

橡胶制品硫化论文集

全苏门捷列夫化学会雅罗斯拉夫分会 編

张 隐 西 译



中国工业出版社

橡胶制品硫化论文集

全苏門捷列夫化学会雅罗斯拉夫分会 編

张 隐 西 譯

中国工业出版社

本书蒐集有16篇关于橡胶硫化方面的論文，其中包括硫化和促进剂作用的机理，橡胶輻射硫化，用放射性同位素法和紅外光譜法对橡胶硫化的研究，促进剂、活化剂、炭黑和軟化剂对硫化的影响，羧基橡胶硫化的特性，以及汽車輪胎和套鞋硫化研究等。

本书可供橡胶工业工程技术人員閱讀，同时也可供化工院校橡胶专业师生参考。

ВСЕСОЮЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМЕНИ Д.И.
МЕНДЕЛЕЕВА ЯРОСЛАВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ВУЛКАНИЗАЦИЯ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ
Сборник докладов и статей
ЦЕНТРАЛЬНОЕ БЮРО ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМА-
ЦИИ ЯРОСЛАВСКОГО СОВНАРХОЗА 1960

* * *

橡胶制品硫化論文集

张 隐 西 译

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京修鵬閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第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 $5^{13/16}$ · 字数 138,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—2,100·定价(科五)0.85元

*

統一书号: 15165·3813(化工-361)

目 录

硫化和促进剂作用的机理·····	Б. А. 多加德金 (1)
橡胶的輻射硫化·····	А. С. 庫茲明斯基等 (13)
硫化結構及其对疲劳的影响·····	З. 塔拉索娃等 (24)
羧基橡胶的性质·····	Б. Н. 萊赫等 (43)
新型促进剂——三乙醇胺衍生物·····	В. Г. 爱普什泰因等 (55)
磺酰胺化合物的硫化活性·····	Б. 多加德金等 (68)
强化汽車外胎和內胎硫化过程可能性的研究 ·····	М. А. 波利亚克等 (85)
压成套鞋的无压硫化·····	А. А. 波津等 (99)
硫化过程中硫化胶結構不均一性的变化·····	Б. К. 卡尔明等 (108)
用放射性同位素法和紅外光譜法对橡胶硫化的研究 ·····	Г. А. 勃洛赫 (114)
用吸收紅外光譜法对橡胶与硫磺和氧气的相互作用的研究 ·····	Н. А. 克劳津等 (132)
金属氧化物作为硫化活化剂的作用·····	М. 費利特什泰因等 (139)
炭黑和軟化剂对硫化的影响·····	В. Г. 爱普什泰因等 (155)
按固化特性檢驗石棉摩擦材料技术性能的方法 ·····	И. Т. 塔拉年科 (164)
CKMC-30橡胶硫化的特点·····	Л. Е. 維尼茨基 (171)
关于羧基橡胶硫化特性問題·····	В. Г. 爱普什泰因等 (179)

硫化和促进剂作用的机理

Б. А. 多加德金

硫化过程的实质是在橡胶分子鏈間形成化学交联鍵。交联鍵的存在决定了硫化胶与生胶的本质区别：不溶解、具有一定平衡弹性模数值、不破坏化学鍵就不能轉变为流动状态等等。交联鍵的形成可以是各种物理作用（如光和热能、活性輻射、剪切应力等的作用）或化学反应的结果。但是，橡胶与硫磺（主要硫化剂）的反应仍然是最常用的交联方法。本文将阐述硫磺硫化的机理，主要介绍近年来作者在莫斯科精细化工学院和輪胎工业科学研究院的研究结果，参加工作的有 В. В. 謝留柯夫（Селюков）、И. А. 图托尔斯基（Туторский）、М. С. 費利特什泰因（Фельдштейн）、З. Н. 塔拉索娃（Тарасова）、И. 別尼斯克（Бениск）及 О. Н. 別利亚茨卡娅（Беляцкая）等。

在工业硫化条件下，化学交联鍵的形成是在生胶、硫磺、促进剂、活化剂及待硫化胶料的其它組份間同时进行的一系列化学反应的结果。如果说过去把促进剂仅看作是硫磺与生胶反应的催化剂；則現在已十分明确，硫化时促进剂不仅与硫磺作用，而且与生胶相互作用；在许多情况下，促进剂与生胶的反应在形成空間硫化結構过程中起着十分重要的作用。

