

(苏联)B·Φ·耶夫斯特拉托夫 Φ·И·雅维斯卡娅 编

新型橡胶译文集

性能及应用



中国工业出版社

新型橡胶译文集

性能及应用

В. Ф. 耶夫斯特拉托夫 編
〔苏联〕Ф. И. 雅雄斯卡娅
朱 敏 等 译



中国工业出版社

本书系根据苏联1958年出版的新型橡胶译文集译出的。书中主要内容系选译自国外期刊中有关文献，其中包括新型合成橡胶性能和应用的综合报导，顺式聚异戊二烯橡胶，在胶乳阶段用油、树脂、炭黑等填充的橡胶，羧基橡胶及各种丁基橡胶等文献。本书还介绍了制取新型共聚物的接枝聚合技术，提高橡胶耐磨、耐油、耐热和耐寒等性能的研究，以及聚氨基甲酸酯橡胶、氟橡胶、硅橡胶和氯磺化聚乙烯等性能和应用。

本书可供合成橡胶工业，轮胎工业和其他橡胶制品工业，以及橡胶和橡胶制品使用部门的工程技术人员和研究人員参考，同时也可供化工院校有关专业的参考。

参加本书译校工作的同志有：朱敏、杜承泽、杨洪业、王孟钟（译第2、5、7、8、9、10、15、16、19、20、21、22、23及26篇）；刘毓燕（译第11、12、17、24及25篇）；曹仲文（译序言及第1、3、4、6篇）；林燕清（译第13、14和18篇）；邹仁蓂、李树尔（校）。

В.Ф.Евстратов, Ф.И.Яшунская
НОВЫЕ КАУЧУКИ
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1958

新型橡胶译文集
性能及应用
朱敏等译

*

化学工业部图书编辑室編輯（北京安定门外和平里七区八号楼）

中国工业出版社出版（北京左顺胡同西10号）

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $12^{7/8}$ ·字数310,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数0001—2,710·定价(科五)1.30元

*

統一书号：15165·3471(化工-309)

原 序 (摘要)

目前，在橡胶及橡胶类似材料的合成方面都已取得很大的成就。

例如一种很像天然橡胶的新型橡胶——顺式-1,4-聚异戊二烯已经制成。它具有天然橡胶的综合性能，特别是弹性，并且超过了目前现有的各种商品合成橡胶。

现在已能成批生产一种在胶乳阶段填充以廉价的石油润滑油或炭黑(或将两者一起加入)的低温丁苯橡胶。

合成了聚氨基甲酸酯类或异氰酸酯类、氯磺化聚乙烯类和丁二烯甲基乙烯吡啶类橡胶；由于许多重要技术性能的改善，这些聚合物对于生产轮胎和专用橡胶制品具有一定的意义。

在了基橡胶的广泛应用以及同其它商品橡胶混用等方面开辟了新的途径。

在聚合配料中加进含羧基的组份而制得的所谓羧基合成橡胶，具有许多重要而优越的技术性能。

在进一步改善特种聚合物的合成方面，如在合成具有高度的耐热性、耐油性、化学稳定性及其它重要性能的氟橡胶、硅橡胶以及其它聚合物方面也取得了很大成绩。

目前已经制成了一些新型氯丁橡胶，其特点是在储存和加工的温度下具有较好的工艺稳定性和较高的耐寒性。用聚合的单体在一些聚合物(即在天然橡胶和许多合成橡胶)的分子链上接枝的方法制取崭新聚合物，有着特殊的意义。

本书，首先注意选译了那些尚未为广大读者所熟悉的著作。由于本书篇幅有限，只得选择一些在1955~1956年内所发表的有关各类新型聚合物方面的，并能代表橡胶合成中某些方向的最重要的文章。

