

15.411/3

上海橡胶制品研究所 主编

# 橡胶配合与配合剂

## 译文集

**XIANGJIAO  
PEIGE  
YU  
PEIGEJI**

上海科学技术文献出版社



橡胶配合与配合剂

(译文集)

上海橡胶工业制品研究所 编

\*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

\*

开本 787×1092 1/16 印张 8 字数 204,000

1981年7月第1版 1981年7月第1次印刷

印数: 1—8,800

书号: 15192·146 定价: 1.00 元

《科技新书目》193-133



## 出版者的话

人们日常生活中所接触到的橡胶制品，如小到吸奶器上的奶嘴，大到大型轮胎，无不均由多种成分的橡胶“复合”材料制成。这些制品能否满足最终使用要求，首先取决于这些成分的组合是否选择恰当。

近年来由于数理统计技术的发展，在橡胶配方设计方面已开始应用试验设计法、正交法、优选法等手段，但是，这些方法的应用，仍离不开配方设计人员的基本经验与基础知识。为此我们特选择了近年来在国外一些刊物上发表的有关橡胶配合的论著，包括某些特种橡胶的配合方法、一些新兴配合剂的发展及其作用机理等，翻译汇编成专辑出版，以供有关方面参考。

1981年



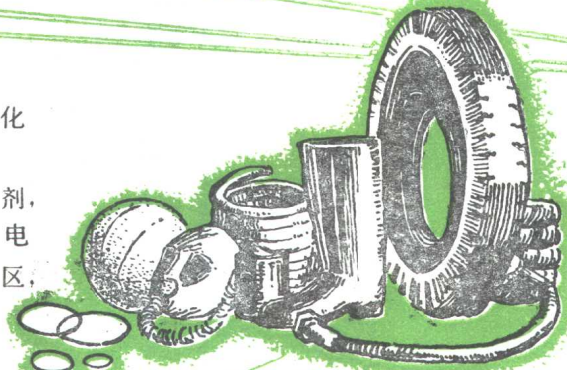
南京化工厂历史悠久，生产橡胶防老剂及有机中间体，首创多种新工艺，注重产品质量並荣获国家质量金质奖章。

本厂为您提供下列橡胶助剂产品：

▲防老剂 RD 2,4-三甲基-1,2-二氢化

喹啉聚合物（树脂状）

作为天然橡胶和多种合成橡胶的防老剂，适用于自行车外胎，工业橡胶制品，电缆等，制品可用于受热设备和热带地区，丁腈胶中热老化有特效。



▲防老剂 AW 6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉

用做天然胶及丁苯胶等的防老剂，特别适用于动态条件下使用的制品如轮胎等，对橡胶的臭氧裂解有优良的防护效能。

▲防老剂 H N,N'-二苯基对苯二胺

本品适用于天然及多种合成橡胶，乳胶和聚乙烯中，常用于制造各种轮胎和深色制品及胎面胶中。

▲防老剂甲 N-苯基-1-萘胺

作为抗氧化剂广泛用于橡胶加工工业，制造轮胎、胶鞋、胶管及其它黑色橡胶工业制品。

▲防老剂 4010 N-苯基-N'-环己基-对苯二胺

用于天然胶及合成橡胶中，用于制造飞机、汽车、自行车外胎、电缆等工业橡胶制品最为适宜。

▲防老剂丁 N-苯基-2-萘胺

作为防老剂广泛用于橡胶加工工业，制造轮胎、胶鞋、胶管及其它橡胶工业制品。

▲防老剂 4010NA N-异丙基-N'-苯基对苯二胺

本品为一高效多能防老剂，应用范围很广，在天然胶及多种合成胶及其乳胶中均极适用，可用于飞机及汽车轮胎，自行车外胎及电缆工业橡胶制品及乳胶中。

▲间苯二酚 1,3-苯二酚

用于染料、医药、树脂、胶片、炸药等工业部门的重要有机原料。

**南京化工厂**

厂址：南京燕子矶

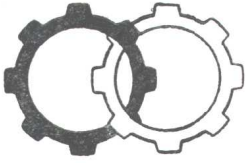
邮政编码：210038

信守合同 欢迎订货 函电联系均可

电报挂号：南京3444 供销电话：52105 开户银行：燕子矶分理处 帐号：443301

A3008/05

注册



商标

双轮牌

# 橡胶促进剂

为您提供 下列品种 质量保证 交货及时

TMTD、CZ 和 DM(质量全国前三名)、M、D、PX、TETD

新型

常用

OTOS、TE、DZ等促进剂。

还可供应 有机硅树脂交联剂：

正硅酸乙酯



备有产品说明

用户函索即寄

**TMTD** 为浙江省和化工部的  
优质产品。

在化工部组织的全国同行业  
质量评比中，1979年1980年  
一二等第一名。

## 浙江省黄岩化工厂

地址：浙江 路桥

电话：总机 179

电报：4805



# 目 录

氯醚橡胶配合技术的进步 .....	1
耐热丁腈橡胶的新配合技术.....	13
三元乙丙胶的特种配合.....	27
耐寒橡胶的配合方法.....	33
胶料配合剂对白色橡胶色泽稳定性的影响.....	41
早期硫化抑制剂.....	43
橡胶、有机过氧化物硫化和共交联剂.....	60
从量子化学的角度来研究防老剂及由此得出的发展新型防老剂的方法.....	80
填充短纤维的橡胶的性能和应用范围 .....	100
在有机硅弹性体中铂的阻燃机理 .....	103
用对-亚硝基酚的 3, 3'-磺酰双(苯基异氰酸酯)硫化天然胶的研究 .....	108
天然胶的化学改性——一种新颖的硅烷偶联剂 .....	112
戊二烯低聚物——顺丁胶的软化剂 .....	117
耐寒橡胶增塑剂的选择原则 .....	119
添加丁苯嵌段共聚物对自行车胎胎面胶料及其硫化胶性能的影响 .....	122
氟橡胶 СКФ-32 同乙丙胶 СКЭП-50 的并用胶在有 Peroксимон 存在时的 硫化特点 .....	124