上述观点可用促进剂 M（硫醇基苯并噻唑）的硫化动力学数据証明。研究时使用了輻射测定法（Радиометрический метод），在胶料中加入 噻唑环含放射性硫原子 S^{35} 的硫醇基苯并噻唑。从图 1 可看到，在硫磺加成的同时（曲綫 2），发生促进剂 M 与生胶的加成（曲綫 1）。只要在胶料中存在游离硫，促进剂 M 就繼續加成；硫磺的消失使促进剂 M 与生胶的反应实际停止。如果把硫

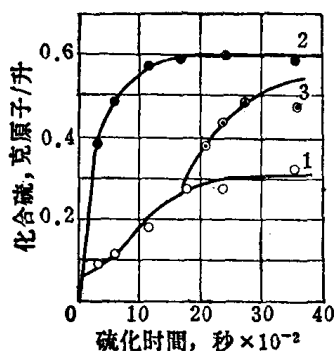


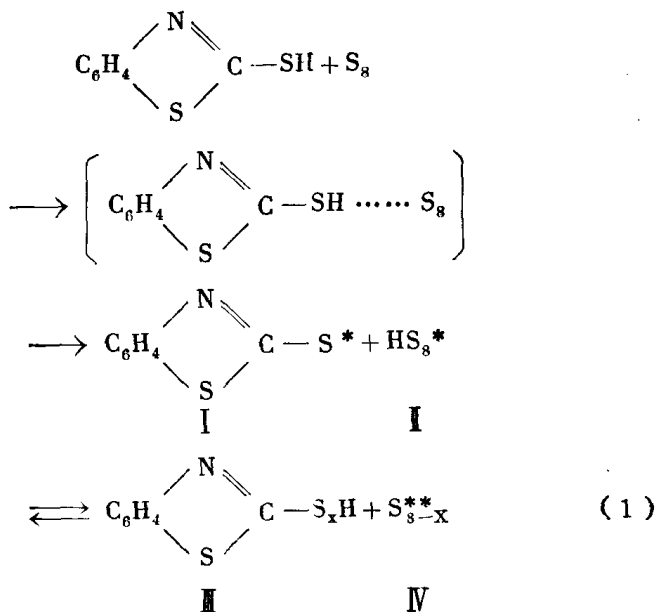
图 1 天然橡胶于 143°C 硫化时促进剂 M (1) 和硫磺 (2) 的加成动力学。分枝曲线 (3) 相当于硫化胶料经溶胀加入补充量硫磺后, 促进剂 M 的加成动力学

化胶料置于含硫磺的溶剂中溶胀而加入新的元素硫, 则反应重新开始[图1分支曲线(3)相当于重新加入元素硫后的过程, 分枝曲线(1)相当于游离硫磺消失后加热胶料的过程]。

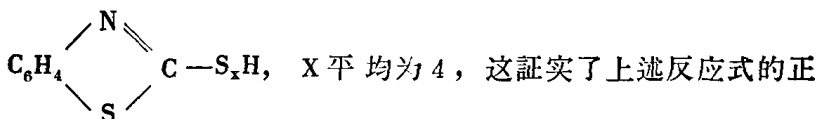
因此, 生胶、硫磺和促进剂间的反应是共轭的: 促进剂 M 能急剧提高硫磺与生胶的加成速度; 另一方面, 硫磺引起促进剂 M 与生胶的加成。

我们研究了硫磺与硫醇基苯并噻唑在溶液中、熔体中及胶料中的相互作用, 认为反应

的主要方向如下列反应式所示。



在反应体系中曾分离出中间化合物——多硫化氢基苯并噻唑



确。中间化合物的光谱在 330 毫微米波段有最大值，表现了链状多硫化物的特性(图2)。

与上述反应同时，还发生其它反应，主要是生成硫化氢及其与生胶的加成。但这一反应需要大量活化能 (33500 卡/克分子)，因此不可能看作是对硫化有决定影响的过程。

在此例中，结聚过程，即形成交联键的过程，是由自由基 I、II 和 IV 实现的。

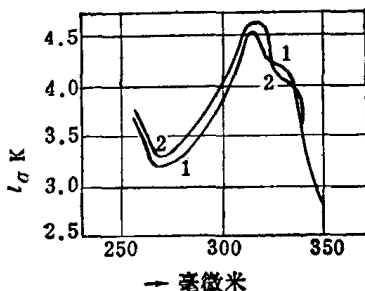
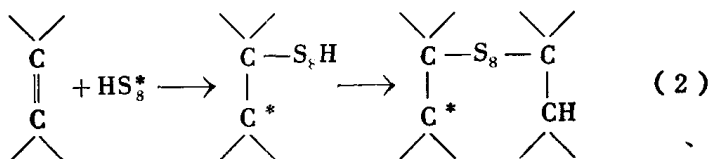


