

化学化工译丛



橡 膠

第二輯

上海市橡胶工业制品研究所主編
上海市科学技术編譯館

化学化工译丛
橡胶专辑

第二輯

上海橡胶工业制品研究所

*

上海市科学技术翻译馆出版

(上海南昌路53号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

商务印书馆上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/27 印张 7 21/27 字数 182,000

1962年1月第1版 1962年1月第1次印刷

印数 1-3,000

书 号: 6007·26

定 价: 1.55元

(内部发行)

目 录

一、橡胶分析	1
二、各种防老剂及防臭氧剂在橡胶制品中的应用	20
三、浅色胶液的配合	40
四、亚磺酰胺类促进剂用于輪胎硫化	69
五、現代丁腈橡胶的工艺	81
六、合成乳胶中的稳定单分子层	109
七、放射性硫黄在硫化中的应用	117
八、汽車外胎新的成型法	142
九、氯丁橡胶与丁腈胶浆	145
十、各种增塑剂在聚氯乙炔中的物理性能	155
十一、聚氯乙炔塑料稳定剂的使用及其防老功效	194
十二、各种填充剂在聚氯乙炔中的物理性能	203

一、橡 胶 分 析

V. L. Burger

导 言

本文叙述的资料，主要是对于弹性体内所含的各种形式的硫磺、促进剂、活性剂、防老剂、补强剂、填充剂等等的分析。

一般资料来源

Tuttle ① 的著作，为早期美国化学协会的专论之一。此书虽系天然橡胶的分析，但仍有一定的价值。此后，1937 年 Davis 及 Blake 著“橡胶化学及工艺”，其中第 25 章中有橡胶分析的资料。但是，该书主要部分仍然是天然橡胶。由于合成橡胶在工业方面被广泛采用，人们也需要知道这方面的普通知识。因此，Whitby, Davis 及 Dunbrook 在美国化学学会橡胶部主编下著了一本更现代的书，于 1954 年出版。其中 Wood 所著的第十章“合成橡胶的物理化学”题目下含有很多分析性质资料。

详细的橡胶分析法，在合成胶及乳胶方面最好的刊物为 ASTM 标准，Federal 试验法 601 及 Federal 标准 No. 90。ASTM 规定最有意义的可能如下：

D-297 “橡胶制品的分析”；D-833 “合成弹性体的鉴定及定量分析”；D-471 “橡胶及类橡胶材料在液体中性质的变化”；D-814 “硫化橡胶或合成弹性体对于挥发性液体的渗透”；D-1416 “合成弹性体(丁苯胶)的化学分析”以及 D-1417 “合成橡胶乳(丁苯胶)的试验”。在英国标准 903 “硫化橡胶试验法”中含有某些相类似的硫化胶资料。可惜在 ASTM 及 Federal 方法中所列参考文献及理论说明的资料很少。英国标准 903 所载参考文献较多，所涉及的新的方法和用途时是值得参考的。在橡胶分析方面，其他两

个較好的資料来源为“分析化学杂志”的橡胶評論“以及美国化学会橡胶部主編的小冊子。后者最近出版的为 1949~1951 年資料，包括的篇目为“乳胶分析”、“橡胶化学試驗”及“橡胶物理試驗”。

英国橡胶制造者协会 W. O. Wake 所著的橡胶分析一书对英国标准院及美国材料試驗会的方法作了补充說明。

W. O. Wake 提出三本在橡胶分析范围内比較重要的书，一本是英文，其他两本为德文及俄文。

Wake 博士似乎反对 ASTM 或 Underwriters' 型的抽提器。他认为，如果安排得当，凝集器及所接橡皮管在操作中比較适用，而凝集器也是比較經久耐用的。据說 ASTM 的抽提循环次数—16 小时内 110~154 次，是錯誤的。从每一循环平均为三分钟而言，16 小时总循环应为 320 次。

