

功能性橡胶材料 及制品

李法华 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

功能性橡胶材料及制品

李法华 主编



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

功能性橡胶材料及制品/李法华主编. —北京:化学工业出版社, 2003.9
ISBN 7-5025-4803-3

I. 功… II. 李… III. 橡胶加工 IV. TQ330.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 085484 号

功能性橡胶材料及制品

李法华 主编

责任编辑: 宋向雁 李晓文

责任校对: 郑捷

封面设计: 关飞

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 225 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4803-3/TQ·1822

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

近年来,我国橡胶工业的发展突飞猛进,橡胶消耗量从1991年的100万吨上升到2000年的253.5万吨,近10年内增加了1.5倍,年均增长率达到7%以上。进入新世纪的2001年,中国橡胶工业在世界经济一片萧条声中继续攀升,一举达到275万吨的新水平,较之前一年又增长了8.4%,呈现出强劲的势头,橡胶消耗量占全球的15.6%,成为全球橡胶工业的一个亮点。与此同时,橡胶工业为我国的国防、电子信息、生物科技、汽车、建筑等部门生产的关键配套产品急剧增长,许多传统的制品开始转向功能化和高性能化。就现阶段而言,可以说,功能性橡胶材料及其制品是橡胶工业中最具时代特征的一类高新技术产品,虽然眼下其产量和规模都比传统产品小得多,但它代表着一个趋势和方向,是实现橡胶工业振兴的关键所在。我们汇编本书旨在“抛砖引玉”,借以引起国内同行对这一领域的关注。

本书的编写受到了上海华向橡胶制品有限公司和上海橡胶制品研究所领导的高度重视,为了培养和锻炼新人,本书主要由具有高级职称的中青年业务骨干执笔撰写。具体分工如下:绪论、第一章由谢世杰执笔;第二章由杨中文、王玥、张承炎执笔;第三章由王强华执笔;第四章由李宪权执笔;第五章由孙国安执笔;第七章和第八章由张启耀、翁小兵执笔。特别值得一提的是上海工程技术大学高分子材料与工程系的系主任陈月辉副教授,热忱为本书编写了“声学功能橡胶材料及制品”(第六章)。全书由谢世杰审稿统编。化学工业出版社对本书的撰写和编辑出版提出过许多有益的建议和宝贵的意见,特在此致以谢忱!

由于本书的执笔者大多业务繁忙，主要用业余时间来撰写书稿，加上编者水平有限，尽管在汇编时已尽力做了改正，但错误和不足之处仍在所难免，恳祈广大读者见谅并不吝批评指正。

编 者

2003 年 9 月

内 容 提 要

本书介绍了具有生物功能、电磁功能、导热功能、特殊物理力学性能、声学功能、光学功能的橡胶材料的概念、原理、性能，实现高性能化和功能化的途径以及研究发展方向，介绍了功能性橡胶制品的原料选择、配合原则和制备方法，给出了典型的配方实例和加工工艺。

本书可供从事橡胶材料研究、生产和应用的技术人员阅读，也可作为材料相关专业的大专院校师生的参考资料。

目 录

绪论	1
第一章 橡胶材料实现高性能化和功能化的途径	3
第一节 合成和改性	3
一、利用新型催化剂——茂金属催化剂技术合成新型弹性体	3
二、活性聚合	10
三、蜈蚣型聚合物	14
四、氢化和环氧化	17
第二节 新型配合和加工技术的应用	24
一、多功能配合剂	25
二、交联结构控制	31
三、表面处理技术	33
四、不同橡胶之间的复合	37
五、MNCS 材料	41
六、纳米技术的应用	46
参考文献	50
第二章 生物功能橡胶材料及制品	52
第一节 生物功能橡胶的概念	52
一、硅橡胶	53
二、聚氨酯弹性体	54
三、胶乳	59
四、丁基橡胶	62
五、热塑性弹性体	64
第二节 生物功能橡胶应具备的性能	67
一、材料的力学性能	67
二、材料的化学性能	67
三、生物安全性能	68

四、血液相容性	71
五、加工工艺性能	73
六、灭菌性能	74
第三节 典型的生物功能橡胶——硅橡胶的应用	76
一、整形材料	77
二、药用载体	80
三、治疗用橡胶制品	82
第四节 医用胶黏剂	88
一、组织用胶黏剂	89
二、牙科胶黏剂	91
三、骨组织用胶黏剂	92
四、医用(皮肤)压敏胶	92
第五节 一次性医疗用品	93
第六节 生物功能橡胶的展望	96
一、医用硅橡胶的发展方向	96
二、聚氨酯弹性体的发展方向	97
三、医用胶乳制品的发展方向	99
四、丁基橡胶的发展方向	99
五、热塑性弹性体的发展方向	100
六、大力发展一次性医用制品	101
七、创造新剂型材料	101
参考文献	102
第三章 电、磁功能橡胶材料及制品	105
第一节 导电橡胶	105
一、概述	105
二、导电橡胶的组成	106
三、导电橡胶配方举例	113
四、导电机理及其影响因素	114
五、导电橡胶的应用	115
第二节 磁性橡胶	123
一、概述	123
二、磁性基本原理及影响磁性能的因素	123

