

天然橡胶的性质和利用

馬來亞橡膠研究所編

农业出版社

天然橡胶的性质和利用

馬來亞橡膠研究所編

華南亞熱帶作物科學研究所譯

農 業 出 版 社

天然橡胶的性质和利用

马来亚橡胶研究所编

华南亚热带作物科学研究所译

农业出版社出版

北京老钱局一号

(北京市书刊出版业营业许可证出字第106号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

农业出版社印刷厂印刷装订

统一书号 15144.409

1964年12月北京制型

开本 787—1092毫米

1964年12月初版

十六分之一

1965年2月北京第一次印刷

字数 490千字

印张 二十二又八分之一

印数 1—2,500册

定价 (科七) 三元

中譯本說明

1960年9月27日到10月1日，資本主义国家在吉隆坡馬來亞橡膠研究所召开了“天然橡膠研究會議”。會議的目的是：交流經驗，促進科学研究，提高天然橡膠的產量和質量，並降低成本，擴大天然橡膠的用途，以便同合成橡膠競爭。

參加這次會議的，約有三百名來自各個生產和消費天然橡膠的資本主义國家的專家，他們分別代表主要產膠國家的橡膠研究所，私人公司的研究機構，以及消費國家有關的單位。會上提出了80篇論文，涉及天然橡膠的生產、營養、刺激、生態環境、選育種、病虫害，以及干膠和膠乳的化學和工藝學、膠乳的生物化學和微生物學、工廠操作和工程應用等各个方面。馬來亞橡膠研究所在1961年出版了這次會議的論文集，其中刊載了全部論文和小組討論的紀錄。

這些論文基本上反映了資本主义國家天然橡膠的科學技術水平和發展趨向，對我國從事熱帶作物研究、教學和生產的人員，都有一定的參考價值。為了便於不同專業人員參考，將中譯本分為天然橡膠栽培和天然橡膠的性質和利用兩冊出版，前者包括了有關巴西橡膠栽培方面的38篇論文，後者則包括了有關天然橡膠和膠乳的製備和應用方面的42篇論文。為了節約篇幅，原書的參考文獻已刪去。限於譯者水平，譯文難免有錯誤或不當之處，尚希讀者指正。

目 录

干胶的化学和工艺学

天然橡胶硬化的抑制·····	1
聚异戊二烯和天然橡胶的加工和操作性能·····	7
天然橡胶-丙烯酰胺整体共聚物的制造及应用·····	19
橡胶烃同某些烯属单体的反应·····	30
预定分子特性的甲基丙烯酸甲酯接枝橡胶·····	38
新型的易操作橡胶·····	44
使用易操作橡胶的好处·····	56
用新方法研究橡胶分子的大小、形态和柔韧性·····	67
易操作橡胶的生产·····	75
电子显微镜研究天然橡胶的特殊方法·····	81
低级橡胶(胶园褐痂片)的性质·····	86
易操作橡胶的机械化学合成·····	93

胶乳的化学和工艺学

氨保存胶乳降解时胶乳结构的变化·····	97
天然胶乳的比重·····	107
锌稳定度和胶乳的操作性能·····	115
田间胶乳的保存·····	122
胶清橡胶性质的观察·····	129
辐射在天然胶乳工艺上的应用·····	137
无性系对海绵胶性能的影响·····	147
纤维工业使用胶乳的进展·····	159
测定胶乳 KOH 值的改良装置·····	165
天然胶乳 γ 辐照的研究·····	170

胶乳的生物化学

巴西橡胶树幼嫩组织中乳管及其内含物的超微结构在电子显微镜下的初步观察·····	179
---	-----

巴西橡胶胶乳的显微镜观察.....	187
利用巴西橡胶树茎切片和胶乳酶系由 G^{14} -醋酸盐形成橡胶的生物合成过程.....	195
天然橡胶非橡胶组分的一些新研究.....	202
巴西橡胶胶乳的蛋白质：离子交换色层法和淀粉凝胶电泳法.....	210
未加氨新鲜胶乳中游离氨基酸的分离和鉴定.....	219
天然胶乳中形成挥发脂肪酸的被用物.....	228

胶乳的微生物学

菌数及其与挥发脂肪酸含量、KOH 值和机械稳定度的关系.....	237
阿斯特耳滚管技术及其在检验胶乳样品中的应用.....	247
正常割胶时乳管内细菌群落的产生.....	254
影响胶乳内微生物繁殖的几个因子的研究.....	264
低温抑制细菌群落的变化及其在胶乳样品检验上的应用.....	274
胶片防霉的研究.....	279

工厂操作及有关问题

胶乳和胶清的絮凝及其应用的可能性.....	287
母炼胶工艺的进展.....	296
胶片中气泡和水泡的生成.....	303
用滴滤池处理橡胶加工厂流出的污水.....	316
用瀝青母炼胶制造含胶瀝青.....	329
橡胶在工程应用中的发展.....	338
含胶铺路用粘结剂的工业价值和现状.....	343

干胶的化学和工艺学

天然橡胶硬化的抑制

馬來亞橡膠研究所 塞克哈爾 (B. G. Sekhar)

本文提出的論据,进一步支持了下列的假說,即胶乳离开胶树时,醛基已是聚异戊二烯分子鏈的构成部分。干胶在貯藏时发生的凝胶化,主要同这些醛基有关。本文叙述了估計每一个橡胶分子中醛基数的簡單方法,并报导了醛基含量的鑑定結果和加速貯藏时无性系橡胶的硬化程度。