二十年的經驗証明，亚硫酸鈉測定游离硫的方法在科学和实用方面都是有价值的。

彈性体的鉴定及測定

彈性体是主要組成部分，一般不需要作微量的鉴定。彈性体的測定只要近似值或估計值就可以了。有經驗的配方人員的意見，有助于分析的结果。

鉴定再生胶往往是比較困难的。据作者所知，目前还没有一种比較可靠的方法能够鉴定再生胶的組成。在試驗中可以結合經驗来判断試驗結果，但是試驗的結果总比猜測可靠些。对于分析者來說，自然应适当考虑一下分析結果，不能将結果說得过分肯定。

鉴 定

最完备的鉴定用的試驗法为 Burchfield 的方法。第一步在簡單試管中作热分解。采用两种溶液以指出热分解凝聚物的 pH 值及密度。用对-二甲胺苯醛作呈色試驗，而用試紙作点滴試驗。在

順利的条件下可用熾熱金屬棒烙印試片進行熱分解。用 Burchfield 試驗法，須有經驗並與已知樣品作對比（此法亦屬於 ASTM 法）。由於所公布的原始資料中彈性體種類日益增多，這些試驗的結果就變成很難解釋。

其他的試驗也供給了有用的資料。Parker 對橡膠在硝酸和硫酸的等量混合物中的反應時間及膨脹率提出報告。Parker 所作其他有意義的工作為聚硫橡膠的鑑定及聚異丁烯的估計，用亞硫酸鈉反應來鑑定聚硫橡膠和用石油醚抽提測定聚異丁烯。Stern 有對合成膠及含天然膠混合膠的詳細分析報告。

目前最適宜的橡膠分析方法為紅外線吸收法。Mann 在這方面已提出不少資料，所需特殊儀器較多，但可應用不同的分析方法，所以幾乎所有各種樣品均能採用。定性鑑定已經解決，定量工作尚有困難。

Dinsmore 及 Smith 曾寫過一篇紅外線應用的基本文獻。Barnes, Williams, Davis 及 Gieseke 根據同樣路線作了研究，發明了一種十分有價值的方法。他們用若干種溶劑及彈性體進行研究。Dinsmore 及 Smith 發現其中鄰-二氯苯 (*o*-dichlorobenzene) 一般為最有效的溶劑並且成功地用於硫化膠分析中。將試料與二氯化苯熱蒸餾所得的溶液澄清、蒸濃並于鹽板 (salt plates) 上蒸發。在岩鹽上用近似 2~16 微米光波照射，能發生吸收曲線。

取得未知硫化試樣溶液的重要步驟為氧化降解作用。例如作者曾將兩個從一塊試料上剪下的樣品，一個放于有回流冷凝管的瓶內，另一個放于燒杯內而蓋以玻璃，並且在同一加熱板上用鄰-二氯苯進行蒸餾。在同樣加熱時間內燒杯內的樣品已經溶解而在瓶中的樣品比較地尚未受影響。可以假定空氣中氧易為燒杯中樣品所吸收，而不易被冷凝管中的樣品吸收。

Harms 曾對於紅外線資料及技術做了有價值的貢獻。他的文獻系以“複雜有機物的鑑定”為題發表的，極易為人忽視。下列各種物體的樣品吸收曲線在他的文獻中都可找到。

酚醛树脂	Dynel
脲-甲醛树脂	天然橡胶
环氧树脂	丁苯胶
氟油 Fluorolube oil	丁基胶
尼龙 66	氯丁胶
Saran	硅橡胶
Mylar	硅油
Daeron	Hycar PA
Terylene	Wire enamels
Orlen 聚丙烯纖維, 奥綸	丁腈胶

Harms 和 Burchfield 一样, 也在試管中将样品热裂解, 而在操作时使凝集物凝集于試管的冷却部分。然后将部分凝集物移于氯化鈉片上, 而以另一氯化鈉片盖之。然后, 将夹层物于 2~16 micron 区域中測定紅外線吸收。