三、磁性橡胶的加工工艺	126
四、磁性橡胶的应用	128
参考文献	134
第四章 导热功能橡胶材料及其制品	137
第一节 导热功能橡胶	137
一、概述	137
二、导热功能橡胶与影响导热性能的主要因素	138
第二节 PTC 功能橡胶	141
一、概述	141
二、影响材料 PTC 性能的因素	142
第三节 热致变色橡胶材料	146
一、概述	146
二、热变色剂	146
第四节 形状记忆橡胶	148
参考文献	152
第五章 具有特殊物理力学性能的橡胶材料和制品	153
第一节 超常物理机械性能橡胶材料和制品	153
一、超高强度橡胶材料和制品	153
二、超低硬度橡胶及制品	154
第二节 高减震橡胶材料和制品	155
一、高减震橡胶材料	156
二、高性能减震橡胶制品	160
第三节 低摩擦橡胶及制品	169
一、通过配合手段降低摩擦	170
二、表面改性	172
参考文献	173
第六章 声学功能橡胶材料及制品	175
第一节 声音传播的特征	175
一、什么是声音	175
二、描述声波的基本要素	175
三、声波的传播和衰减	176

第二节 橡胶的声学性质	179
一、声波在橡胶中的传播	179
二、橡胶的声速	182
三、橡胶的特性阻抗	184
四、橡胶的吸声性能	184
第三节 水声橡胶	188
一、吸声橡胶制品	189
二、透声橡胶制品	194
三、反声橡胶制品	197
参考文献	197
第七章 光学功能橡胶材料及制品	199
第一节 橡胶的光弹性	199
一、橡胶的光学性质	199
二、橡胶的折光率	200
第二节 橡胶的光交联性	200
一、光化学接枝	201
二、光化学交联	202
第三节 橡胶的光敏感性	202
一、光敏橡胶	203
二、光刻胶	205
三、其他	210
参考文献	211
第八章 其他功能橡胶材料及制品	213
第一节 橡胶的吸水性	213
一、橡胶吸水的机理	213
二、吸水性树脂	214
三、吸水膨胀橡胶的制备方法	214
第二节 橡胶的压敏性	219
一、溶剂型压敏胶黏剂	220
二、无溶剂型压敏胶黏剂	225
三、其他特殊功能压敏胶黏剂	234
第三节 橡胶的耐腐蚀性	238

一、几种橡胶的耐酸碱性能	239
二、耐腐蚀橡胶的配合剂	242
三、高聚物并用	244
四、耐酸碱配方实例	244
第四节 橡胶的耐辐射性	245
一、橡胶耐高能辐射作用	245
二、橡胶的选择和配方特点	256
第五节 橡胶的耐真空性能	258
一、高真空橡胶件	258
二、橡胶选择及配合原则	261
参考文献	262
附录	264
附录 1 常用橡胶的声学性能	264
附录 2 常用橡胶的纵波参数	267
附录 3 常用橡胶的拉伸波参数	268

绪 论

在过去的—个世纪中，橡胶的科学和技术有了长足的进步，这是有目共睹的事实。人们有理由相信，进入 21 世纪，有关的科学技术将引导橡胶材料及其制品向高性能和功能性两个目标继续前进。其结果，以辅助配套为主的橡胶行业，将能更好地为现代科学技术和整个国民经济服务。特别是像现代航空、汽车制造、电子电讯那样的高科技尖端产业，橡胶配件起着举足轻重的不可替代的作用。

20 世纪 70 年代中期，随着材料科学的发展，出现了功能材料 (Functional Material) 这个概念。按照日本机械工业联合会功能材料研究交流会的意见，功能材料与结构材料不一样，它是为赋予材料有价值的功能 (机能)，通过改变本身的组成、结构、添加剂、生产过程等而制成的具有高附加价值的知识密集型材料。据此，在这里我们把通过物理的、化学的手段或者这两者的结合而获得的一般橡胶材料及其制品所不具备的某些特殊的、具有实用性能的弹性体材料及其制品称做为功能性橡胶材料及其制品。

这里所指的特殊性能，可以是力学方面的，如超高强度、超低硬度；热学方面的，如导热、热变色；电学方面的，如导电、电磁波屏蔽和吸收；光学方面的，如光刻胶、光储能；生物医学方面的，如人工假体、人工脏器、药物缓释制剂；还有诸如磁性、形状记忆、吸水亲水、氧富集等诸多特殊的功能。