# 氯醚橡胶配合技术的进步

稻上昌秋等

## 前言

自从1965年《化学周报》杂志<sup>[1]</sup>报道氯醚橡胶以来,已有十几年了。这是一种兼有耐热性、耐寒性、耐臭氧性、耐候性及耐油性的性能独特的特殊橡胶,因而博得了橡胶工业界的很大关注,但其需求量却一直未能获得迅速扩大。

然而,近年来由于对汽车所排出的废气加以限制的各种措施逐渐推行,氯醚橡胶作为汽车部件配套材料的用途已有迅速扩大的趋势<sup>[2]</sup>。虽然在汽车所排废气的净化方法上,各制造厂采用了不同的净化技术,但是跟过去相比,排气系统周围的温度都有大幅度上升<sup>[3]</sup>,因此,温度对各种橡胶零部件的影响已严重到了不容忽视的程度<sup>[4]</sup>。为此,过去作为耐油橡胶应用的丁腈胶、氯丁胶对于某些部件,已为其耐热性所限制,而要考虑另外采用丙烯酸酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶乃至氯醚橡胶了。

但是,随着用氯醚橡胶制造部件的推广应用,已有若干迹象表明,有必要对其老化问题采取新的措施。与氯丁酸、丁腈胶相比,氯醚橡胶在配合上的自由度较小,其诸性能受配合的影响也小。因此,它的性能基本上决定于聚合物的化学组成,其老化现象也多数起因于聚合物本身的化学反应。

本文拟从这种观点出发,就氯醚橡胶配合技术的最近研究动向作一概述。

## 氯醚橡胶的老化及其现象

### 老化现象与因素

在氯醚橡胶开发的初期,如图1所示,曾就其性能与聚合物分子单元结构的关系作了定性的探讨<sup>[5]</sup>,但是在这种橡胶的发展过程中又逐渐进一步明确了其各种性能的变化。例如,当它制成硫化胶后,会发生如下一些老化现象:

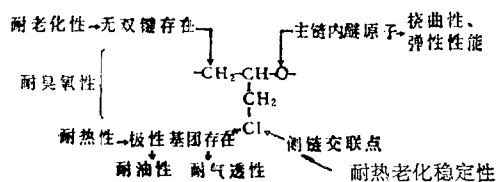


图1 氯醚橡胶的各种性能与其聚合物结构的关系

1. 在条件较苛刻的(高浓度、高伸长)耐臭氧性能试验中会发生龟裂现象;
2. 在空气环境中长期放置后,其硬度会迅速降低,即发生“软化”老化现象;
3. 在某些润滑油、汽油中会出现软化或溶解现象。

如表1所示,氯醚橡胶分环氧氯丙烷均聚胶(简称CO)以及环氧氯丙烷与环氧乙烷以等克分子共聚而成的共聚胶(简称ECO)两种。据Harold A. Tucker报告<sup>[7]</sup>,共聚胶的耐热老化性能会随着环氧乙烷的比例增加而直线下降,事实上,上述老化现象ECO胶确实是较CO胶明显。因此,本文将尽可能叙述有关ECO胶的试验数据。

表1 氯醚橡胶的结构、性能与商品名称

结构	CHR(CO)	CHC(ECO)
	$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O} \right]_n$	$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$
环氧氯丙烷(%)	100	68
氯含量(%)	38	26
氧含量(%)	17	23
比重	1.36	1.27
溶剂	甲苯、甲乙酮、苯、四氢呋喃、二氯甲烷、环己酮	
SP值(溶解度参数)	9.35	9.05

制造厂	商品名称	商品名称
Hercules公司(门尼粘度 ML100°C)	Herclor H 45~55	Hereclorc 50~60
Goodrich公司(门尼粘度 ML100°C)	Hydrin 100 55~75	Hydrin 200 90~110
日本瑞翁公司(门尼粘度 ML100°C)	Gechron 1100* 45~60	

\* 特殊等级,是CHR的改性品种,即环氧氯丙烷与烯丙基缩水甘油醚的共聚物——译者注

关于上述老化现象,可考虑的老化因素如下:

1. 由氧、臭氧引起的老化;
2. 胶料(混炼胶)中含的会促进老化的物质而引起老化;
3. 浸渍介质中所含有极性和氧化性物质引起的老化。

### 氧、臭氧引起的老化

关于氧化老化, Goshorn T. R. 等<sup>[8]</sup>对图2所示的自动氧化机理作了考察。另外,中村等<sup>[9]</sup>在CO胶中加入有机过氧化物,求

其在加热后分子断裂数量的结果,确证分子在短时间内即会断裂。据此可以认为,在热空气介质中硫化胶硬度急剧下降(软化老化)的现象和在条件苛刻的臭氧老化加速试验中硫化胶的龟裂现象,都是一种伴随着主链醚键断裂的氧化反应。

胶料中含有会促进老化的物质而引起的老化

掺加在橡胶中的各种填充剂、配合剂所含杂质,特别是某些金属化合物对老化有明显的促进作用。按照G. Alliger<sup>[10]</sup>提出的模型,可以把氯醚橡胶的交联反应看作是其氯次甲基侧链的脱氯原子反应。为了加速交联反应,必需添加酸接受体。通常采用金属氧化物作为酸接受体,但其中某些品种会明显地加速老化。中村等<sup>[9]</sup>研究了各种金属氧化物对均聚胶分子断裂的效应,一般说来,此效应是按如下顺序增大的,即氯化物>金属氧化物>硫化物>硬脂酸盐,可见氯化物的效应特别显著,而且据报告,尤以其中的锌、铁、锡、铜化合物,此效应较显著;而铬、铝、铅化合物对其分子断裂的效应均较小。所以,实际上多采用对老化的促进效应较小的含铅化合物作为酸接受体,但要绝对避免其他金属,如锌、锡、铁等杂质的混入,还要注意配合剂中的成份。关于金属化合物促进老化的机理也有所