最近文献指出, 不溶解交联聚合物可以用溴化鉀造片技术进行紅外線分析。聚合物与溴化鉀的研磨須相当小心。这种方法可以用于硫化胶样品, 但尚不能将炭黑等干扰物体分开。

在制定橡胶样品紅外線吸收曲綫时所引起的炭黑干扰, 經使用大反射显微鏡后, 已經克服。

聚合物的热解物曾經用气体色层分离法作鉴定試驗。曾經报告說 8 种聚合物有显著曲綫图譜。这是有相当的应用价值的, 但是前途如何尚不可知。

紅外線法主要用于彈性体的分析, 但是也可以用于定量測定。Sands 及 Turner 曾对用于丙烯腈共聚物的丙烯腈作了分析报告。据称用 15 分钟时间所取得的数字, 和标准偏差为 1%。这需要仔細的計算和特殊的技术。大概他們操作法的主要特征为將試样压在两个云母片中間。

測定或估計

用直接法測定彈性体有困难时, 可用間接法測定。即使用直接法很容易, 間接法也是一个有效的方法。間接法或称之为估計法, 是估計胶料中其他材料的量而从百分比中减去之, 而以差額为

聚合物量。当然，这样的估计方法可能带来很多可能的错误，但是，在实际使用时，仅个别例子发生严重错误。ASTM 及英国标准法应该用作结果的参考，将结果之和于百分比中减去。

天然橡胶(NR)——天然胶的鉴定以铬酸法为最适合。ASTM 及英国标准法中均有此法。然而原始文献更为详细，可供参考。此法亦经缩小为微量法。其原理为在适当条件下用铬酸氧化天然胶使成为醋酸。所得醋酸量仅相当于理论量的四分之三（以异戊二烯计），这是试验的结果。向该项醋酸通入空气以排除碳酸气，然后蒸馏滴定之。

为了使此项操作更为顺利，可用回流凝集器将许多样品分别用铬酸进行煮解。然后将有煮解物质的瓶分别放于蒸馏器蒸出醋酸而进行滴定。为了使试验正确，应注意在移去冷凝器之前，瓶内煮解混合物应已充分冷却。如果没有充分冷却，就会损失相当数量的醋酸，引起测定中的误差。

在某些情形下，对是否有天然或合成聚异戊二烯存在可用此法作定性鉴定。

丁苯胶(SBR)——这一类型聚合物可以用硝酸煮解而成硝基苯甲酸 (nitrobenzoic acid)，然后还原而与偶氮化合物偶联成为染料而作定性鉴定。也可依 ASTM 法将硝酸煮解物进一步用过锰酸钾处理，其乙醚溶解酸用氢氧化铈滴定之。

除此以外，根据硝基苯甲酸生成的原理，试验法已有所改进。其法先将试样加以抽提，再于回流冷凝器中用浓硝酸煮解一昼夜，用铈将部分酸中和，并用乙醚将硝基苯甲酸抽出。乙醚液除去硝酸及硝酸盐后，用 0.1 N NaOH 振荡使硝基苯甲酸分离，并用分光光度计于 265, 274 及 285 millimicrons 下进行光吸收测定。从数字中可以计算出苯乙烯。选用三种波长是要借以检出干涉。

当然，此法完全依赖于未知样品中聚合物苯乙烯的含量。并且假定分析者有一个补充资料对最后结果的汇总有所帮助。

氯丁胶及其他含氯聚合物——假定可靠的鉴定工作已经做过，氯丁胶及含氯聚合物如聚氯乙烯可以自卤族元素的测定而加

以估計。据作者的經驗，把 Liebig 的石灰灼热法略加变化最为合用。Kimball 和 Tufts 对此法有一个很好的介紹。他們用氧化鈣及硝酸鈣的混合物，而作者及同事們发现专用碳酸鋁較之用氧化鈣——硝酸鈣混合物有很多优点。在硬玻璃管中 800°C 下加热和 Kimball 和 Tufts 方法一样，能将氮很好地轉化为氯化鈣。灼热后的混合料可熔于稀硝酸中，必要时可以滤过，再用 Volhard 滴定法用硝基苯包围氯化銀而滴定之，并可免去过滤的必要。