一、导 言

如所周知,巴西橡胶的胶乳在离开胶树后,其中的聚异戊二烯即根据具体条件而发生显著的断鏈或交联作用。根据門尼粘度、威廉氏塑性及凝胶含量的增加,可以說固态的橡胶在貯放时主要发生了交联作用。固体橡胶从制成之日起,到在制品部門应用时止,其可塑性不断地在变化着。过去在这方面曾进行了大量的工作,企图控制或抑制这种变化。伍德 (Wood) 在1952年提出,橡胶中的过氧化基或其他能形成游离基的基团,可能是橡胶貯藏时发生凝胶化的原因,但他沒有指明这些基团是否是当橡胶离开胶树时即含在橡胶中,抑或是以后才形成的。作者在1960年发表的一篇論文中指出,橡胶分子在离开胶树时,其中已有反应基存在,这些反应基具有羰基特性,更明确地說是具有醛基特性。这些基团同橡胶經分子中的其他基团(如 α -甲基或甲烯基)縮合,可能使橡胶分子发生交联。活性单官能胺或其他羰基試剂能有效地抑制这种交联,而二官能胺却能产生交联,这就支持了上述的假說。本文扩充了这一工作,并包括了检查过量的二官能胺所产生的效应,观察了甲醛使胶乳中天然存在的胺鈍化时所产生的影响,以及研究了許多不同无性系橡胶与經胺之間的反应。

二、試驗方法

1. 貯藏硬化試驗(加速貯藏試驗) 将50克橡胶样品挂置在 P_2O_5 上面,在真空下于 $140^\circ F$ 加热 48 小时,处理前后門尼粘度之差就是測定正常貯藏时硬度变化的尺度。

2. 門尼粘度 自始至终采用小轉子的标准試驗。

3. 特性粘度 采用弗里曼 (Freeman, 1954) 所述的方法。全部試剂均配成水溶液后加入剛收来的胶乳中。

三、結果及討論

1. 增加二胺浓度时的效应 在胶乳中加入某种芳香族或脂肪族二胺, 可使橡胶产生交联, 这是由于羰基同二胺分子中各胺基的缩合作用是一个两級过程所致。第一級反应是二胺分子中的一个胺基同一个羰基缩合, 随后的第二級反应是第二个胺基同另外一个羰基缩合。如果进行反应的羰基都属于同一个橡胶分子, 则发生分子内交联, 如果它們分属于不同的橡胶分子, 则发生分子間交联。

当存在着过量的活性二胺时, 由于有足够的二胺分子可以同每一个羰基发生作用, 所以缩合反应只能进行到第一級为止。即羰基只同二胺中的一个胺基缩合。因此, 如果在胶乳中加入过量的二胺, 羰基将同个别的二胺分子結合, 于是再不能发生交联而引起貯藏硬化。图1表明增

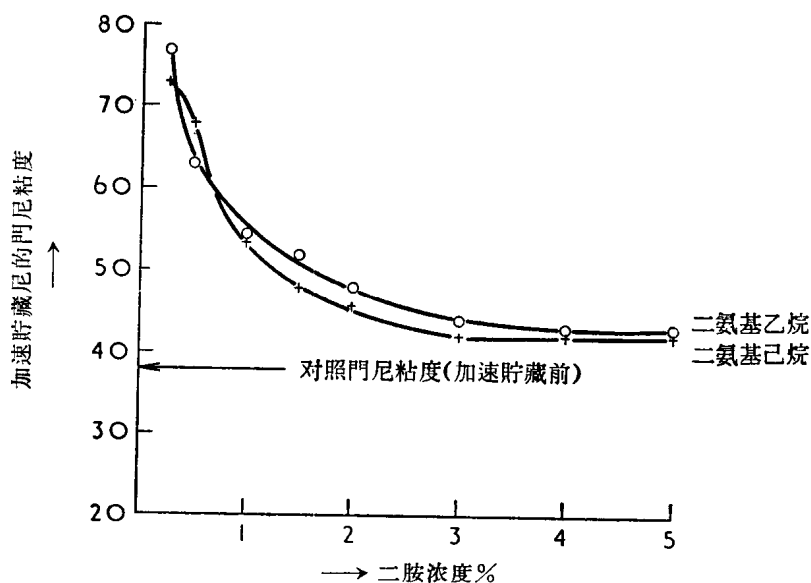


图1 二胺浓度增加时对貯藏硬化的影响。二胺浓度按橡胶重量計(W/W), 将二胺配成水溶液后加入胶乳

加二氨基乙烷和二氨基己烷的浓度时, 对橡胶貯藏硬化性质的影响。当二胺浓度較高时, 最初橡胶并不交联, 在加速貯藏时又抑制橡胶发生交联, 这与二胺浓度低时的情况不一样。

2. 甲醛对橡胶貯藏硬化时的影响 曾經利用甲醛使存在于胶乳中的还原活化剂鈍化。已經知道, 这种还原剂能使氢过氧化胶乳发生交联。由于胶乳在貯藏时或在空气中攪拌时能引起氢过氧化作用, 因此这类基团可能是造成橡胶在貯藏时发生交联的原因之一。为了研究这一点, 将新鮮胶乳样品在做成薄膜进行硬化試驗前24小时用甲醛处理, 甲醛浓度逐漸增加。試驗結果見图2。图中将加速貯藏試驗后硬度增高值以未硬化值的百分率来表示, 并与甲醛浓度作成标繪图。