目 录

原 序

1. 合成橡胶领域的成就.....	1
2. 橡胶及其工艺研究上的成就 合成橡胶及类似物.....	11
3. 合成“天然橡胶”——顺式-1, 4-聚异戊二烯橡胶 Coral (卡拉尔)	38
4. 合成“天然橡胶”——顺式-1, 4-聚异戊二烯橡胶 Ameripol SN (阿麦里波 SN)	56
5. 用聚合物改性的天然橡胶.....	80
6. 橡胶的塑炼 冷捏炼时天然橡胶同氯丁橡胶的共 聚合.....	96
7. 橡胶的塑炼 用橡胶冷塑炼法进行乙烯基单体的 聚合	112
8. 关于橡胶在机械作用下的反应能力	130
9. 提高含油量时加油橡胶的制造工艺和物理-机械性 能的变化	137
10. 用石油润滑油富化天然橡胶	159
11. 在天然橡胶内加油(同时考虑到填充剂的影响)	177
12. 缩聚物对橡胶的补强作用及其补强效应与补强剂 粒子大小的关系	191
13. 类似橡胶的含羧基聚合物	202
14. 丁基橡胶型的含溴聚合物	225
15. 丁基橡胶的最新成就	247
16. 改善丁基硫化胶性能的新加工方法	259
17. 以聚乙二醇酯为基础的聚氨基甲酸酯橡胶聚合 物和硫化胶的性能	264

18. 以聚乙二醇酯为基础的聚氨基甲酸酯橡胶及影响
其工艺性能的因素274
19. 异氰酸酯(在制取胶浆、海绵胶、液体聚合物及聚
氨基甲酸酯橡胶等领域中的发展和广泛应用的
可能性).....287
20. 橡胶类似聚合物凯尔-F 胶料的研究.....303
21. 凯尔-F 橡胶(凯尔-F 橡胶的性能、胶料配方的制
订、加工和硫化).....317
22. 含氟聚合物 含氟醚醇的丙烯酸酯聚合物337
23. 含氟聚合物 丙烯酸-1, 1-二氢高氟烷酯 胶料
配方的制订和硫化胶的性能345
24. 氯磺化聚乙烯 海帕龙-新型塑性材料.....364
25. 有机硅橡胶类似聚合物(工艺和应用)371
26. 耐油橡胶——丁二烯与 2-甲基-5-乙烯基吡啶的
共聚物390

1. 合成橡胶领域的成就

Naunton W. J. S.,

Rubber Journal, 130, №10, 260~266(1956)

我们所说的合成产物，并非指代用品或某些低级材料而言，而是从科学观点来看，在各方面都类似天然橡胶的产物。

通常在化学上是用以下两种方法来证明合成的结果：

1) 利用许多已完全了解其过程的化学反应，从已知物质制取新的化合物；

2) 利用精确的chemical的和物理的试验方法，来证实天然产物和新的合成产物相同。

对于新型合成橡胶，第一种检验方法在一定程度上已不起作用，因为合成橡胶的制取是利用不同聚合方法，而不是利用逐渐形成结构的方法；因为对于像橡胶分子这样大的分子来说，用后一方法几乎是不可能制得的。第二种检验方法显然是一种完善并充分满足要求的方法；新型橡胶具有与天然橡胶同样的化学性质和物理性质；X-射线研究、红外线光谱的特性、粘度性质和二级相转变温度等方面的研究结果，也都证明它与天然橡胶的性质是相似的。

从工艺性能的角度来看，新型合成橡胶中只有加一些非常少量的非橡胶组分后，才可以成为天然橡胶的类似物；这些极少量的非橡胶组分就好像是天然橡胶中的杂质。以合成橡胶为100，加入1.5份豆类卵磷脂和0.075份三乙醇胺后，则其加工性能、粘着性及硫化作用等方面就完全与天然橡胶一样。

聚异戊二烯橡胶 Ameripol SN^①、聚异戊二烯橡胶 Coral^②及固特异公司^③现在生产的这种新型橡胶都是用碱金属进行聚合，并加入适当的物质以使之只生成顺式结构。在以前，只有在自然条件下才可能有这种情况。