丙烯腈彈性体 (NBR)——此項聚合物可将 Kjeldahl 法加以变化，測定氮而估計。这里，分析者必須再考虑用差額將所得数据加以比較，以便决定所用丙烯腈共聚物的类型。当然，丙烯腈含量的多少，取决于制品的用途。

如果在清淨以后有充分時間煮解使全部氮轉化为氨，則可用銅作为触媒，采用 Kjeldahl 煮解法。触煤中含汞时煮解時間可以縮短，但缺点是在蒸餾氨之前須將汞沉淀为硫化汞。在煮解造成銨盐时，要注意加热不能过分。如果混合液体过濃，沸点太高，銨盐将发生損失。用电热法較之煤气加热法更佳，且加热控制更可靠。很多化学作者有一种印象，认为 Kjeldahl 法不适用于这种性质測定，这是因为 Kjeldahl 原来的方法大多仅适用于銨的緣故。合理采用此法或将細节略加改变，即使測定环氮亦屬可能。在作者經驗中曾証明 Kjeldahl 法特別适用。

丁基胶 (IIR)——丁基胶差額間接測定法之外另一办法 (为 Galloway 及 Wake 法)。作者等交替使用濃硝酸及輕石油醚作三次完全周期的处理。硝酸破坏存在的二烯烴基以降低聚合物的分子量而使其溶解于溶剂如石油醚中，得到輕石油醚溶液后，除去其硝酸而蒸发之。將殘余物在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下干燥而秤之。計算原始聚合物时将殘余物的重量乘以 1.03。

Kness 曾將 Galloway 及 Wake 的方法加以改进以測定輪胎胶料中意外摻入的小量丁基胶。無論天然胶或丁苯胶中摻入丁基胶时能招致脫层，所以其量虽小但很重要。用硝酸引发处理后，借助于叔-丁基氫过氧化物，使烯烴聚合物完成其最后溶解作用。然

后，可以依詳細規定的提純手續取得代表原始丁基胶的聚异丁烯而进行称量。

其他各种聚合物——大多数聚合物超出本文的范围，虽然希望以后能将他們列入。这些材料中在商业上有若干重要性者如下：聚硫胶、塑化聚氯乙烯、聚乙烯、氯磺酸聚乙烯、硅酸胶、及氟聚合物如 Teflon、Kel-F 及 Viton。还有其他聚合物如合成“天然胶”聚异戊二烯、聚丁二烯及含羧基橡胶。

硫 磺

形式

在硫化橡胶中，可能有这几种形式的硫磺：

- (1) 游离元素硫，即硫化后以元素方式留下的硫磺。
- (2) 硫化作用的硫，如和聚合物結合的硫磺。此项結合硫是指交联硫。
- (3) 促进剂硫——此种硫磺系指二硫代氨基甲酸盐，秋兰姆二硫化物，巯基苯并噻唑及亚磺酰胺类型的硫磺。
- (4) 促进剂反应生成物中的硫磺——这些硫磺大概为促进剂的锌盐，或者为盐基性锌盐，此物可假定由存在的促进剂和氧化锌反应而生成。

(5) 硫化物硫磺——硫化物硫磺，如硫化锌或硫化鉛 PbS 。它們不被有机溶剂所抽出（化学反应除外）。作者在多年前已注意到硫化物硫磺将因有机溶剂抽提而降低，但在文献中还很少注意到此种降低情况。

总硫量

Wolesensky 根据以前 Kahane 的工作发表一个有效而可靠的硫磺測定方法。橡胶經氧化后硫磺完全氧化成为硫酸，同时免去因激烈反应引起的飞溅的损失。这一文献值得細讀。其他同等重要的为 Mackey 的著作，Wolesensky 用硝酸及过氯酸使氧化完善。并使之成硫酸鋇沉淀以測定重量。Mackay 采用硝酸及过氯酸，并且采用发烟硝酸以增加其氧化作用，并进一步采用溴以加

强其作用。Wolesensky 及 Macky 着重于天然胶方面研究，其硫化情形与目前工业实际上应用的尚有若干差别。例如在 22 个胶料中 Mackey 所用的总硫量颇高——自 3.6%~34.2%。

