一个影响软嵌段选择的因素是环境影响。例如,PTMG在要求耐水性的用途方面比PEG合适,而在耐油为主的场合下它比聚丁二烯二醇好。

聚氨酯的性能和应用。它们可以按组成其结构的“软段”和“硬段”的性质进行分类。由于它们的耐热性主要取决于形成网状交联的硬段的性质,所以更好的方法也许是根据其硬段的性质,即硬段的T<sub>g</sub>(无定形体系)或T<sub>m</sub>(结晶体系)来进行分类,有关这一点,请看表4。这里无意尝试编制所有产品的商品名册,这方面的有关文献,可查找合适的技术出版物。

参考文献(略)



## 硬嵌段

如上所述,热塑性弹性体必须具备的先决条件是,包括含硬嵌段区域结构在内的微相分离。这种区域要是不存在的话,该聚合物弹性特性就几乎完全丧失。另一种情况是,在使用温度下这些区域中的硬嵌段可能以固态的形式连结,即,它们被固定住并且被许多二次键合的聚积作用连结在一起。

刚性链段助长偶板-偶板或偶板-芳环键的生成,至于在聚酰胺类、聚氨酯类和聚氨酯-脲类中所形成的更强的氢键,使之有可能与即使是比较柔性的链段也能组成稳定的区域。

与SBS类聚合物相比,多嵌段共聚物中的硬嵌段都是短的,而且往往仅仅由几个重复单元组成。已在应用的一个例子是具有二个脲和二氨基甲酸酯基团的嵌段,它依然具有比较令人满意的强度。

用广角X射线衍射法研究,现已发现,结晶或半结晶序列往往是存在的<sup>[1]</sup>,它增强了硬嵌段区域的内聚力。

## 分子大小

多嵌段共聚物可写成 $-(AB)_n-$ ,式中的A和B都是嵌段,嵌段的数量为n,对于具有实用的物理机械性能的聚合物来说,它一般大于10,但是对于大多数多嵌段共聚物来说,由

于多相结构,测定分子量是有困难的。

由四甲撑己二酸乙二醇酯( $M_w=1100$ )和MDI预聚而后再用1,4-丁二醇增长分子链( $M_w$ 由50000至370000)所合成的一系列聚合物,发现其物理机械性能提高到 $100\sim 200\times 10^3$ ,而后于较高值处达到平衡<sup>[1]</sup>。

表1列出了含有同样硬嵌段和不同分子量PEG 2-醇作软嵌段的聚氨酯脲的一些结果。

## 形态

关于三嵌段类型的TPE,已被证明为嵌段分离并且形成二相。软嵌段与被分散在其中的硬嵌段区域构成连续相。关于多嵌段共聚物,其情况就不太明朗。由于各相在选择染色上的困难,所以电子显微术不能提供太多的信息,但是,对于具有TPE性能的聚合物,其二相的存在,通过动力学分析(DMA)和量热法(DSC:差示扫描式量热法)分析,已经获得证据。

硬段区的大小可用小角X-射线衍射(SAXS)法测定<sup>[1]</sup>。关于用乙二醇增长PTMG/TDI预聚体的分子链大小,测得的值为 $120\sim 140\text{\AA}$ 。另外,低于 $20\text{\AA}$ 的值已有报道<sup>[1]</sup>。它们的形状不规则,而且有扩散界限的现象,表明嵌段物有部分混合。

## 化学

表1 由PEG和MDI(克分子比率为1:2)的预聚体和用乙二醇增长链而合成的氨脲脲的性能

|                        | PEG 400           | PEG 1500         | PEG 4000          |
|------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| $M_n$                  | $23 \times 10^3$  | $34 \times 10^3$ | $86 \times 10^3$  |
| $M_w$                  | $150 \times 10^3$ | $82 \times 10^3$ | $150 \times 10^3$ |
| $\sigma_b, \text{MPa}$ | 16.3              | 6.2              |                   |
| $\epsilon_b\%$         | 37.5              | 359              |                   |
| $H_2O\%$               | 112               | 142              | 496               |
| $\sigma_b$             | 7.4               |                  |                   |
| $\epsilon_b$ 湿         | 98                |                  |                   |

2 根据聚苯乙烯标准曲线计算的数值