用甲醛处理能控制一部分的交联, 这可能是由于甲醛使天然存在于胶乳中的还原活化剂鈍化的緣故。因为甲醛只能抑制一部分的貯藏硬化, 所以大部分的交联作用似乎是橡胶中羰基所引起的。

3. 各种无性系橡胶的貯藏硬化 如所周知, 天然橡胶的原始硬度及貯藏时硬度的变化程度都有差异, 因此, 测定了各种无性系橡胶的这种变化范围。收集了不同无性系胶树的胶

乳样品制成橡胶，然后测定这些橡胶在加速贮藏前后的門尼粘度，結果見表 1。

这些橡胶的原始硬度差异极大，貯藏时門尼粘度增加的幅度亦各不相同。原始硬度的差异可能由很多因素所造成的。其中比較重要的为平均分子量、微粒凝胶和凝胶含量，以及非橡胶成分等。因为我們假定，橡胶在貯藏时

硬度的增加是由于其中存在着羰基所致，所以硬度增加值的差异至少也应认为有一部分是由于每一个橡胶分子中所含的平均羰基数不同的緣故。橡胶中可能发生的任何氢过氧化作用，也有助于这种变化。

4. 无性系橡胶的羰基含量 测定能有效地抑制橡胶在貯藏时发生交联所需的单官能羰基試剂的最适浓度或临界浓度，便能估計每个橡胶分子中存在着的平均羰基数。适用的两种試剂是羟胺和双甲酮（5,5-二甲基环己烷 1,3 二酮）。由于一个羟胺分子或二个双甲酮分子同一个羰基縮合，所以对任何橡胶样品說来，这两种試剂的临界浓度的比率都应为 33:280 (1:2 克分子)。

从馬来亚橡胶研究所試驗站收集了不同无性系的胶乳，并测定了抑制硬化时所需的羰基試剂的临界浓度。其法为将同一胶乳分成数分，用不同浓度的試剂加以处理，并檢驗制成的胶膜在貯藏硬化前后的門尼粘度。图

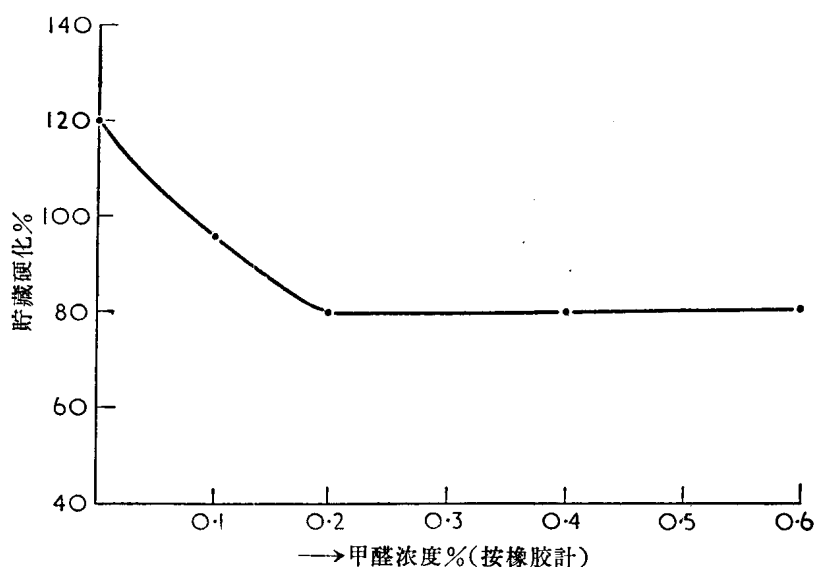


图 2 甲醛对貯藏硬化的影响。将甲醛配成 10% 的中性水溶液加入胶乳中。所用浓度按橡胶重量計算(W/W)

表 1 各种无性系膠片在加速貯藏时的硬化程度

无 性 系	門尼粘度(小轉子)	
	加速貯藏前	加速貯藏后
AVROS 152	40	59
Pil A 44	53	68
PB 23	45	66
PB 186	36	56
AVROS 256	48	79
Tjir 1	56	68
Gl 1	41	61
BD 5	55	70
Pil B 84	47	66
SR 9	42	68
PB 86	53	70
Rub 393	41	62
Sab 24	44	67
War 4	53	68
RRIM 501	23	44
Ulu Klang 胶园的积聚胶乳	33	73