近六十年来，“合成的”这一名称用在橡胶上只是说明某种物质在某种程度上近似于天然橡胶，但是现在终于找到了制造真正的合成橡胶的方法。

最适用于生产轮胎的生胶

由于有了从植物中提取的天然橡胶，使汽车运输业达到了现阶段的发展水平。尽管如此，天然橡胶仍旧不是汽车运输业所需要的最理想的材料。由于天然橡胶本身还有某些缺点，所以必须制造质量更高的合成产物。曾经合成了几千种聚合物，但只有很小一部分产物能够在工业上使用。完全用这些合成橡胶制造的轮胎，在使用上没有一种可以与天然橡胶相比。近来由于制得了真正的合成橡胶，就有了与天然橡胶等值的产物，但在质量上没有超过天然橡胶。由于半世纪以来在这方面的大力研究终于制成了与天然橡胶等值的产物，这应该看成是一个巨大的成就。

利用物理方法研究以后，曾已确定新型合成橡胶与天然橡胶性能相同，而在轮胎使用上它和天然橡胶相同，也是不容置疑的。后来在实验上证明了这一点。曾制造了大型轮胎(11,00—20,12一层)，通过在试验机台、试验汽车及远程快速公共汽车上的使用试验，其结果与完全用天然橡胶制造的外胎一样。

为什么天然橡胶和现代合成橡胶，比以前制造的所谓合成橡胶更适宜于制造外胎呢？显然这是由橡胶的顺式结构所决定的。具有这种结构的生胶在高温（60~70°C）下显示出较好的物理机

① Ameripol SN 为美国固特异橡胶公司 (Goodrich Rubber Co.) 生产的一种聚异戊二烯合成橡胶牌号，制备这种橡胶时，用 $(TiCl_4 + R_3Al)$ 作催化剂。

② Coral 为美国费尔斯通轮胎橡胶公司 (Firestone Tire and Rubber Co.) 生产的一种聚异戊二烯合成橡胶牌号，制备这种橡胶时用 Li 作催化剂。

③ 即美国固特异轮胎橡胶公司 (Goodyear Tire & Rubber Co.)。——编辑注

械性能：同时它能够自动补强，因而是一种制造轮胎的良好材料。但也不应该认为，顺式结构是橡胶材料制作外胎的唯一重要的性质；取得顺式结构只是在弹性方面的所有其他要求都已经具备后，应当完成的最后任务。不久以前，曾制造了100%的顺式1,2-二甲甲基环己烷的聚合物，这种聚合物完全没有类似橡胶的性能，而是一种结晶的固体物质。

耐 油 橡 胶

显然，按天然橡胶结构制出真正的合成橡胶，不能具有比天然橡胶更高的耐油性能。然而在这方面，所谓的合成橡胶已超过天然橡胶。除了某些偶然发现，曾意外地使研究工作者制得了耐油橡胶以外，在这方面之所以取得进展，是由于对耐油性能本质有了正确了解的缘故。但在适于生产轮胎的生胶方面，还没有类似发现。为什么某些条件能促使顺式结构的生成？为什么顺式结构能保证生胶具有耐高温性能？这些问题仍然还不清楚。

耐油橡胶的制造

制造耐油橡胶的可能性取决于对橡胶在液体中膨胀的原因有所了解。从橡胶的热力学性质来看，同固体相比较，它和液体有更多的相似处。确实，在几年以前，库尔特·马伊耶尔（Курт Майер）就正确地写道，橡胶好像是“两向的液体”。现在，吉利德布兰德（Гильдебранд）详细研究两种液体的混合条件，证明凡其微粒可借相同的粘结能而聚在一起的液体，就能混合起来，而实际上它们确是相互混合的。这种粘结能在室温下用蒸发潜热来测量，并用《粘结能量密度》（ПЭК）这一术语来表示，其单位为卡/厘米³液体。支伊（Джи）将这些数据用在橡胶上，并证明，显然可以不用蒸发的方法来测定橡胶的 ПЭК 而寻找可引起生胶最大膨胀的液体的方法。在这种情况下，橡胶 ПЭК 值就等于相应液体的数值。换句话说，硫化程度较低的橡胶的膨胀情况可以这样测量，即每一克生胶在三天中吸收液体的毫升数来测量，其变