所谓物理的、化学的手段是指通过材料合成、共混、改性、配合、与其他新型材料复合或掺混、应用新加工工艺、专门的结构设计等，使橡胶材料及其制品在保留其原有特性的基础上获得并发挥

它原本没有的或难以达到的特殊功能。显然，功能性橡胶材料及制品的开发和应用涉及多方面学科领域的知识，是一门边缘性极强的学问，属于知识密集型的高附加价值的精细化工范畴。它目前正方兴未艾，有关的新材料、新产品正在不断涌现。

第一章 橡胶材料实现高性能化和功能化的途径

当前涉及弹性体的高分子材料科学已达到了可以通过宏观的组成设计和微观的分子设计有目的地改造或研制各种高性能的和功能性的弹性体材料及制品，可供选择的手段也是多种多样，这方面人们正从必然王国走向自由王国。

第一节 合成和改性

一、利用新型催化剂——茂金属催化剂技术合成新型弹性体

橡胶材料的品种是随着聚合物合成技术的进步而不断增加的。在第二次世界大战期间，橡胶作为战略物资，促使合成橡胶工业有了长足进展，但是直到第二次世界大战末期，合成橡胶仍只有为数不多的几个品种。20 世纪 60 年代初出现了以齐格勒-纳塔（Z-N）催化剂为代表的立体定向聚合技术并实现了工业化，以聚烯烃为代表的合成橡胶才有了质的飞跃，出现了像顺式-1,4-聚丁二烯、顺式-1,4-聚异戊二烯、反式-1,4-聚异戊二烯、乙烯-丙烯共聚物等一系列可望成为通用型橡胶的有规立构合成橡胶。在此基础上人们就弹性体分子的微观结构对橡胶性能的影响有了较深入的了解。进入 20 世纪 90 年代，在弹性体合成领域中最令人瞩目的成就是茂金属催化体系的应用。

（一）茂金属催化剂的特征

1980 年德国汉堡大学的 Kaminsky 教授发现了活性点非常均匀的，对乙烯的聚合呈现高活性的茂金属催化剂，以此为契机，聚合物，特别是烯烃聚合物的合成科技又向前迈进了一大步。90 年代初，茂金属催化剂进入了工业化应用阶段，1991 年 Exxon 化学公

司率先把商品名称为 EXACT 的聚烯烃塑弹体 (Plastomer) 推向市场。据称该系列产品能把线型低密度聚乙烯与橡胶弹性体之间的中间区域全面覆盖 (图 1-1)^[1]。其后, Dow 化学公司相继推出了商品名称为 AFFITY 和 ENGAGE 的塑弹体。

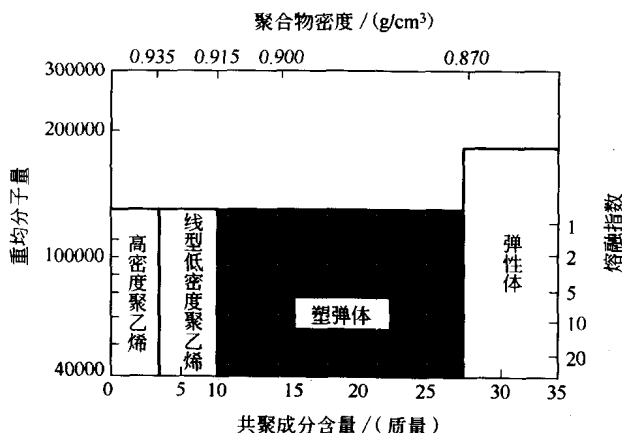


图 1-1 EXACT 聚合物（塑弹体）的组成和性能

用茂金属催化体系可以生产出用户所需要的各种具有特定结构与性能的树脂、热塑性弹性体和合成橡胶等新型弹性体材料。这类弹性体的出现正在消除塑料和橡胶在生产工艺方面的明显差别, 而且突破了聚合物结构与性能之间关系的传统准则。

茂金属催化剂是由过渡金属与不饱和结构组成, 其中的过渡金属通常是锆 (Zr)、铪 (Hf)、钛 (Ti) 等, 环状不饱和结构一般指环戊二烯 (笏环、茚环) 及其衍生物。就配位体的对称性而论, 茂金属催化剂的结构有图 1-2 所示的四种^[2]。

这四种催化剂都可以用于弹性体的合成, 特别是其中的 (a) 系列和 (d) 系列, 可用以制得全同立构聚丙烯 (*iso*-PP) 和间同立构聚丙烯 (*syn*-PP)。