3 是測得的門尼粘度与試剂浓度的标繪图，可以看到在临界浓度时曲綫上产生了轉折点。为了肯定起見，有三次都同时使用双甲酮和羟胺来测定羰基含量。

一开始也测定了橡胶的特性粘度，采用的方法是弗里曼在 1954 年提出的胶乳苯溶液法，

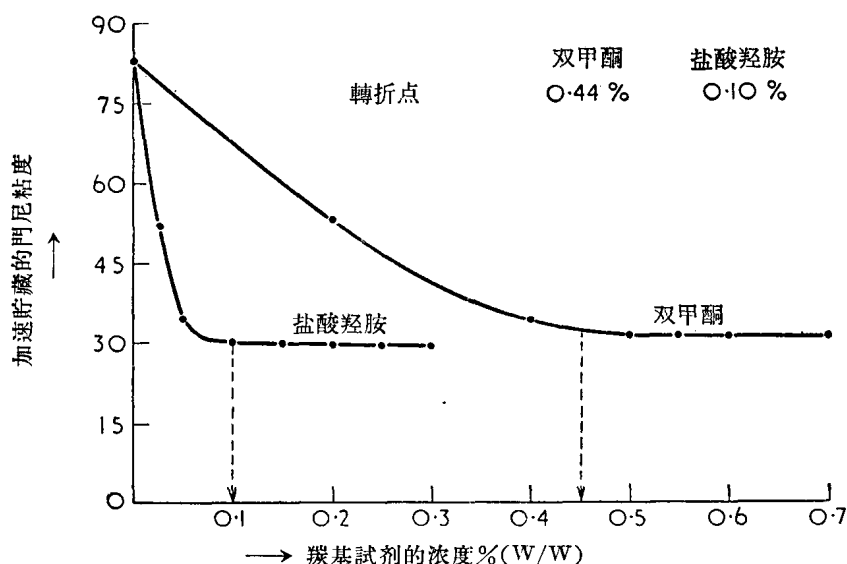


图 3 单官能试剂浓度增加时对贮藏硬化的影响。所用的两种试剂是双甲酮和盐酸羟胺，每一条曲线上的转折点以虚线表示

表 2 各种无性系橡胶的羰基含量

无 性 系	由特性粘度求得的分子量 $\times 10^6$ ($\eta: 5.06 \times M^{0.67}$)	转折点处的盐酸羟胺浓度* %	每个橡胶分子的羰基数*
AVROS 157	0.7079	0.10	10
PB 23	1.023	0.12(0.52)	18(19)
Pil A 44	1.00	0.12	15
Tjir 1	1.047	0.08	12
AVROS 152	0.8913	0.12	16
RRIM 501	0.7762	0.16(0.64)	18(18)
Gl 1	0.8511	0.16	20
War 4	0.8913	0.07	9
SR 9	0.8913	0.10	13
Rub 393	0.9550	0.12	17
PB 186	0.9772	0.10(0.44)	14(15)
Sab 24	1.047	0.10	15
AVROS 256	1.072	0.08	12
Ulu klang 胶园的积聚胶乳	1.148	0.17	29

* 括号中的数值，是以双甲酮为羰基试剂时测得者。

表 2 是若干无性系胶乳的测定结果。

用双甲酮测得的每个橡胶分子中的平均羰基数，同用羟胺测得者非常相符，每个橡胶分子中的平均羰基数变动在 9 至 29 之间，这可以合理地说明为什么各批橡胶贮藏时硬度增加程度互不相同。图 4 是加速贮藏时门尼粘度的增加值与这些橡胶的平均羰基数的标绘图。虽然图形并不呈直线关系，但也可以清楚地看出，羰基数同贮藏时硬度的增加值之间存在着显

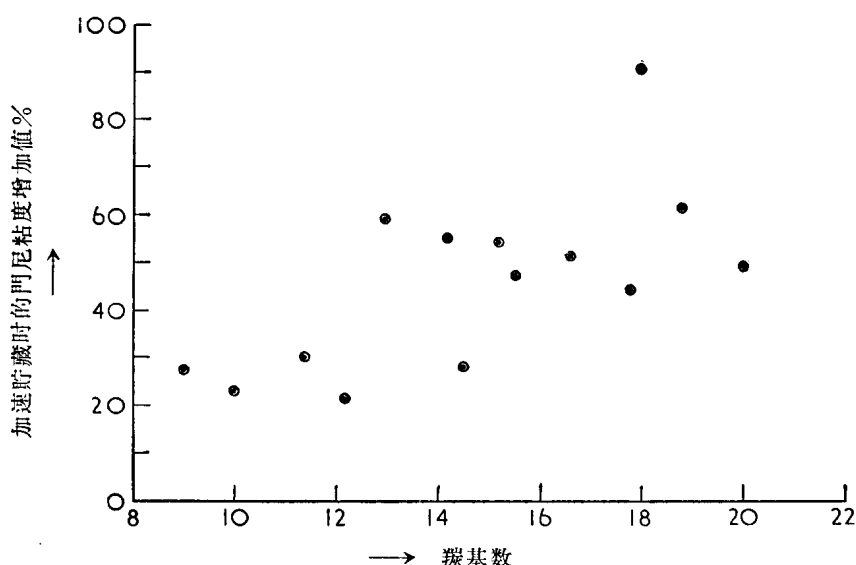


图 4 每个橡胶分子中的羰基数同硬化程度间的关系

著的相关关系。由于交联对硬度的净效应不仅同交联数有关,而且也同橡胶的分子量和分子量分布有关,因此我们也不希望能得到直线关系。同时应注意,有一些硬化作用是由于橡胶同氧反应而产生氢过氧化作用,从而引起交联的缘故。

因此,本文的结论同下述的假说相符,即天然橡胶分子中存在着具有醛基特性的反应基,且为天然橡胶分子的构成部分;这些反应基也是使干胶在贮藏时可塑性发生变化的原因。

讨 论

会议执行主席伦恩(Wren)说明这篇论文的二个要点,即解释了橡胶在贮藏时硬化的原因及其防止的方法。本文的结论指出,天然橡胶可能不是一种简单的聚合物,其中可能存在着其他的基团。

德雷克先生(Drake)问到有关抑制硬化处理的费用。塞克哈尔认为,使用最有效的试剂时,每磅橡胶约需一马分。

皮德福先生(Pidford)问,是否可能从反面利用此项发现,即是从无性系中选出能制成特别硬的橡胶的胶乳,以供制造鞋底衬片?塞克哈尔回答,这些抑制剂可能使橡胶变色,而且他不能保证某一特定的无性系始终能产生同样硬化程度的胶乳,因为这还与其他因素有关,如土壤、割胶方法和一年中割胶的时间等。在作出肯定的答复以前,还需进行更为广泛的研究。