化情况可按式表示:

$$\sqrt{V_{\text{溶剂}}} (\sqrt{\Pi_{\text{ЭК}}^{\text{溶剂}}} - \sqrt{\Pi_{\text{ЭК}}^{\text{橡胶}}}),$$

式中 $V_{\text{溶剂}}$ ——液体的分子容积,

$\Pi_{\text{ЭК}}$ ——液体和橡胶的粘结能量密度^①。

实际膨胀度(胶料中每1克橡胶吸收液体的毫升)是随着胶料成份的变化而变化的。补强填充剂将减低膨胀度,就如同它们要提高硫化程度一样;但对这种胶料,通常是在相同的 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值时得到最大膨胀度。换言之, $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值是对橡胶的真正鉴定,它不取决于胶料的组成。也还有不符合这种规律特例,即可能存在着与具有同样 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值(没有相应的校正值时)的液体相混合的情况。

$\Pi_{\text{ЭК}}$ 不仅是橡胶的膨胀指标(即橡胶与液体混合能力的指标),而且是这种橡胶与其他橡胶混合能力的指标。

在将这些数据用于橡胶的合成以前,必须知道决定橡胶 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值的因素:橡胶的化学结构及其分子的“敛集”能力。化学结构怎样影响 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值?结构决定分子的极性。类似橡胶分子的巨型分子在进行混合时,不是依靠个别分子的交换的方法,而是以不规整长链的动力学上独立的(活动的)段片移动的方法进行混合的。通过这种方法使液体的小分子渗入到巨型分子中(即打开结构,引起膨胀)。由此得出结论,由于在一部份分子的正电中心和另一部份分子的负电中心之间的电吸引力作用的结果,要打开高极性巨型分子比打开非极性分子困难得多。

极性的均匀分布也有着很大作用。因此,像氯丁橡胶这样的极性基均匀分布的聚合物与非极性单体同有限量高极性单体的共聚物相比较,具有较高的 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值,甚至负电基团总含量相等时,也是如此。

几种常见的生胶的 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 数值^②

天然橡胶.....约 64

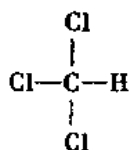
① Джи, Д., Химия больших молекул, сб. №1, Издательство, 1948.
——俄文編輯注

② 十九种不同聚合物的 $\Pi_{\text{ЭК}}$ 值登载于《Коллоидный журнал》18, №6, 1956, 斯瓦尔特, А. Г. (Шварц, А. Г.) 著文。——俄文編輯注

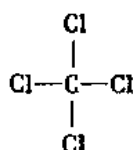
丁苯橡胶 GR-S	约 65
氯丁橡胶 GN	约 86
丁腈橡胶	约 88
聚氯丁二烯橡胶	约 95

为了某种目的,例如需要在防弹汽油箱的结构中使用,希望有一种 $\Pi\Theta K$ 值比天然橡胶低的生胶。95 份丁二烯和 5 份苯乙烯的共聚物就是这种生胶,其 $\Pi\Theta K$ 值为 56。

必须考虑到,完全用负电原子代替正电原子会产生不好作用,下述简单的例子可以证明这一点:



三氯甲烷,极性的。



四氯化碳,非极性的。

新型耐油橡胶

在进行任何试验时,必须考虑到新发明的可能的价格。因为没有任何一种橡胶具有完善的耐油性能。因此逐渐地使用较廉价的橡胶,比使用价格较贵,但质量高的产物要较经济一些。因此,通用耐油橡胶——氯丁橡胶和丁腈橡胶,仍像以前一样,应用较多。但是在某些特殊领域中,价格问题比起制品使用上的适宜性来说,仅占次要地位。