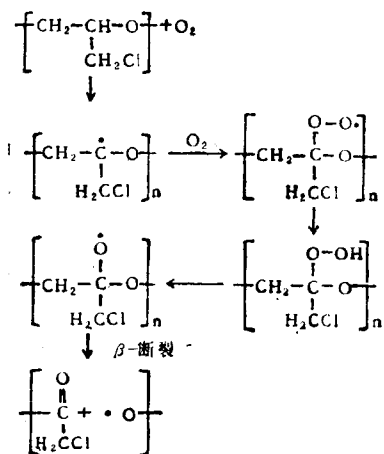


图2 氯醚橡胶的自动氧化机理



报道<sup>[9]</sup>，最后总是伴随着主链醚键的断裂，从而促进了氯醚橡胶在热空气介质中的软化老化。顺便提一下，氯醚橡胶的缺点之一，是它对金属具有腐蚀性。这种现象实质上是就所接触的的金属对氯醚橡胶的老化产生促进作用的结果，只是表面上看来是金属被腐蚀罢了。采用镀铬金属，由于如前面所述，铬对氯醚橡胶分子断链的促进效应较小，故不会遇到腐蚀问题。

由于受浸渍介质中所含的极性和氧化物质的作用而老化

橡胶件多数用作润滑油的密封或输送物料的弹性胶管等，但是，在与这些橡胶件接触的介质中，特别是润滑油中含有为保持其功能而添加的各种添加剂<sup>[11]</sup>。这些添加剂多为极性物质，H. H. Bertram 等<sup>[12]</sup>曾就它们对丁腈胶、氯丁胶、丙烯酸酯胶、硅橡胶的影响作了详细的报告，指出某些添加剂对橡胶的耐油性有显著的危害作用。

作者也曾就用作添加剂的几种，极性化合物对氯醚橡胶的影响作了研究，结果确认，卤化烃、有机锌化合物对橡胶在油中的软化具有显著的促进作用。图 3 所示，就是选择润滑油所含的起油性剂、耐磨剂、高压稳定

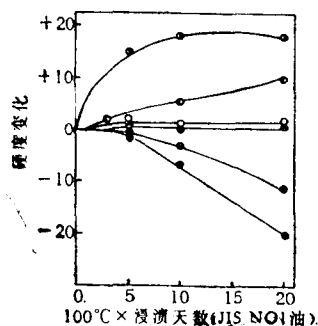


图 3 模型化合物对 ECO 耐油软化性的影响

○ 空白；● 氯化石蜡；● 硬脂酸锌；  
● 磷酸三辛酯；● 月桂胺；● 二硫化四甲基秋兰姆

浸渍介质：在 JIS No. 1 油中添加模型化合物(10 重量份)

配方：Hydrin 200 100；硬脂酸 2；FEF 炭黑 40；防老剂 NBC 0.5； $Pb_3O_4$  7；促进剂 EU 1.2；防老剂 TMDQ 1.0；155°C × 45 分硫化

剂、防锈剂等作用的化合物作为模型，添加溶解于 JIS No.1 油中，再浸入氯醚共聚胶的硫化胶，加热后其硬度的变化。这种试验条件苛刻的浸渍试验，若持续时间比较长，那么就可以看到硫化胶表面会发生龟裂损坏，其老化机理虽尚未有定论，但可以认为最终是氯醚胶主链中的醚键断裂。

最近发现，就是在汽油中，氯醚橡胶硫化胶也会呈现出软化降解的缺点。发生这种现象的原因不仅仅在于添加剂的影响，而且也被认为是汽油强制氧化分解所产生的过氧化物引起氧化老化之一例。Hercules 公司<sup>[13]</sup>介绍了根据 General Motors 公司试验法，即以紫外线辐照使汽油氧化分解的方法测得的氯醚橡胶的老化性能及其改良方法。作者以半衰期较长、溶解度较大的月桂酰过氧添加溶解在汽油中，制得已氧化分解的汽油，再以此为模型，浸入氯醚橡胶硫化胶，也确认会发生与使用紫外线辐照的汽油时相同的现象，即发生硫化胶的降解和溶解。

上面对氯醚橡胶的老化因素作了归纳，也谈到了这时所发生的老化现象的概况。由于近年来悉心改进研究的结果，已发现了一些对付老化的措施，所以在使用以氯醚橡胶为原料的橡胶制品时，可以不必为它的可靠性操心。

## 采用配合剂的改进效果

### 硫化剂的选择

#### 硫化剂的发展变化与最宜硫化剂

最初，Hercules 公司发表的氯醚橡胶硫化剂为多胺类化合物<sup>[14]</sup>。后来又陆续报道了可以用通式为  $R[(OA)_2NH_2]Y$  的化合物<sup>[15]</sup>，以及咪唑类化合物<sup>[16]</sup>来硫化。然而，在用这些化合物硫化时，焦化速度快，硫化速度难以控制，加之耐热老化性能低劣，故没有实用价值。以后，又发展了胺与硫黄及含硫化合物并用的硫化系统<sup>[17]</sup>，采用这个硫化系统可以

通过活性剂的选择来调节其硫化速度，并制得高抗张强度硫化胶，但是，它与多胺类硫化剂一样，耐热老化性能低劣。继这些硫化剂之后，发表了硫脲类硫化系统<sup>[18]</sup>。用硫脲类中的二烷基硫脲硫化，硫化胶的热老化性能十分低劣，然而，若以乙撑硫脲(2-巯基咪唑啉即促进剂 EU 或 Na-22) 与作为酸接受体的含铅化合物并用硫化，则硫化胶能发挥优越的耐热老化性能。可以说在这种硫化系统未开发之前，氯醚橡胶根本不能列为耐热胶种。在这以后，虽各公司仍申请了大量有关硫化系统的专利，并且这种开发研究的势头至今尚在继续中，但是依然没有一种硫化剂能够取代促进剂 EU。