博訥(Bonner)教授认为塞克哈尔的工作对橡胶知识有很大的贡献,可以广泛宣传。已经证明橡胶中显然存在着含有羰基的支链基,推测这些支链基的来源和它们在橡胶分子中的位置将是很有意义的。塞克哈尔称:他只能肯定这些基团是处在链中而不是处在链端,这是因为有大量凝胶生成之故。根据博訥教授在会议上发表的论文“橡胶的生物合成”,可以认为橡胶在合成之后,某些特殊的酶可能导致这些羰基的产生。博訥教授确认,这些羰基可能是橡胶分子合成后才形成的,而且必定位于侧链上。他可以证明双键的移动能产生角上甲烯基,这些角上甲烯基能氧化成为羰基。他并且推测可能用人工方法引入更多的羰基,有意地进一步产生交联。

勒辛博士(Resing)要想知道,加氨胶乳在贮藏时如何会形成凝胶。塞克哈尔认为这是由于氢过氧化作

用而不是由羰基引起的。羰基只能使干胶在貯藏时发生交联。他认为氨能使羰基稳定,因而阻止交联发生。初步試驗表明,胶乳在貯藏一段时间后,羰基含量并没有变化。因此,这是两种不同的机理。但作者有理由认为,羰基能在新开割及未开割胶树中形成微粒凝胶。

勒辛博士又問,作者能不能討論一下长鏈脂肪酸胺的影响;在胶乳凝固前加入长鏈脂肪酸胺,能使門尼粘度增加。塞克哈尔回答:虽然他观察到这些反应,可是不能提出真正的机理;但可以推测这些胺类能影响胶乳中的氢过氧化基。

科克貝恩博士(Cockbain)提出两个問題,第一,作者有没有用純化橡胶作过貯藏硬化試驗?如已进行,則試驗結果与普通未純化橡胶的試驗結果有何不同?第二,作者有没有考虑用紅外綫分析法检查純化橡胶中的羰基?塞克哈尔在回答第一个問題时,提到伍德以前的研究工作表明純化橡胶与普通橡胶的硬化程度是相同的,他本人也証实了这个結論。他亦曾考虑过使用紅外綫分析,但怀疑用简单的分光鏡分析是否能检查出存在于橡胶中的少量羰基。所以采用联氨化合物进行这项工作。

克里什納斯瓦米(Krishnaswamy)先生問,甲醛或脛胺加入氨胶乳是否也会引起貯藏硬化?塞克哈尔回答:他提到的結果同样适用于新鮮的和刚加氨的胶乳;甲醛当然会与氨发生反应,故不会再产生硬化反应。



聚异戊二烯和天然橡胶的加工和操作性能

美国橡胶公司 斯尼德(R. H. Snyder) 尼克耳斯(P. M. Nichols)

弗赖沃耳德(D. E. Freiwald) 霍劳夫(H. W. Hoerauf)

顺式聚异戊二烯和天然橡胶在以下五项操作特性方面是不相同的,即出兜、碎裂、表面起鳞、模压性能和粘着力。本文将加以详细讨论。

叙述了测量伸长和压缩应力应变以及应力松弛的四种试验方法。定量测定永久变形、生胶的抗张强力、弹性应力组分和粘性应力组分的数值;并根据性质来估计结晶的趋势。确定了这些性质同操作特性的相关关系。

出兜同永久变形和弹性应力组分有关。碎裂和表面起鳞同生胶的抗张强力有关。模压性能同应力松弛、滞流应力组分和永久变形有关。粘着力同结晶有关。

指出了在习用的试验技术条件不足之处如何利用上述的各项试验。举例说明了在内切变使门尼粘度测量变为没有意义的温度下,如何计算样品的粘度。

一、导 言

现代催化作用的进展,使我们可能用人工方法合成聚异戊二烯橡胶,这种橡胶比以前任何一种合成橡胶都接近于天然橡胶。1959年初,舍耳化学公司(Shell Chemical Company)第一次大量出售顺式异构体含量很高的聚异戊二烯。这是合成橡胶史上重要的里程碑,是缩减供国防用的天然橡胶库藏量的具有重大意义的一步。它指出了减轻预料中的世界天然橡胶供应不足的方法,预计对天然橡胶的价格也有着深远的影响。对橡胶消费部门来说,更重要的是,这次发明不但能复制出天然橡胶,并且也为制备具有一定结构的聚合物开辟了道路,从而使橡胶制品具有使用天然橡胶作原料时不能获得的各种性质。在过去18个月中,生产了大量的商品聚异戊二烯。经验证明,这种新橡胶在许多方面都同天然橡胶相似,有些性能比天然橡胶还要好,但在某些操作性能上,它同天然橡胶有明显的不同。

本文的目的在于比较目前的商品聚异戊二烯和天然橡胶的操作性能,并指出操作性能同实验室测得的聚合物性质的关系。

二、操作特性

用正规的橡胶加工设备加工聚异戊二烯时,它的性状在下列几个重要的方面同天然橡胶不同:(1)在天然橡胶能形成坚实的胶带的温度条件下,聚异戊二烯却会在炼胶机上“出

兜”；(2)它在高温的开放式炼胶机上、在門尼粘度計中以及在密闭式炼胶机中，都有碎裂的趋向；(3)用压出机压制胎面时，表面会起鳞；(4)模压时的流动性显著不同。在粘着性方面，聚异戊二烯比乳液聚合物更近似于天然橡胶；然而，在連續而不大的荷重下(例如轉动中的輪胎)，彼此粘着的生胶表面比天然橡胶的更易分离。