茂金属催化剂所以受到瞩目是因为它具有许多特殊的性能^[3]。

(1) 单一活性中心 茂金属催化剂具有理想的单一活性中心,

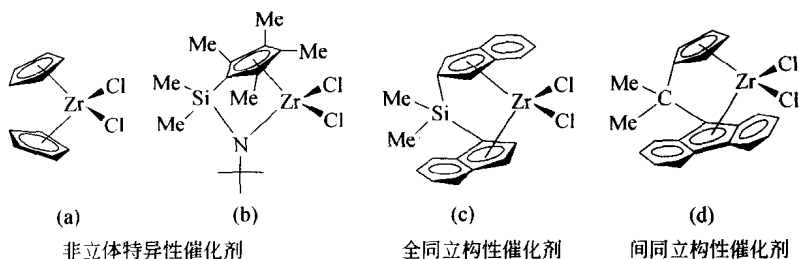


图 1-2 茂金属催化剂的结构

每个活性中心上所产生的大分子链的长度及其共聚单体的含量几乎完全相同，从而在聚烯烃的合成过程中能够精密地控制相对分子质量、相对分子质量分布、共聚单体质量分布、共聚单体在主链上的分布以及聚合物的结晶构造，可制得高度立构规整性的产品，而且相对分子质量分布很窄， M_w/M_n 可以小于 2。

(2) 超高活性 茂金属催化体系中几乎所有催化剂分子都能被助催化剂激活，且茂金属催化活性中心易与烯烃分子配合，从而显示出超高活性。在某些情况下，茂金属催化体系 1h 可以合成 $(1 \times 10^7) \sim (1 \times 10^8)$ g 聚合物，而现在普遍使用的聚合催化剂通常只能够合成 $(2 \times 10^4) \sim (6 \times 10^6)$ g 聚合物。

(3) 茂金属催化剂能够有效地对聚合物的结构进行调控 茂金属催化剂的配位体结构易于调整，因此可开发出具有各种立体结构的络合物，利用每一种立体结构络合物所特有的对聚合物空间立构的选择性可以合成出微观结构独特而且均匀的多种聚烯烃，如间规聚丙烯、等规聚丙烯、立体嵌段聚丙烯弹性体、间规聚苯乙烯等。

(4) 能够使某些烯烃以特殊方式聚合而获得性能优异的新材料

Z-N 催化剂难以使空间位阻大的环烯烃聚合，而用茂金属催化剂能使之发生双键加成聚合，且能与乙烯、丙烯等共聚，从而开发出性能优异的新材料。例如，Z-N 催化剂只能使苯乙烯发生无规聚合，而用茂金属催化剂则能获得某些性能与尼龙 66 接近的高度结晶的间同立构聚苯乙烯。

(5) 优化加工工艺 由于茂金属催化剂活性高, 所得产物中催化剂残渣少, 灰分含量低, 在造粒及加工时不需添加防止机器磨损的添加剂, 加上采用高温聚合后, 聚合物浓度高, 有利于提高生产效率和工艺的经济性。

综上所述, 在弹性体的制造中, 茂金属催化剂和 Z-N 催化剂的比较如表 1-1 所示。

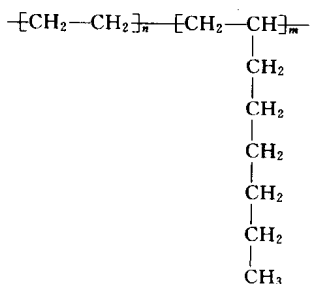
表 1-1 茂金属催化剂与 Z-N 催化剂的比较

工艺和产物	Z-N(钕)催化剂	茂金属催化剂
聚合法	溶液	溶液
共聚单体	C ₃ , C ₄	C ₃ , C ₄ , C ₆ , C ₈
集合温度/℃	30~50	70~170
催化剂残渣	多	少
脱灰工序	需要	不需要
相对密度	0.86~0.89	0.86~0.89
组成分布	窄	窄
分子结构	短链, 支化	短链, 支化; 长链, 支化(可任意选择)

(二) 利用茂金属催化剂制造新型弹性体^[2,3]

1. 乙烯类弹性体

(1) 乙烯-高级 α -烯烃共聚弹性体 采用茂金属催化剂可以使原来难以做到的在弹性体分子中引进高级 α -烯烃结构成为可能, 从而全面提高了包括透明性和机械强度在内的聚合物的性能。利用 α -烯烃的特点, 各家公司开发出了多种多样的技术, 例如 Dow 化学公司



利用图 2-2 中催化剂 2 在 1993 年完成了 5.1 万吨/年的生产设备, 并把涉及该催化剂的聚合物专利制造技术统称为 INSITE 技术, 利用该技术制成的弹性体 Engage 于 1994 年投入市场。

Engage 是乙烯与环辛烯的共聚物 (POE), 具有饱和的分子结构

图 1-3 POE 的基本结构 (图 1-3)。