因此，具有实用价值的氯醚橡胶硫化胶可以说都是采用促进剂 EU/含铅化合物并用系统来硫化的。如果在这个系统中再并用二

硫化秋兰姆或次磺酰胺类促进剂，那么可以获得跟硫黄硫化的二烯烃橡胶相似的硫化诱导期，同时硫化速度加快，硫化平坦性好。所以，从耐热老化性与加工稳定性角度出发，这是一种有实用价值的有效硫化系统。表 2 是各种硫化系统的特性比较，表 3 列示了促进剂 EU 的用量所产生的效应。从各项性能的综合平衡来看，促进剂 EU 的最宜用量约为 1.0~1.2 重量份。

用另一种能提供优良耐热老化性能的硫化系统来取代促进剂 EU 的可能性

犹如上述，采用促进剂 EU 作为氯醚橡胶的硫化剂，可以获得最佳的加工性能和硫化胶性能，但是，近年来，乙撑硫脲和含铅配合剂的毒性，已引起重视，因而迫切希望发展能取代它们的硫化系统。目前已有类似的硫化剂进入市场，但是由于组成不明，这儿就不

表 2 各种硫化剂在 ECO 中的特性比较

	NA-22 <sup>①</sup> (1.0 份)	NA-22(1.0 份) Sulfasan R <sup>②</sup> (0.5 份)	Thiate E <sup>③</sup> (1.5 份)	Diak No.3 <sup>④</sup> (2.5 份)
门尼焦烧试验(ML 121°C)				
最低粘度	63	58	59	63
t <sub>8</sub> (分)	8	12	15	23
常温下性能: 160°C×45' 硫化				
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	122	119	93	104
伸长率(%)	270	230	400	230
硬度(JIS)	69	71	63	71
压缩永久变形(%)				
100°C×22 小时	17	19	38	33
试管热老化试验				
150°C×70 小时				
抗张强度变化率(%)	-15	-22	0	-33
伸长率变化率(%)	-39	+46	-55	-46
硬度变化	+8	+4	+9	+8
150°C×168 小时				
抗张强度变化率(%)	-56	-76	-68	-90
伸长率变化率(%)	-26	-21	-42	-75
硬度变化	+5	+5	-1	-1

注: ①——2-巯基咪唑啉(促进剂 EU; 促进剂 NA-22)

②——二硫化吗啡啉(促进剂 MD)

③——三甲基硫脲

④——N, N'-双肉桂叉-1, 6-己二胺

配方: Hydrin 200:100; 硬脂酸镁 1; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5; 防老剂 NBC 0.8; 二甲基二硫代氨基甲酸镍 1.5; SRF 炭黑 95; 高分子聚酯增塑剂 7; 邻苯二甲酸二辛酯 8; 硫化剂见表

表3 ECO中硫化促进剂EU的用量(份数)与硫化胶的性能

添加份数(每100份生胶中)	0.5	1.0	1.5
门尼焦烧试验(ML 121°C)			
最低粘度	64	64	66
$t_6$ (分)	15.5	10.5	9.0
孟山都流变仪, 175°C			
$T_2$ (分)	3.5	2.3	2.3
$T_{96}$ (分)	22.5	17.0	17.5
最大力矩	66	88	102
常温下性能 175°C×30分硫化			
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	170	175	161
伸长率(%)	680	420	310
100%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	18	28	40
300%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	80	127	152
硬度(JIS)	55	59	62
压缩永久变形 175°C×40分硫化			
100°C×22小时(%)	12	8	7
150°C×22小时(%)	49	42	43
试管热老化试验 150°C×168小时			
抗张强度变化率(%)	-76	-52	-52
伸长率变化率(%)	-56	-38	-22
硬度变化	-7	-4	-10

配方: Hydrin 200 100; 硬脂酸锌 1; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 5; 防老剂 NBC 1; FEF 炭黑 30; 硫化剂见表中所列

谈了, 仅拟就作者最近的研究<sup>[221]</sup> 稍作介绍。

已知 2-R-4, 6 二巯基均三嗪可以作为氯醚橡胶的硫化剂<sup>[222]</sup>, 并且已发表了几篇有关的研究论文<sup>[223]</sup>。其硫化机理被认为是硫醇盐阴离子的亲核取代反应。硫醇基的离解度是随取代基的不同而异的, 以 2, 4, 6-三巯基均三嗪的硫化速度最小。作者以已有工业化应用先例的, 并且供应也有保障的 2, 4, 6-三巯基均三嗪为基础, 作进一步研究, 结果发现, 它与作为酸接受体的氧化镁以及碳酸钙并用可以发挥与促进剂 EU/四氧化三铅硫化系统相当的性能。表 4 对以上两种硫化系统进行了比较。前者, 即 2, 4, 6-三巯基均三嗪/MgO/CaCO<sub>3</sub> 作为一种新型的硫化系统, 对氯醚橡胶的软化老化有明显的抑止作用, 并能改进其对模具的污染性, 提供低压缩永久变形的硫化胶, 因此今后是很有希望的。

#### 酸接受体的选择

关于使用促进剂 EU 时的硫化反应机理被认为是, 如图 4 所示的模式, 这时若不并用酸接受体, 则其硫化反应极其缓慢。作为酸接受体, 可以采用周期表中第 II 和 IV 族的金属氧化物、碳酸盐、芳香族和脂肪族羧酸盐、磷酸盐等。但是从硫化速度、耐热老化性与压缩永久变形各方面的综合平衡来看, 以含铅化合物为最合适。在含铅化合物中, 又以二盐基性邻苯二甲酸铅和二盐基性亚磷酸铅并用, 在橡胶中分散较好, 并能发挥良好的耐热老化性能。但是, 这时的硫化胶在高温环境中的压缩永久变形大, 故在大多数场合是采用四氧化三铅。以多量来添加 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 来抑制软化老化的方法虽也有介绍<sup>[226]</sup>, 但从实用上讲, 使用 5~10 份已足够了。四氧化三铅和氧化镁并用, 可以显著改进胶料对模具的污染性<sup>[227]</sup>, 但对耐热老化性能的改进, 效果不明显。表 5 是各种酸接受体的性能比较。