虽然 Mackay 开始用联苯胺作为沉淀剂，但以后则改硫酸钡。

Kahane 在硫磺测定方面作了进一步的工作。他建议延长氧化时间。以前的操作法中，氧化过程是 7~8 分钟改进的操作法增加至 1/2 小时，并用无水碘酸增进其氧化作用。

分析天然胶的方法部分也可以用到合成胶分析方面。据作者的經驗，丁苯酸及丁腈胶完全可以用同样的方法使硫磺煮解氧化。丁基胶较难氧化，但采用发烟硝酸及延长煮解时间可得较为满意的测定。当样品中含有大量或是全部聚异丁烯时，应该注意安全操作。高分子量聚异丁烯，除非当蒸发达到过氯酸的有效浓度时，其抗酸的作用很强，随之将发生强裂的爆炸。Rehner 及 Holowchak 在测定丁基胶中的总硫磺及结合硫时所用的方法是在 Braun-Shell 器中燃烧，随后用氯化钡沉淀。此法可避免爆炸的发生。

Rehner 及 Holowchak 在测定时所用的温度是 800°C，最近并考虑在较高的温度下燃烧的问题。据称高温对含有硫化合物如硫酸钡及硫酸钙的样品有若干优点。

虽然高温燃烧有相当的优点，但是，还有其它方法也极有意义。Luke 介绍的一种方法，可以省去硫酸钡沉淀及有关的细节。在煮解成为硫酸后，加入硫酸使所有的硫磺还原为硫化氢，蒸馏于含氮氯化钙中而用碘法滴定之。此法可以保证操作迅速。Luke 所述的方法极难精确地进行。Bethge 的文献中有很多类似而已经改进的操作法资料，他曾尽力保证准确地控制硫化氢的滴定。

Kress 曾用紫外綫测定的方法。此法系一微量测定法。試品的氧化大体上与上述用硝酸及过氯酸法相同。将硫酸盐沉淀成为硫酸铅并在沉淀转化为氯化铅的络合物时用 270 mμ (millimicrons) 的紫外綫吸收法测定。此法颇有前途，然而必须保证微量样

品能代表被分析的大样。

作者和同事們曾在合众国橡胶公司中发展了一个颇为适合一般应用的总硫量法,即半微量及微量测定物法,其法如下:

天然橡胶及合成胶样品的氧化作用主要是在回流器下用硝酸进行。如果样品是碎粒,用普通浓硝酸直接处理可能发热太大时,可以加入溴。如果分析丁基胶样品可采用发烟硝酸。为了安全起见,在氧化混合物中加入少量的磷酸。在样品极难氧化的情形下,当热解硝酸生成过氯酸经蒸发至有效浓度时,使用磷酸可以减少严重爆炸的可能。换言之,为了安全可象冶金分析一样,把磷酸作为稀释剂。

硝酸煮解充分完毕后,利用过氯酸的作用进行蒸发以消除剩余有机物。将烧瓶取下,在冷凝器上装以简单的蒸发头(如图1)。

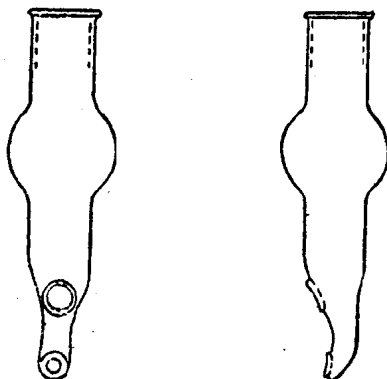


图 1

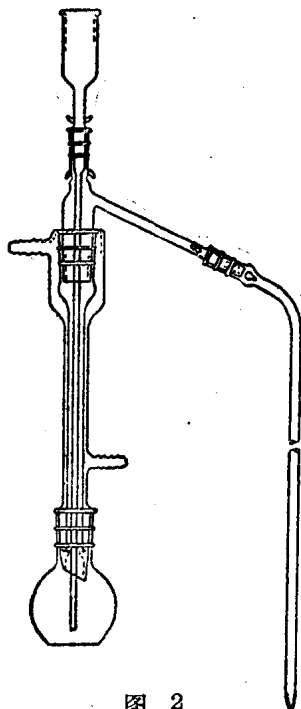
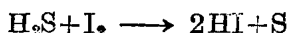