在大多数情况下，只要适当地改变加工设备、加工技术或配料，便能克服实际处理聚异戊二烯时所遇到的困难。例如，降低滾筒温度和改变滾筒比，就能够消除“出兜”。

为了保留聚异戊二烯优于天然橡胶的某些性质(如模压較好，顏色較浅，可以不經過塑炼等等)，必須避免会使这些优点消失的各项更动；最好先了解聚异戊二烯为什么会具有这些性状，然后再設計配料和加工的方法。

在我們的早期工作中，注意到聚异戊二烯的压炼收縮要比天然橡胶的低得多，这說明了聚异戊二烯容易出兜的原因。但是，由于聚异戊二烯在适于天然橡胶的压炼温度下不能形成坚实的胶帶，所以一般的压炼收縮試驗法不适用于聚异戊二烯，因此，必須在不同的温度下比較这两种橡胶的压炼收縮。有鉴于此，我們进行了更广泛的研究，以便发展一些实验室試驗方法，用来确定聚异戊二烯的各种生胶特性同实验室測得的各种性质之間的关系。

三、試驗方法

(一)原料 表1是在研究工作中使用的聚异戊二烯的性质。将标准一級烟片和四級烟片作为天然橡胶的代表样品。在某些情况下，也使用了以 R.P.A. 3 (二甲苯基硫酚)增塑的四級烟片混合胶，在本文中称之为增塑天然橡胶。

表 1 聚异戊二烯的性质

順式 1—4 异构体 %	92
特性粘度	8.2
凝膠 %	0.0
丙酮抽出物 %	5.8
有机酸(以硬脂酸計) %	2.7
灰分 %	0.78
稳定剂 %	2.4

可以制成粘度相差极大的聚异戊二烯；因此，只要預先特制适于某一用途的聚合物，就可取消或减少費用很大的塑炼操作。必要时，也很易用开放式或密闭式炼胶机使聚异戊二烯軟化(本文中称之为軟化的聚异戊二烯)。在某些情况下，最好用化学塑解剂使聚异戊二烯軟化，作为混炼操作的第一步。用热炼机炼胶对加和不加化学塑解剂的聚异戊二烯的粘度的影响見表2。

表 2 聚异戊二烯的軟化

	ML 175(10')
聚异戊二烯	72
在 250°F 捏炼 5 分钟的聚异戊二烯	54
聚异戊二烯加 0.25 分五氯苯硫酚在 250°F 捏炼 5 分钟	31

(二)試驗方法 采用了下列三种实验室試驗法：

1. 按照美国材料檢驗学会的 D927—55T 的方法測定門尼粘度，温度范围为 100—300°F。

所有的样品在試驗后都須經過检查,以确定样品内部是否有碎裂或切变的現象,因为这种情况可能会影响試驗的有效性。

2. 压缩应力应变試驗和应力松弛試驗是用台式 Instron 試驗机进行的,采用的温度范围为 $75-300^{\circ}\text{F}$ 。从坚实的大块聚合物中,或从捏炼后仔細层迭的聚合物块中,钻取直径为 0.70 吋的样品,然后从这些样品切取高度恰好为 1 吋的圆柱形胶样。压缩应力应变試驗包括几次連續的压缩应力应变循环,压缩速率为每分钟 1 吋;每次循环包括将胶样压缩至 50%,然后使压板立即回复至压缩为零的地方。压缩应力松弛試驗是将 1 吋高的胶样压至 0.5 吋,压缩速率为每分钟 1 吋,然后使胶样保持在压缩状态,并记录整个操作过程中的应力。

3. 用台式 Instron 試驗机进行两种伸张試驗,采用以 ASTM 标准抗张强力冲模 C 压出的哑鈴状試片;試片寬 0.25 吋,从沒有硫化的胶板压取,胶板应尽可能光滑。应力松弛試驗采用的伸长率,是直接根据划在試片上相隔 1 吋的两条标綫测得的。张力应变松弛試驗所用的試样厚 0.093 吋,顎夹的分离速度为每分钟 5 吋。将样品拉伸 50%,并在这个伸张度下发生松弛。单循环应力应变試驗,是在顎夹的分离速度为每分钟 20 吋的情况下,将 0.069 吋厚的試片扯断。

四、結果和討論

結果和討論可分为两方面来讲。第一,叙述了能从这些試驗方法引伸出来的定量和定性實驗室測量法,并叙述了这些方法同聚合物性质的关系。第二,詳細叙述了聚异戊二烯的操作特性,并叙述了这些特性同測量方法之間的相关关系。

(一) Instron 压缩应力应变測量 图 1 和图 2 是沒有硫化和未加配料的天然橡胶和聚异戊二烯的两次連續压缩应力应变循环。在室溫下进行測量,必須注意几点可資比較の数値。在第一次循环中,天然橡胶在压缩 50% 时的荷重值(F_{50})較高,所以它比聚异戊二烯硬。聚异戊二烯的压缩变形要比天然橡胶的大得多;压缩变形是根据第一次和第二次循环的原始力点之間的压缩差测得的。

(二) 压缩变形同温度的关系 图 3 表明天然橡胶(一級稜烟片)、增塑天然橡胶、丁基橡胶(Enjay Butyl 325) 和聚异戊二烯的压缩变形随着温度而变化的情况。聚异戊二烯和丁基橡胶的压缩变形随着温度上升而显著增加,但两种天然橡胶則增加很慢。这种現象同这些弹性体的流动特性有关,丁基橡胶和聚异戊二烯的流动特性显然优于天然橡胶。未加配料的聚异戊二烯有显著的松弛趋势,这也可以說明为什么这类橡胶在捏炼时(低温捏炼时例外)会出兜。