表 4 2, 4, 6-三巯基均三嗪(TTCA)硫化系统在 ECO 中的性能

	硫化促进剂 EU/Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ①	TTCA/MgO/CaCO <sub>3</sub> ②
圆盘式振荡流变仪 160°C		
T <sub>i</sub> (分)	1.8	3.3
T <sub>90</sub> (分)	30.5	35.4
V <sub>最大</sub> (公斤·厘米)	35	35
对金属模具污染的评价③	2	0
常态下的性能(硫化条件:一段 160°C×30 分;二段 150°C×4 小时)		
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	202	132
伸长率(%)	252	250
硬度(JIS)	74	70
压缩永久变形(%)135°C×70 小时	36	26
热空气老化试验 135°C×6 天后		
抗张强度变化率(%)	-16	-6
伸长率变化率(%)	-16	-37
硬度变化(JIS)	-1	+2
热空气老化试验 150°C×6 天后		
抗张强度变化率(%)	-93	-37
伸长率变化率(%)	-44	-51
硬度变化(JIS)	-11	0
耐油试验: JISNo.3 油 150°C×3 天		
抗张强度变化率(%)	-29	-10
伸长率变化率(%)	-20	-17
硬度变化(JIS)	-10	-7
体积变化(%)	+16	+15

基本配合: Herclor C-110 100; 硬脂酸 1; FEF 炭黑 40; 防老剂 NBC1;

① 基本配合+促进剂 EU 1.2; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 7; ② 基本配合+TTCA 1.2; MgO 3; CaCO<sub>3</sub> 5; N-(环己基硫代)酞酰胺 1;

③ SUS 金属模具, 160°C×20 分硫化 10 次, 每次都用新鲜的未硫化胶料评价: 0——不污染, 2——略污染, 试料的轮廓部分模糊。

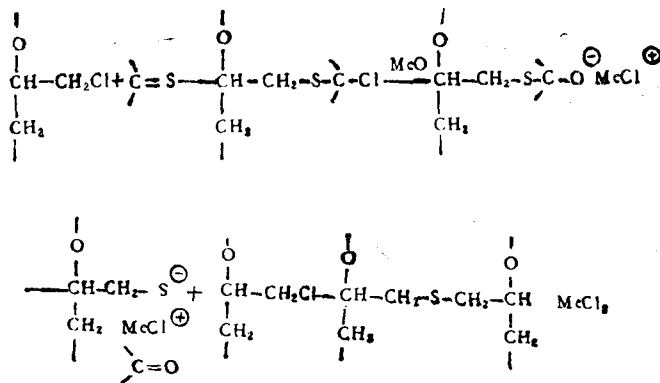


图 4 使用促进剂 EU 时的硫化反应模式



表 5 ECO 中各种酸接受体的性能比较

	ZnO(3份)	MgO(3份)	CaO(3份)	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (5份)	二盐基性亚磷酸铅(5份)	
					邻苯二甲酸铅(7份)	
常温下(175°C×30分硫化)						
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	97	127	115	132		126
伸长率(%)	270	300	230	280		280
100%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	36	33	47	42		40
硬度(JIS)	62	64	63	62		63
压缩永久变形(%)						
100°C×22小时	10	45	34	9		15
试管热老化试验						
150°C×70小时						
抗张强度变化率(%)	软化老化	-40	-20	-10		-3
伸长率变化率(%)	不能测定	-23	-13	-4		-25
硬度变化		-8	-4	-5		+3
150°C×168小时						
抗张强度变化率(%)	软化老化	-70	-62	-65		-33
伸长率变化率(%)	软化老化	-5	-4	+11		-43
硬度变化	不能测定	-22	-14	-24		

配方: Hydrin 200 100; 硬脂酸镁 1; 酸接受体 见表所列; FEF 炭黑 30; 防老剂 NBC 1; 促进剂 EU 1.5

表 6 防老剂抑止软化老化的效应

	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Hydrin 200(ChC)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬脂酸锡	2	2	2	2	2	2	2	2	2
FEF 炭黑	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	5	5	5	5	5	5	5	5
促进剂 EU	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
防老剂 TMDQ	—	2	—	—	—	1	1	1	1
防老剂 D*	—	—	2	—	—	1	—	—	—
防老剂 MBI*	—	—	—	2	—	—	—	1	1
防老剂 NBC*	—	—	—	—	2	—	1	—	1

硫化胶一般性能(155°C×30分平板硫化)

	131	124	126	121	125	125	119	127	124
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	131	124	126	121	125	125	119	127	124
伸长率(%)	500	540	530	440	450	520	520	480	520
100%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	29	24	25	30	27	27	26	26	27
200%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	66	56	59	66	65	60	58	66	60
300%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	97	84	87	96	97	89	85	95	86
硬度(JIS)	65~62	63~60	66~63	67~64	65~63	65~63	68~64	67~64	65~62

热空气老化试验(140°C×8天)

	24	79	83	89	108	74	101	102	115
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	24	79	83	89	108	74	101	102	115
变化率(%)	-81	-36	-34	-26	-13	-40	-15	-19	-7
伸长率(%)	320	220	340	100	290	260	140	260	160
变化率(%)	-36	-59	-35	-77	-35	-50	-73	-45	-69
100%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	8	31	18	89	32	27	62	33	64
变化率(%)	-72	+29	-28	+196	+18	0	+138	+26	+137
200%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	16	72	42	—	76	59	—	78	—
变化率(%)	-75	+28	-28	—	+16	-1	—	+18	—
300%定伸强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	24	—	72	—	—	—	—	—	—
变化率(%)	-75	—	-17	—	—	—	—	—	—
硬度(JIS)	43~39	65~61	59~58	80~77	64~60	61~57	76~73	69~65	74~71
变化率(%)	-20 ~23	+2 ~+1	-7 ~-10	+13 ~+13	-1 ~-2	-4 ~-6	+8 ~+9	+2 ~+1	+9 ~+9