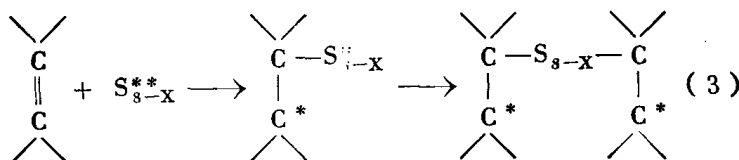
图 2 硫磺与促进剂 M 反应产物的吸收光谱

1—在胶料中；2—在熔体中

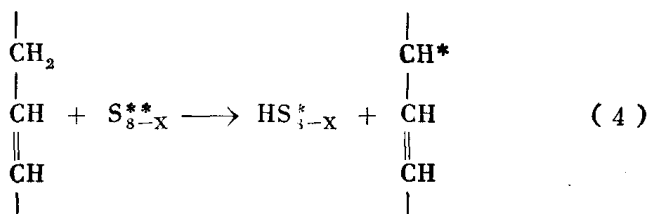
多硫氢自由基 (I) 与生胶的反应按奈洛尔 (Нейлор) 研究的硫化氢作用机理进行。反应主要如下式：



多硫化物的两个自由基可能直接与橡胶分子链中的双键或 α -次甲基相互作用。在前一种情况下橡胶分子的交联按下式进行：



在后一种情况下，可能按下式生成多硫化物的自由基和聚合自由基：



聚合自由基的相互作用以及与生胶分子或硫磺的作用，导致生成—C—C—和—C—S_x—C—交联键。

由硫化胶与元素硫的同位素交换研究发现，硫化初期橡胶分子的“交联”是通过多硫化物基实现的。这时单位化合硫的交换程度较高，然后随硫化的进行不断降低。因为在低分子化合物中已经证明，硫化物的含硫量愈大，它与元素硫的交换能力也愈大；十分明显，硫化初期生成的多硫化物的平均硫原子数比后期生成硫化物的硫原子数大。这一降低主要与多硫化物的重排有关，将在以后论述正硫化点和硫化回复现象(Реверсия Вулканизации)时进一步阐明。

用促进剂DM(二硫化二苯并噻唑)和磺酰胺BT(N-二乙基苯并噻唑-2-磺酰胺)硫化生胶时可特别明显地看到促进剂自由基(主要是苯并噻唑硫基I)与生胶的相互作用(反应式1)。这些促进剂能独自硫化生胶，而不析出元素硫。在用促进剂DM硫化时，随着促进剂的逐渐消耗，它与生胶结合，并在硫化胶料中生成促进剂M(图3)。

分析比较得到的实验材料，我们认为促进剂DM热分解或促进剂M与硫磺作用(反应式1)生成的苯并噻唑基的进一步反应具有下列历程。生成的自由基可能以两种方式与生胶分子反应。第一，自由基与生胶分子的α-次甲基反应，夺取一个活泼的氢原子(由于共轭效应，α-次甲基的氢原子与碳原子的键能减弱了19千卡/千克·克分子)。这时苯并噻唑基转变为硫醇基苯并噻