图 2

当有机物完全氧化时,就使硫磺生成硫化氢,并用碘法滴定以完成测定工作。在用氢碘酸还原之先,需将硝酸驱除净尽。除净的办法是用盐酸蒸发二次,与 Bethge 用氢溴酸法的步骤相同。硫化氢的还原及蒸馏所采用的器具如图2。硫化氢系蒸馏于含氮的醋酸铅中。并未采用镉,因为据报告硫化镉具有光敏性的缘故。

也不需采用氮和二氧化碳的载流气体，若干盐酸蒸馏而留于传导部件中。硫化氢即吸收于盛氮醋酸锌的烧杯中。在蒸馏末期，将加液管抽开以备搅拌之用。溶液的 pH 值须用醋酸降低至 2~3 之间。因为 Fales 和 Ware 曾指出硫化锌可以在 pH 2~3 的范围内定量地沉淀。显然，这个 pH 值一经生成就应当稳定在范围内。此项 pH 值已经够低，即硫化氢的氧化将依照：



定量地发生而副反应极小。将过量的标准碘液加入而用盐酸将 pH 降低以分解硫化锌。然后用标准硫代硫酸钠以滴定过量碘。此法的精确性可用硫酸钾作标准而证明之。

游离硫

游离硫这一名词被用来指：①在橡胶中未结合的元素硫；②丙酮抽出物中的硫磺。

丙酮抽出物中的硫磺有各种形式，所以试验结果仅能作为分析资料，尚要结合其他事实，加以说明。

游离硫名词的以上两种应用方法在 ASTM 中已行例示。通行的编号为 D 297-55 T。除丙酮中的硫磺测定外，另有一种快速方法：用亚硫酸钠直接与试品反应来测元素硫磺，而无庸先用丙酮抽提的方法。此法就是 Oldham、Baker 及 Craytor 法。

除去丙酮抽取及亚硫酸钠煮解方法以外，在一般应用中尚未发现其他方法。然而，比较现代的有意义的方法，即用极谱仪法测定游离硫的方法可以一提。

当然，Oldham、Baker 及 Craytor 的文献对于游离元素硫磺的测定极为重要，但仍需进一步讨论。此法优点如文献所述当无疑问，但仍有很多改进可能，并应注意若干应注意的地方。原则上，试品中的游离硫与亚硫酸钠反应成硫代硫酸钠而用碘法滴定。为了进行这个滴定工作，应该用甲醛与剩余的亚硫酸钠反应使其不起作用。在没有干扰之下，滴定并无困难。测定游离硫的其他细节应另行说明。开始的样品必须和丙酮抽出法一样小心制备，即试片均切成 1/2 mm 左右厚薄（约 0.02 吋）。在炼胶时，必须

在煮解前不久制成此种薄片。大結晶硫磺，如果不將其破成細粒子，就不能扩散，不能在适当時間內与亚硫酸鈉起反应。亚硫酸鈉与空气接触容易氧化，硫代硫酸鈉也易为空气中氧所侵襲，因此而使最后所得的游离硫数字造成偏低的錯誤。在实际上，如每一立升溶液加入 10 mg 氢醌 Hydroquinone 作为防陈氧化剂即可避免。采用此种保藏法如果溶液不加搖动或使用时不加激烈攪拌，可以保存一星期左右。亚硫酸鈉溶液可以較 Oldham、Baker 及 Craytor 或 ASTM 法所规定的数量大为减少。在某些特殊情形下，至少可以大大縮短煮解時間。例如：用 100 份天然胶白蠟片及 1 份硫磺的混合料可以証明 20 ml 亚硫酸鈉液在 15 分鐘內能将 1 克适当薄的胶料中的游离硫移去。在这种情况下，肥皂、白腊以及沉淀步骤可完全省去。若干肥皂系由亚硫酸鈉液与样品中脂肪酸反应而成，因此无需使用过量的肥皂，已足够起潤湿作用。除非因沸騰强烈外，可以不用白腊；并且如果使溶液接近沸騰或不时加以振蕩时即可避免沸騰。当然，是否需要沉淀視所用促进剂而定，并且大多数情况下（过滤系屬必要），纵使如醛胺类及胍类不需要除去的促进剂亦复如此。噻唑及其衍生物可用正丁醇加于亚硫酸鈉液中搖而去之。