\* 原稿配方第 3, 4, 5 列中防老剂品种有明显错误, 现予改正——译者注

表 7 各种防老剂对臭氧老化的影响

	空 白	D <sup>①</sup>	810NA <sup>②</sup>	NBC <sup>③</sup>	AW <sup>④</sup>	MBI <sup>⑤</sup>	石蜡
耐臭氧试验 80 ppm, 40°C							
20% 伸长 × 120 小时	NC	C-1	C-3	NC	C-2	NC	NC
40% 伸长 × 120 小时	NC	C-2	C-3	NC	C-3	NC	NC
60% 伸长 × 120 小时	A-1	C-2	C-3	NC	C-3	NC	A-1

①——苯基-β-萘胺; ②——N-异丙基-N'-苯基对苯二胺; ③——二丁基二硫代氨基甲酸镍; ④——6-乙氧基 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉 ⑤——2-巯基苯并咪唑

配方: Hydrin 200 70; Gechron 1100 30; 硬脂酸 1; FEF 炭黑 40; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 8; 促进剂 EU 1.2; 防老剂 2

硫化条件: 一段 155°C × 30 分; 二段 150°C × 4 小时 试样龟裂状态, 按 JISK-6301 标准方法, NC: 无龟裂

### 防老剂的选择

表 6 中列示了各种防老剂对软化老化的抑制效应, 其中以 2-巯基苯并咪唑(以下简称 MBI)和 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉(以下简称 TMDQ)的效果较为显著, 特别是 MBI 是必用的防老剂, 但是, 这时的硫化胶在老化后伸长率较小, 因此, 应在可能的范围内尽量减少其用量。

表 7 显示了在耐臭氧老化试验中各种防老剂的效应。由该表可见, 凡适用于丁腈胶的耐臭氧防老剂对氯醚橡胶的臭氧老化都有促进作用。另外, 在高臭氧浓度、高伸长的试验条件下, 氯醚橡胶硫化胶确实会发生臭氧龟裂, 这时使用防老剂 NBC 或 MBI 能发挥耐臭氧防老剂的效果。但是, 防老剂 NBC 有喷霜的倾向, 用量应掌握在 1.0 份以下。所以可用少量的 NBC 和 MBI 并用, 再添加适量 TMDQ 的方法来防止软化老化和臭氧老化。

### 稳定剂的选择

据 Robert W. Turner 报告<sup>[29]</sup>, 在氯醚橡胶中添加少量的二甲基二硫代氨基甲酸铜和二盐基性酸可显著改进它的耐热老化性能。图 5<sup>[29]</sup>列示了这时获得的抑制软化老化的效果, 可以看出, 老化后的伸长保持率也高, 效果很明显。然而, 它的缺点是压缩永久变形差和对模具的污染性大, 使用时应加注意。此外, 也有关于以壬二酸和防老剂 MBI 并用的方法<sup>[30]</sup>以及使用象柠檬酸异丙酸酯

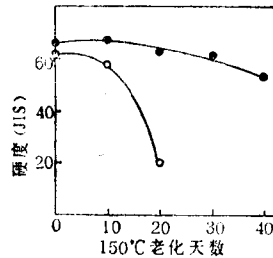


图 5 二甲二硫代氨基甲酸铜/壬二酸的稳定性效果

○ 标准配方

均聚胶 100; Span 60\* 1; 防老剂 NBC 1; 促进剂 EU 1.5; PbO 5; FEF 炭黑 40

● 壬二酸配方

均聚胶 100; Span 60\* 1; 防老剂 NBC 1; 促进剂 EU 1.5; PbO 7.5; 二甲二硫代氨基甲酸铜 0.125; 壬二酸 4; 吩噻嗪 1.0; FEF 炭黑 40

那样的金属封闭剂之效应的报道<sup>[9]</sup>, 并提出了许多专利申请报告, 但未臻实用化。聚氯乙烯用的稳定剂在氯醚胶中是无效的。

### 填充剂的选择

欲获得优良的耐热老化性能, 炭黑类填充剂比白炭黑和滑石粉并用时佳。炭黑粒径的大小和添加量对耐热老化性能无多大影响。据作者研究, 在炭黑配方中并用少量的炭黑、碳酸钙可抑制其软化老化, 而且, 并用的炭黑还可以大大减少对模具的污染。采用填充剂并用的效果如图 6 所示。

### 加工助剂的选择

多羟基化合物的脂肪酸酯类<sup>[31]</sup>、胺类化合物<sup>[32]</sup>和含锡化合物<sup>[33]</sup>等均可作为润滑剂, 但是最好是使用硬脂酸。市售润滑剂往往含有各种杂质, 有时也可能会有氧化锌混

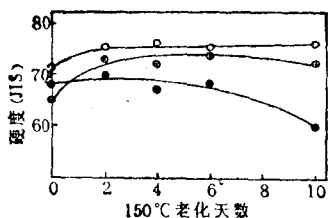


图6 并用填充剂获得的软化效果

- 基本配方  
共聚胶 100; 硬脂酸锡 1; FEF 炭黑 40; 防老剂 TMDQ 1; PbO 7; 促进剂 Eu 1.2
- 白炭黑配方  
基本配方中 FEF 炭黑改用 30 再并用白炭黑 15
- 碳酸钙配方  
基本配方中 FEF 炭黑改用 30, 再并用碳酸钙 50  
硫化: 155°C × 30 分