(三) 压缩应力松弛 图 4 是在室溫下的压缩应力松弛循环。50% 压缩循环(F_{50}) 时的荷重也就是应力松弛曲綫上時間为零(L_0) 时的荷重。松弛循环中任何時間(t) 时的荷重写作 L_t 。

伸张或压缩的生胶样品的任何变形,假定一部分是弹性变形,一部分是粘滯流动(这同時間有关),这样,就能了解这些压缩应力松弛曲綫的重要意义了。样品在 50% 压缩下經過

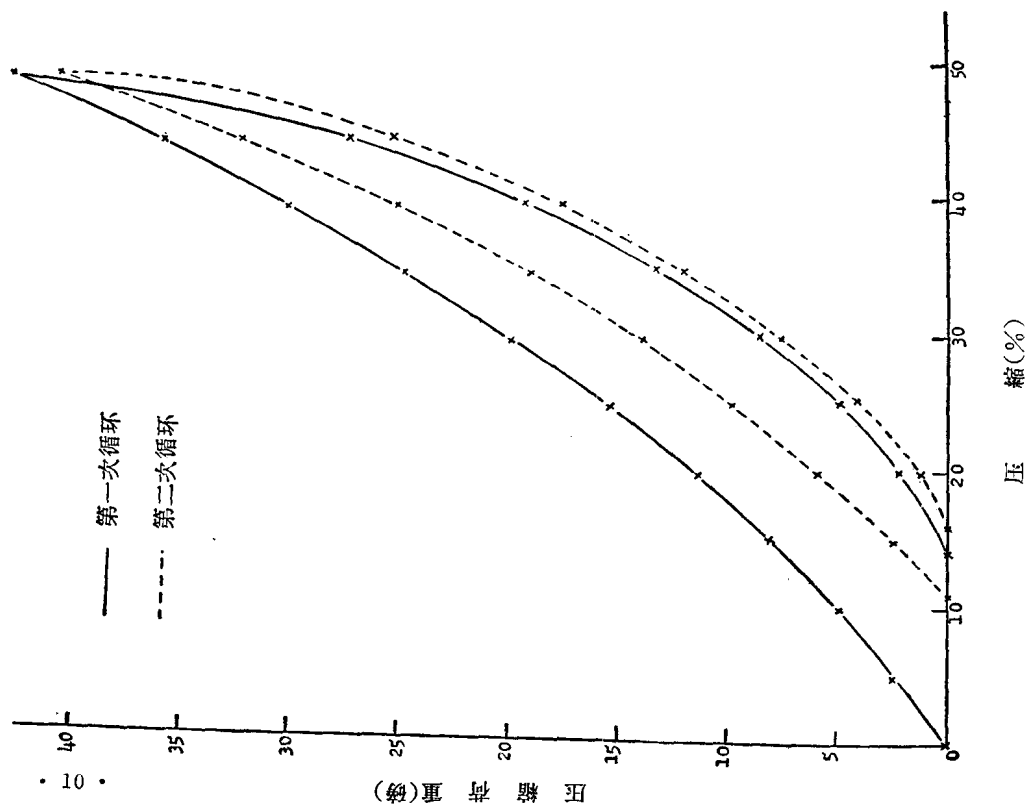


图 1 未硫化的天然橡胶的第一次和第二次压缩应力应变循环。压缩变形是第一次和第二次循环的原始力点之间的差值

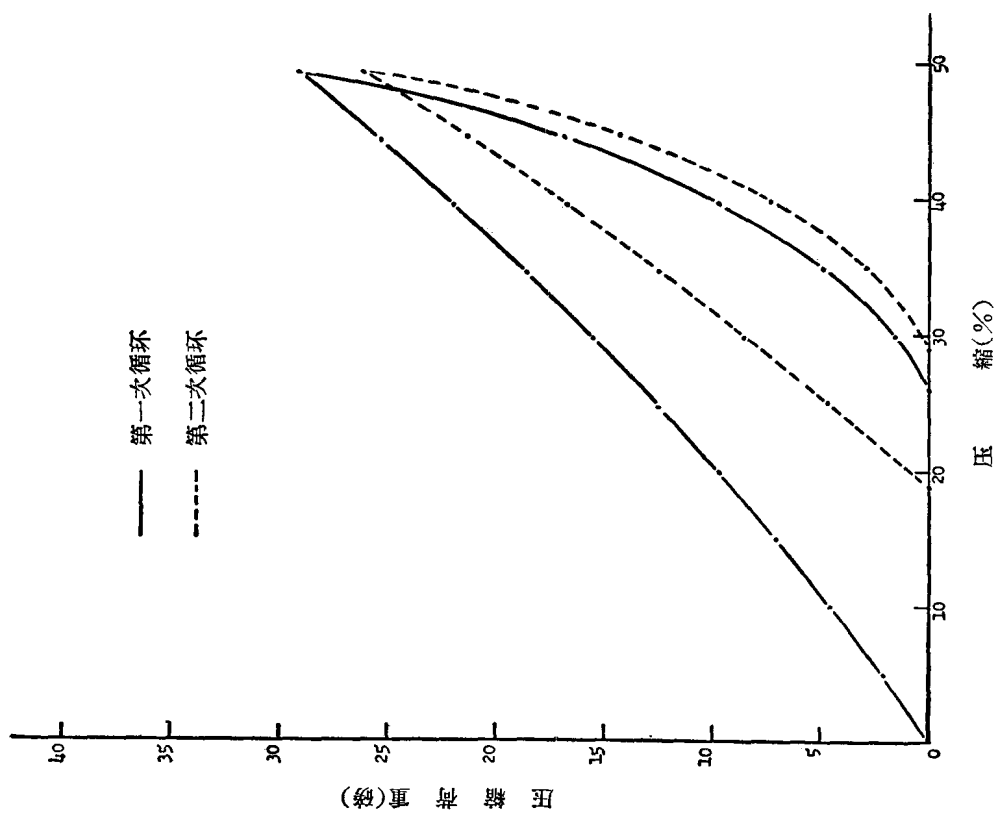


图 2 聚异戊二烯的第一次和第二次压缩应力应变循环。压缩变形是第一次和第二次循环的原始力点之间的差值

一段时期后产生的粘滞流动，可以抵消总初应力(L_0)中由粘力引起的那一部分应力。因而应力-时间曲线接近于用来平衡弹性变形力的应力的恒定值。在我们研究中采用的原料，其应力在10分钟内基本上就抵消了， L_{10} 值非常接近于弹性变形力。因此，应力衰变 $L_0 - L_{10}$ 可以用来测量包含在粘滞流动中的力，并且同粘度有关。

从图4中可以清楚地看出，聚异戊二烯的滞流组分(约占85%)远比天然橡胶和增塑天然橡胶的(60—65%)多。

(四) 門尼粘度同应力衰变的关系 在175°F以上测量聚异戊二烯的門尼粘度时，由于样品的内切变，以致测得的数值是反常和虚假的。但是，采用压缩应力-松弛测量法，可以正确地测定其粘度。