硫化物硫磺

在目前的分析中，通常并不測定硫化物中的硫磺，但研究硫化理論时，需要进行分析。

橡胶中硫化化合物所含硫磺可以按图 2 的器具进行測定。将适当大小的試料放于瓶中，用 1:4 的濃盐酸及冰醋酸处理。經過短時間加温及浸漬后，將其煮沸而將硫化氢驅于放有金属氮醋酸鉍溶液的燒杯中。最后依測定总硫量所述的方法进行滴定。

如果加热及硫化氢蒸餾进行得完全准确，即不需采用載流气体。存在的氯化氢就供这个用途，此外似乎还有防止空气使硫化氢氧化的作用。因此必要时亦可用空气进行驅逐。

根据本人的經驗，上述操作法完善正确。另外可能采用的接受液体为次氯酸鈉。因为，其时硫磺氧化成为硫酸盐，就需要較大

数量的氢当量,这是为了使滴定更为灵敏。

結合硫磺

結合硫的測定为分析化学者研究橡胶时的主要目标。对于这个問題,文献极少。ASTM 方法沒有談到这个問題。所談到的最近似的問題为有机硫。此項“有机硫”系指用丙酮抽提或用 32 份丙酮及 68 份氯仿容积混合液总抽提而不能除去的硫磺。然而,測定真正結合硫或聚合物結合硫的方法應該算是正确的,虽然必須承认并无其他方法来核对这样所得的結果。測定方法如下:

1. 將試样照供丙酮抽出用的那样在胶炼机上軋成薄片(或用其他方法制取)。將它另一部分醋酸-盐酸混合酸在蒸汽加热板上处理,以作硫化物硫磺測定之用。酸不仅破坏硫化物及驅逐硫化氢,同时也分解一般含硫磺的促进剂反应生成物而使之更易于浸出。

2. 用丙酮或甲乙酮抽提。

3. 采用总硫量的方法測定抽出物中的硫磺。

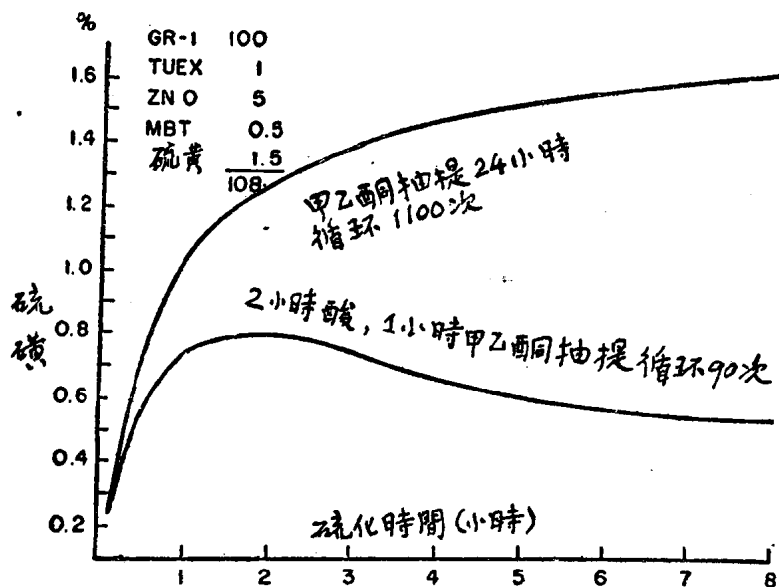


图 3

此种方法可用天然胶、丁苯胶类型合成胶及丁基胶。用于丁基胶的例子如图3。

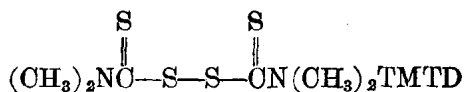
上面的曲线是根据 Rehner 及 Halowchak 所介绍的方法用甲乙酮作为抽出剂所测得之结合硫的结果。下面的曲线表示用上法测定的结果。可以看出两曲线之间有很大的距离。在下面的曲线中可看出在硫化两小时左右处有一个高峰。上面的一条曲线就没有这个高峰。