正是为了这些目的,才制造新型耐油橡胶的。

聚氟丙烯酸丁酯橡胶——聚-FBA

聚氟丙烯酸丁酯及进一步制成的类似物,由于对这种生胶的结构进行了系统的研究故证明它有良好的结果。这类材料是由“明尼索塔制造公司”(Minnesota Mining & Mfg. Co.)制造的。其单体组成如下:



很容易计算，每 254 份单体含有 133 份氟，因而是一种高极性分子。曾系统地研究了单体链的长度对其性能的影响。由单体（直到己基）制得的生胶是稳定的，但辛基的衍生物可能是橡胶类似物也可能是结晶物。聚-FBA 是最好的产品。

这种生胶可用一般方法加工，用多官能胺硫化而获得的材料，具有高度耐润滑油性能（直到 205°C）和耐臭氧性，直至耐发烟硝酸的性能。

但是这种生胶的缺点是耐寒性差。事实上，甚至在室温下聚-FBA 是很松软的产物，只有在加热条件下，才变成高度弹性的物质。

消除这种缺点有两种方法：第一种方法是制造一种含更迭二烯的共聚物；例如丁二烯。第二种方法是破坏单体链的均匀结构。因为已经发现具有共聚作用的单体，（如所预料的那样，像丙烯腈）曾用它与丁二烯、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯制造了共聚物。事实表明含丁二烯的共聚物具有最大的耐寒性能，但由于耐油性有所降低，而不适用。因此试图通过在 β -位置引入氧的“活动环节”化合物的方法来破坏链的结构。



结果非常成功，玻璃化温度大约降低 25°C。应该指出，上述化合物是使适当的氢化合物在电化学槽内进行氟化而制得的。

在明尼索塔公司的试验室里，曾对这类橡胶进行多次试验，测定了分子量（用光散射法和粘度法测定），同时聚合物动力学上独立的（可动的）片段的长度也已确定。关于这个问题，在《Journal of Polymer Science》上发表过不少文章。

氟氯乙烯橡胶 KEL-F^①

凯洛格公司（Kellogg Co.）公司制成了另一种高耐油性能的橡胶。这类橡胶是在有卤化丙酰基过氧化物存在下用乳液共聚的

① 通常称凯尔-F 橡胶。——编辑注

方法聚合各种卤化程度不同的乙烯衍生物而制得的。其中一种单体可能完全卤化，而另一种单体则应含有一些剩余的氢原子，因此，长链链端将具有必需的极性结构。例如，单体可能是三氟氯乙烯和二氟乙烯。



美国只在试验规模上生产海绵状或胶乳状的氟氯乙烯橡胶 KEL-F。

氟橡胶的价格高，大约比丁苯橡胶 GR-S 贵 100 倍。氟氯乙烯橡胶 KEL-F 可以用过氧化物、聚胺或聚异氰酸酯来硫化。它可以用炭黑或特级二氧化硅作补强剂。这种氟氯乙烯橡胶，具有良好的耐大部份影响橡胶的物质的性能。

现有合成橡胶的新成就

丁基橡胶 可以估计，随着无内胎轮胎的出现，这种橡胶的生产就不会有很大的发展的。但是丁基橡胶硫化的最新成就证明，它的使用范围可能比以前所预料的要广泛得多。由于这种聚合物具有较低的不饱和性，所以它很难硫化。但是另一方面从化学稳定性和耐老化的角度来看，丁基橡胶的上述特性又是个优点。现在，大家承认丁基橡胶进行预硫化是有益的，因为这种情况最后硫化胶具有较大的弹性，较小的低温流动性和高度的耐磨性。

近来有人认为使用这种生胶生产轮胎胎面胶是合适的，因为根据新的磨损原理，在力学上较软的丁基橡胶应具有较高的耐磨性能。

目前，丁基橡胶与天然橡胶相混合，不需要预先进行价格较贵的溴化处理，因为，事实证明只有在硫化很快的时候，硫黄的分散才是不均匀的。当硫化这种胶料时，不加用超促进剂或加用超促进剂，但只要有硫化迟缓剂存在时，就可以达到极均匀的硫