图5是門尼粘度和 $L_0 - L_{10}$ 的对数标绘图。图中列出了各种弹性体(天然橡胶，聚异戊二烯，顺式聚丁二烯橡胶，丁基橡胶和丁苯橡胶)在软化前后于100—300°F的温度范围内加和不加炭黑时测得的数值。测得的各点形成了一条有规则的直线(图5中的AB线)，只是聚异戊二烯样品的一些点例外，这是因为样品在門尼粘度计内产生了切变所致。聚异戊二烯样品的这些虚假值(图中用圆圈圈出)由于門尼粘度低，所以处于直线AB的左方。试验温度愈高，也就是说样品在門尼粘度计内的切变度愈大，则这些虚假值离直线也愈远。

因此，利用 Instron 应力松弛数据便可合理地预测样品的粘度；这在估计聚异戊二烯的高温粘度值时(这时由于样品的内切变已使测得的門尼粘度值变得没有意义了)特别有用。

(五) 門尼粘度同温度的关系 图6是天然橡胶、增塑天然橡胶、塑炼天然橡胶和聚异戊二烯的10分钟門尼粘度对温度的标绘图。

上面已经提过，未硫化的聚异戊二烯在温度超过175°F时，会在粘度计中产生切变，因而使門尼粘度的读数偏低，粘度测量也就无效了。图6中的虚线就是样品产生切变后所得的那一部分曲线。为了计算聚异戊二烯在212°、250°和300°F时的真正粘度值，利用了图5

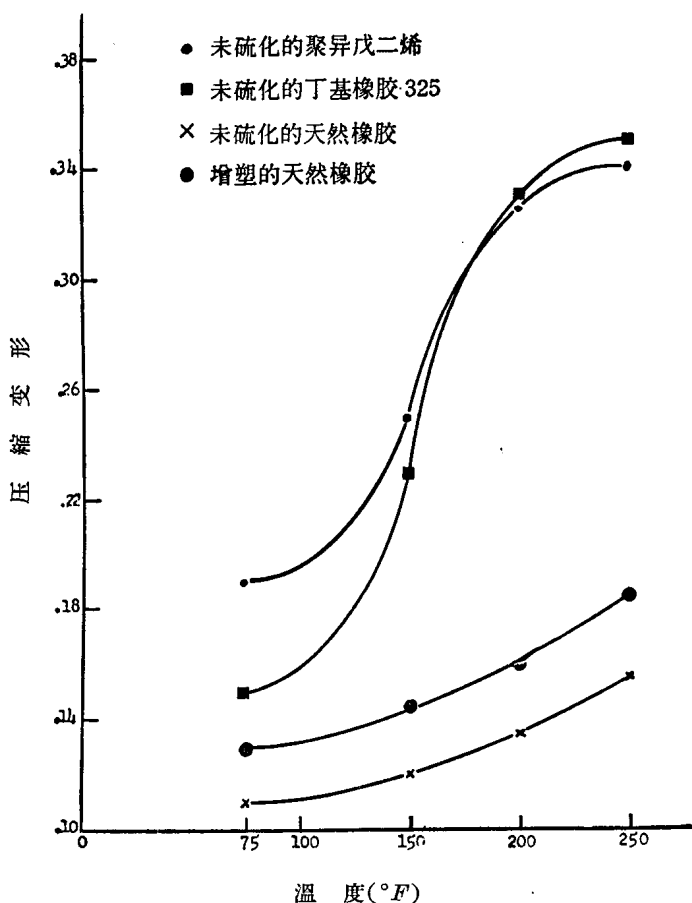


图3 未硫化的聚异戊二烯、丁基橡胶、天然橡胶和增塑天然橡胶的压缩变形和温度的标绘图