如果能寻出适当的抽提溶剂，可以用同样的方法对氯丁胶及丁腈胶进行测定。

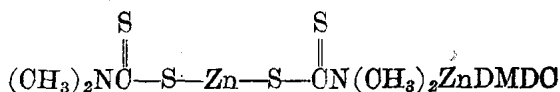
促 进 剂

促进剂一般有若干化学类型。重要的种类为醛胺缩合物，秋兰姆及二硫化氨基甲酸盐类、噻唑类、胍类、及亚磺酰胺类。醛胺缩合物一般并非纯粹化合物，因此不易检查。然而，促进剂分析文献中似乎表明醛胺促进剂已逐步变得不甚重要。其他种类的类型分子式如下：

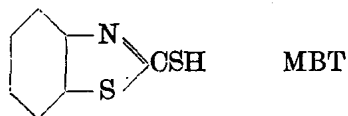
秋兰姆：



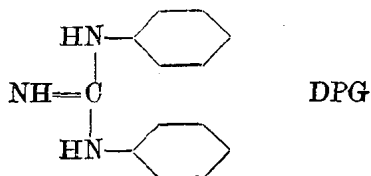
二硫代氨基甲酸盐：



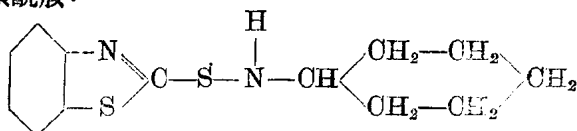
噻唑：



胍：



亚磺酰胺:



早期参考文献 2, 61, 62, 63, 64 发表过很多有关促进剂的文章。最近 Schaefer 报告用硫酸铜或醋酸铜试验较为详细。

当 Shimada 发表他的著作时,其他作者发现了若干对某些促进剂作定量测定的特殊方法。曾提到 2-巯用砷或银盐滴定苯骈噻唑的方法,银盐的定量测定法也同样被提出来。

在促进剂分析的早期发展过程中,曾经报道过其他少数定量工作。由于胍类具有硷性,可以在水溶液中用盐酸作容量分析法测定。苦味酸盐的沉淀及称量之前亦利用此种硷性特征帮助抽取。二硫代氨基甲酸盐是以铜盐进行反应来测定的,并且假定这个方法用比色法反测所含微量铜可作粗略的定量。

第二次世界大战后若干年间对于促进剂定量及定性研究工作有所增加。这是用了两种新技术,即紫外线和可见光分光光度测定法以及色层分离或吸收洗提分析法的结果。

紫外线吸收法是一种侦查及鉴定大量橡胶化合物特别灵敏的方法。此法对于促进剂的分析工作特别有效,但也可用于防老剂及其他多数可溶性有机化合物中。关于早期的研究工作,可参考 Jarrijon 的文献,但最好马上就看 Kress 的报告,这是一个优良的基本资料,其中研究七种典型促进剂。噻唑、秋兰姆及胍类均经列入,但锌盐却未提及。此后不久, Kress 及 Sterens Mess 的报告更为充分。其中酸或硷抽出物用溶剂处理以分离硫化剂供紫外线吸收法鉴定之用。此项工作用 2 克试样进行,总时间为四小时。此法亦可用来鉴定肟类(Oximes)、防焦剂如水杨酸及邻苯二甲酸酐。

要得到紫外线吸收的最好结果应该采用相当纯粹的试样进行鉴定及测定。在使用其他各种不同试验方法时,在大多数情况下,也以采用纯粹的试样比较好。这就需要用各种色层分析法来做精