化。在需要制取更稳定的硫化胶时，如制造水胎，则可用酚醛树脂使丁基橡胶进行硫化。

硅橡胶 在这类橡胶方面有两个重大成就——自动硫化和抗撕强度的提高。100 份高分子聚二甲基硅氧烷、40 份补强剂二氧化硅和 1 份碳酸铵配合成的胶料在硫化 20 天后，会变成一种抗张强度为 20 公斤/厘米² 和相对伸长率为 287% 的产物。

利用与成粒的四氟乙烯相混合的方法可提高抗撕强度和耐热老化性能。

异氰酸酯橡胶① 尽管全世界所有大型化学企业和橡胶企业实验室都对异氰酸酯橡胶进行了大量试验，但这方面的进展不大。这类橡胶还只能在一些特殊条件下使用，同时在工厂里使用这类橡胶还是有困难的。

至于这类橡胶不耐水解剂的作用，易于冻结（失去生胶所具有的性质），则用酯键来代替醚键可减少这些缺点。但为制得实际上可以使用的异氰酸酯类橡胶，还必须做更多的工作②。

丁二烯苯乙烯共聚物 常常提出这样一个问题：在 GR-S 合成橡胶生产过程中继续降低聚合温度，可以得到怎样效果。现在美国阿克龙（Akron）国立橡胶实验室的研究工作已经解决了这一问题。已经证明，温度甚至继续降低到 -50°C，对生胶质量也不会有显著的改善。

目前英国已生产高苯乙烯橡胶③，这种橡胶是以细粉末状出售的，它们在炼胶机上易于同天然橡胶或 GR-S 橡胶混合。借助于某些生产方法（如着色、加香料、压花纹等）可以使它变成一种鞋底材料，与皮革无多大区别。

根据目前在聚苯乙烯生产方面所取得的成就，赫利尔曾在“Rubber World”上发表文章指出于 1960 年至少有 135000 吨这类

① 异氰酸酯橡胶的另一名称是聚氨基甲酸酯橡胶。——俄文编辑注

② 在 1957 年 7 月报导已合成阿季普通 C (Adiprene C) 和詹坦 S (Джентан S)——有较好的工艺性能的聚氨基甲酸酯橡胶。——俄文编辑注

③ 含有比丁二烯含量较大的苯乙烯链环的橡胶。——俄文编辑注

聚合物用压铸法生产产品。

橡胶工业所用的塑料

聚氯乙烯 虽然这种塑料很硬，但当须要柔曲性好，对伸张性要求不高的材料时，把它与适当的增塑剂混合时，就可代替生胶。由此可见，聚氯乙烯质量的变化与其说取决于塑料本身，还不如说是取决于增塑剂。因此连续发表了具有特殊作用增塑剂的专利。根据其中一个专利，加入磷酸三甲苯酚酯和聚- α -甲基苯乙烯的混合物，就可使聚氯乙烯易于染上印刷颜色，因此这种聚合物是优良的装订材料。

由于这种聚合物具有耐火性能，因此可适用于制造煤矿中用的运输带。

在1955年曾发表过有关聚氯乙烯的耐热性能，以及用聚氯乙烯制造塑性凝胶的主要原理的著作。

聚乙烯 目前橡胶工业拥有许多产物，从用齐格勒法在低压下制造的硬聚乙烯起，到类似橡胶的氯磺化衍生物（海帕龙）为止，而占据中间位置的是用高压法制造的较柔软的聚乙烯产物。这些材料扩大了用橡胶厂一般设备就可以制造的产品品种。例如，无味的也不膨胀的胶管就是这种新制品的例子。由于研究的结果，已消除了张力下破裂和在压出时收缩的缺点，而这些缺点是在使用旧产品时必然会遇到的。

饱和聚合物的硫化

以前高聚物分为热固性的（或可硫化性的）和热塑性的两种。当弄清了硫化过程是在硫黄或其它因素的作用下生成横链的过程（即交联过程）之后，就拟定了热塑性材料的交联方法。但是应该考虑到，硫化不一定经常都是所希望的。例如，用聚氯乙烯制造煤矿运输带，在未硫化状态下具有较好的耐火性能，因为在热的作用下，未硫化聚合物能够熔化，并能浸渍易燃的夹布层，而这些夹布层如果是在生产过程中浸渍的话，它们就会过于坚硬。