入<sup>[34]</sup>。前面已经谈到,含锌化合物会显著降低氯醚胶的耐热老化性能,故需要特别注意。以改善混炼胶的加工性能为目的而使用的增塑剂,可以借鉴丁腈胶中所用的一般品种,它们对热老化性能无影响,但若采用挥发性大的低分子量增塑剂,则硫化胶老化后的性能变化较大,故用量不宜过多。另外,环氧类增塑剂会明显降低硫化程度,不宜采用。

上面针对氯醚胶在热空气介质中的软化老化,或在苛刻试验条件下的臭氧龟裂等现象,介绍了如何通过配合剂来获得改进效果。只要硫化剂、酸接受体、防老剂等选择得当,这些现象可以获得一定程度的改进。然而,在橡胶件使用过程中,其接触介质多为汽油或润滑油,这时防老剂、稳定剂很易被抽出,故要长期维持其效应是很困难的。

所以,势必要考虑氯醚橡胶本身的结构改进,或并用其他橡胶来进行改性。

## 并用其他橡胶的改进效果

### 与二烯烃橡胶并用

作为与氯醚橡胶并用而起改性作用的聚合物,已提出专利申请的有:三元乙丙橡胶<sup>[36]</sup>、聚硫橡胶<sup>[50]</sup>、卤化丁基胶<sup>[37]</sup>等。但是,并用这些橡胶并不能收到改进或提高耐热老

化性能的效果。另一方面,对于它与丁腈胶的并用也作了相当研究,并提出了一些使两者实现共硫化的方法<sup>[38~40]</sup>。限于两种橡胶的硫化机理不同,并用的两相的硫化程度难于调整,加之,这种并用属非相溶性体系,故所得的硫化胶强度较低,老化后的伸长率显著降低,从根本上讲不能算是提高耐热老化性能的方法,然而,把丁腈胶当作一种不硫化的有机填充剂来掺合<sup>[41]</sup>,却是一种防止氯醚橡胶软化老化的有效方法。例如在氯醚橡胶中添加 1~5 份粉末丁腈胶,再对硫化系统作适当调整,可以明显改进所得硫化胶在热空气介质中的软化老化现象<sup>[25]</sup>。这种方法虽已臻实用,但要注意丁腈胶的均匀分散,不然就有制品质量不稳定的危险。为此,也有提出以改性丁腈胶进行并用的专利<sup>[42]</sup>,尚有待今后进一步发展。

### 与丙烯酸酯橡胶并用

氯醚橡胶与丙烯酸酯橡胶并用,对于改进其耐热老化性能和防止它在润滑油介质中的软化老化,能发挥明显的效果,有一定的实用价值。然而,从本质上讲,丙烯酸酯橡胶的耐汽油性能差,故并用胶在汽油中的溶胀率会随着丙烯酸酯橡胶并用比例的提高而增大。所以,对于要在汽油介质中使用的产品应加以注意。此外,丙烯酸酯橡胶中起交联作用的官能团系因其牌号而异<sup>[43]</sup>,为此,必需相应地选择最适宜的硫化剂。所以,氯醚橡胶与丙烯酸酯橡胶并用时,两者硫化程度的调整极为困难,一般来说,并用胶还存在压缩永久变形性能较差的缺点。表 8 列有采用实用配合时氯醚共聚胶及其与丙烯酸酯胶并用胶的性能比较。

采用与不饱和环氧化合物共聚而成的氯醚橡胶来并用

表 1 中介绍的特殊品种氯醚橡胶,共聚物分子结构如图 7 所示。它是烯丙基缩水甘油醚与环氧氯丙烷的共聚体(简称 ACO),含有不饱和键的烯丙基作为侧链而悬垂着。

表8 ECO/丙烯酸酯橡胶的性能

	ECO/ 丙烯酸酯 <sup>①</sup>	ECO <sup>②</sup>
常温下		
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	121	169
伸长率(%)	200	240
硬度(JIS)	76	76
抗撕强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	30	37
压缩永久变形(%)100°C ×72小时	48	19
燃料油B浸渍试验 (40°C×48小时)		
体积变化率(%)	+24.1	+12.5
抗张强度变化率(%)	-49	-20
伸长率变化率(%)	-30	-25
硬度变化	-20	-7
低温脆性(°C)	-45	-47
150°C×6天		
抗张强度变化率(%)	-33	-47
伸长率变化率(%)	-5	-58
硬度变化	+1	+6
150°C×10天		
抗张强度变化率(%)	-39	-88
伸长率变化率(%)	-30	-75
硬度变化	+1	-3
JIS No.3 油浸渍试验 (150°C×70小时)		
体积变化率(%)	+6.3	+8.2

配方:

- ① Hydrin200 50, Nipol AR-32 50, 硬脂酸1, FEF 炭黑 80, 增塑剂 TP-95 10, MgO 0.6, EU 0.5, DPTT 0.5, CBS1.0, 防老剂 1.0。硫化条件: 一段 155°C×30分; 二段 150°C×8 小时
- ② Hydrin200 100; 硬脂酸 1.0; FEF 炭黑 35; SRF 炭黑 25; 增塑剂 TP-95 10; 防老剂 NBC1.0; MBI0.5; TMDQ0.5; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 7; 促进剂 EU 1.2。硫化条件: 一段 160°C×20分; 二段 170°C×2 小时

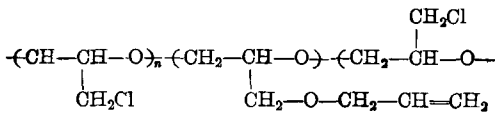


图7 特殊品种氯醚橡胶的分子结构式

本想利用此不饱和基团来发展可以用硫黄硫化系统硫化的弹性体, 但是由于耐热老化性能差而不得不放弃这个打算。然而, 前面已经谈到, 并用二烯烃橡胶对于抑制氯醚橡胶的软化老化是有效的。这就暗示, 并用 ACO