含羧基聚合物可以用二价金属氧化物,例如用氧化锌来硫化;含卤素聚合物可以用聚胺、过氧化物、聚异氰酸酯或氧化锌来硫化。烃类聚合物的交联(分子间横链的形成)可以用氧化和形成氧桥的方法来进行。在某些情况下,例如使用聚异丁烯时,可以通过把聚合物与过氧化物及硫黄同时加热的办法,来使聚合物硫化,这可能是由于氧化的结果而生成不饱和中心的缘故。聚乙烯可以用高能辐射法进行硫化。

需要的新型合成橡胶

在工业上不仅继续需要有大量耐磨、耐油、耐臭氧等性能的橡胶,而且还需要制造一些具有在目前似乎是不现实的特殊性能的新型橡胶。这些橡胶是设计需通过“热室”的操纵装置和飞机所必需的材料。因此,有必要制造一些耐高温(540°C)的橡胶。

不久,提出了耐核辐射橡胶的制造问题。曾经假定,用钴-60辐射线硫化的橡胶具有较高的耐辐射性能,但是这种假定没有得到证实。固特异曾试制一种耐辐射性的特殊橡胶“耐辐射橡胶”,但是它们的应用有局限性。

制造耐核辐射橡胶的远景

寻找耐核辐射温度的橡胶的问题,只有一种方法可能解决:这种橡胶应该完全是无机的。硅橡胶具有无机分子的骨架,但它的侧链是有机的。即使只有一种无机骨架,也发现它的性能有很大的改善。在理论上是可以制造以无机元素,例如,以硼、磷(在一定程度上已经做到了)、铝为基础的聚合物。

达到上述目的的另一方法,就是用氟原子包围硅的有机侧链的方法,来保护有机侧链。大家都知道,美国航空研究中心已采用了这种方法。

在伊里诺伊斯大学的实验室里,也正在研究超级橡胶问题,其中包括含两价金属离子的酚基薛弗碱(Schiff)为基础而制成的聚合物。

2. 橡胶及其工艺研究上的成就 合成橡胶及类似物

Herzog R.,

Chimia. 9, № 11, 265~277 (1955)

一 般 问 题

聚合 由于积极进行科学研究的结果, 聚合动力学以及制造方法和聚合催化剂的作用机理等越来越为大家所了解。有人发现, 先将单体乳液加热到约 20°C , 然后再冷到 5°C 的话 (且加热和冷却过程都是在单独的容器中, 而不是直接在反应釜内进行)^[1], 则将缩短聚合时间, 这一事实有着极其重要的意义。

用有机过氧化物做催化剂具有极大的意义, 特别是对于制造用低温聚合的橡胶时例如, 可以使松节油内所含的蒎烯转变为顺式-1-蒎烷-2-过氧化氢^[2]。可以利用松香的衍生物^[3]来制造具有粘着性的弹性聚合物。异丙基苯或其它含有不少于一个叔烷基的烷化芳香烃衍生物, 在有蚁酸的、草酸的、或苯甲酸的碱金属或硷土金属盐类存在时, 可以氧化成为氢过氧化物; 这些氢过氧化物用来作为氧化还原聚合的催化剂^[4], 也可作橡胶硫黄硫化的催化剂^[5]。

托博利斯基 (Тобольский) 和麦斯罗卡 (Месробян) 发表了关于有机过氧化物的专论, 文中讨论了这些催化剂的分类、结构和制造方法。同时也叙述了关于过氧化物分子分裂过程的物理化学性质和它们作为乙烯类化合物均相聚合引发剂的作用的资料^[6]。

聚合反应实际上无论何时也不能使单体达到百分之百的转化; 用中止剂或抑制剂可较早地使反应中止。使用硫黄溶液, 或