是否会更加有效? 氯醚橡胶与丁腈胶, 丙烯酸酯胶并用后, 在热空气介质中的硬度变化显著增大(硬度变化速度快), 并且由于它们是非相溶性的并用体系, 故强度亦会降低。所以, 侧链上含有不饱和键, 并且又具有完全相溶性的 ACO 将是一种比较理想的并用材料, 能提供比并用其他橡胶更好的效果。通过这种并用所获得的抑制热空气软化老化的效果如图 8 所示, 抑制在润滑油中软化的效果示如图 9。跟在 ECO 中并用丁腈胶、丙烯酸酯橡胶的情况比较, 并用 ACO 可以使硫化胶在热空气和热润滑油中保持适当的硬度。表 9 为 CO 胶与 ACO 胶耐臭氧老化性能的比较

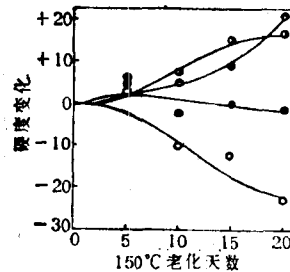


图8 生胶并用改进软化老化的效果

- ECO: 100; ● ECO/ACO: 40/60; ◐ ECO/NBR: 95/5; ◑ ECO/AR: 80/20

配方: 生胶 100; 硬脂酸 1.5; FEF 炭黑 40; TMDQ 1.0; 防老剂 NBC 1.0; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 7; 促进剂 EU 1.2 硫化条件: 一段 155°C×30分; 二段 150°C×4 小时

- ① Nipol 1042 AL    ② Nipol AR-32

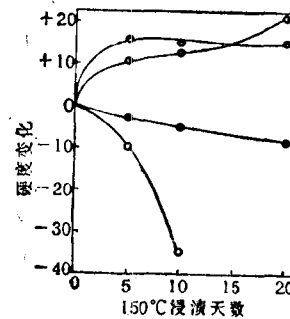


图9 生胶并用来改进耐热油软化性

- ECO: 100; ● ECO/ACO: 70/30; ◐ ECO/NBR: 95/5; ◑ ECO/AR: 80/20

浸渍介质: 日石“ギャーノ” EHD 90; 配方: 生胶 100; 硬脂酸锡 2; FEF 炭黑 40; 防老剂 NBC 1.5; TMDQ 0.5; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 7; 促进剂 EU 1.2; 硫化条件: 一段硫化 155°C×30分; 二段硫化 150°C×4 小时



表9 CO, ACO 耐臭氧老化性能的比较

臭氧老化试验 80pphm, 40°C		CO <sup>①</sup>	ACO <sup>②</sup>
伸长率	老化天数		
20%	10	NC	NC
	30	A-1	NC
40%	10	B-2	NC
	30	B-3	NC
60%	10	C-3	NC
	30	C-3	NC

配方: ① Herclor rH100; 硬脂酸1; FEF 炭黑40 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>5; 促进剂 EU1.5; TMDQ1

② Gechron 1100 100; 硬脂酸7; FEF 炭黑40; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>8; 促进剂 EU1.2; 硫化条件: 一段 155°C×30分; 二段 150°C×4小时

较, 以 ACO 胶较佳, 其原因尚不清楚, 估计是发生了有侧链烯丙基的不饱和键参与的反应。表10列有 ECO/ACO 并用胶的性能, 采用这种并用方式, 可以在不损害耐寒性、耐汽油及强度的条件下, 获得长期抑制软化老化的效果。

表10 定性地列示了上述并用胶在经过氧化分解的汽油中的稳定性。据 Hercules 公司介绍<sup>[44]</sup>, 为了改进氯醚橡胶在经过氧化分解的汽油中的稳定性, 可以配用酚噻嗪或防老剂 N, N'-二苯基对苯二胺(防老剂H), 但它们易被汽油所抽出, 故缺乏持久效果, 作者认为, 还是并用 ACO 胶的方法较好。

上面已介绍过 ACO 与 ECO 并用能获得改良的效果, 但在实际加工时, 橡胶与橡胶并用的方法, 由于质量控制不易, 往往不敢采用。鉴于这种情况, 最近, 作者试制了由环氧氯丙烷、环氧乙烷和烯丙基缩水甘油醚组成的三元共聚物, 并跟 ECO/ACO 并用胶作了比较试验。其结果如表11所示。从性能上讲, 制得的三元共聚物能发挥跟 ECO/ACO 并用胶相同的效果, 展望今后, 它将是一种有价值的胶种。

表10 ECO/ACO 并用胶的性能

	ECO/ACO 100/0	ECO/ACO 60/40
常 温 下		
抗张强度(公斤/厘米 <sup>2</sup> )	172	174
伸长率(%)	320	310
硬度(JIS)	70	71
压缩永久变形(%)		
150°C×70小时	43	39
吉曼耐寒试验(°C)		
T-10	-35	-31
T-100	-40	-36
热空气老化试验		
150°C×6天		
抗张强度变化率(%)	-42	-44
伸长率变化率(%)	-56	-63
硬度变化	+4	+6
150°C×9天		
抗张强度变化率(%)	-93	-81
伸长率变化率(%)	-47	-63
硬度变化	-10	-2
燃料油C浸渍试验(40°C×48小时)		
体积变化率(%)	+43	+44
抗张强度变化率(%)	-53	-52
伸长率变化率(%)	-44	-53
添加过氧化物的燃料油 <sup>①</sup> 浸渍试验(60°C×120小时)		
硫化胶表面状态观察	软化	正常

① 在燃料油B中溶有1.0重量%月桂酰过氧化  
配方: 生胶100; 硬脂酸2; FEF 炭黑40; MBI0.5; TMDQ 1.5; 防老剂D1.0; Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>7; 促进剂 EU 1.2; ECO(Herclor C-110); ACO(Gechron 1100)  
硫化条件: 一段 160°C×30分; 二段 150°C×4小时