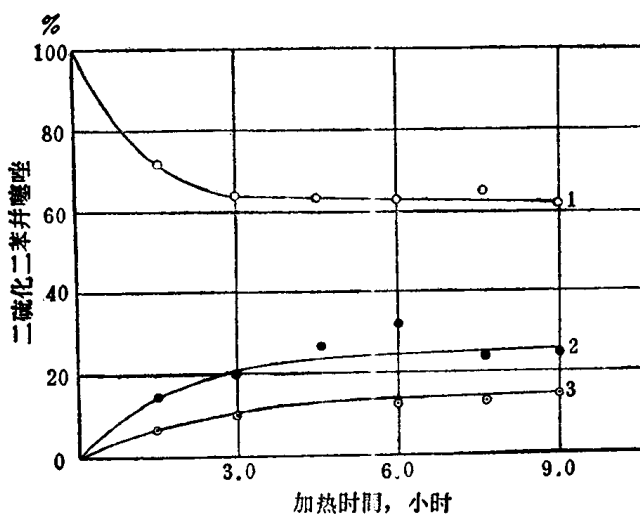
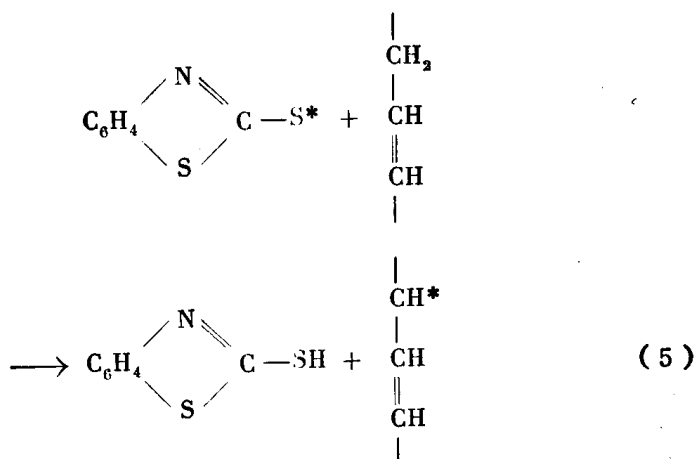
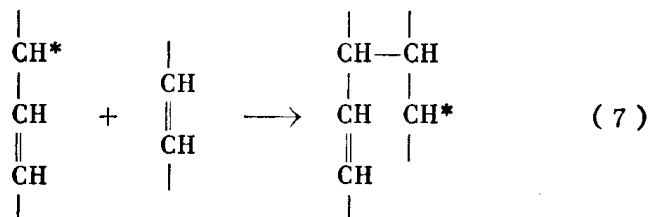
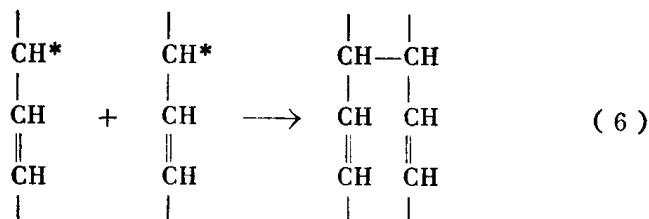


图 3 生胶与二硫化二苯并噻唑混合物加热时二硫化二苯并噻唑(1)、硫醇基苯并噻唑(2)及化合二硫化二苯并噻唑(3)含量的变化

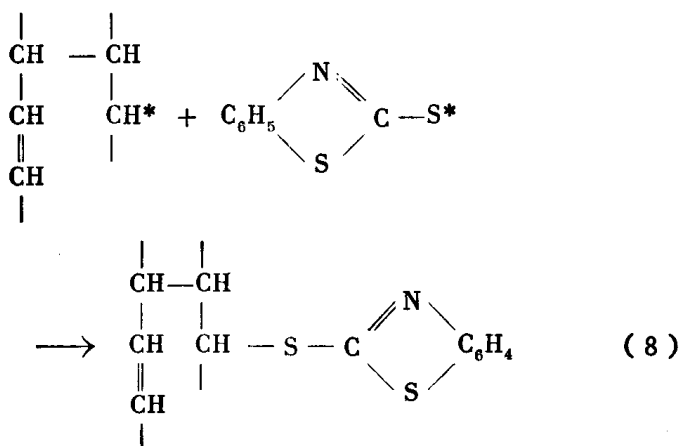
噻分子，并生成新的聚合自由基：



聚合自由基再相互化合(6)或与橡胶其它分子的双键化合(7)，从而引起结聚。

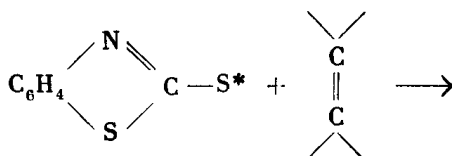


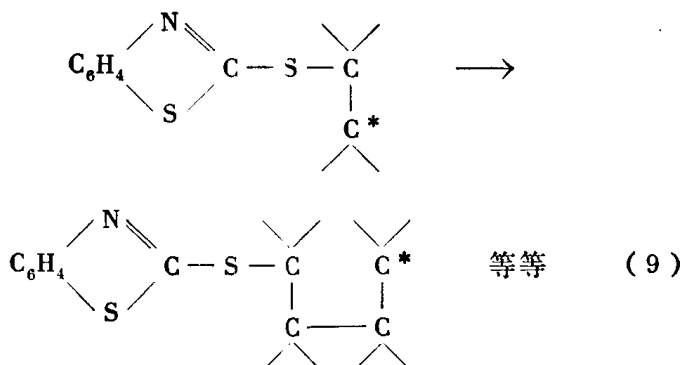
过程的终止可能按任一已知的链终止机理进行，主要是聚合自由基与苯并噻唑基的相互作用：



或是从橡胶分子的 α -次甲基夺取一个氢原子。

第二，苯并噻唑基与橡胶分子的双键作用，总的也能导致橡胶分子的交联，其反应式如下：





反应(5)的进行可由直接生成硫醇基苯并噻唑(图3, 曲线2)证实。在橡胶中化合硫和氮的积累(图3曲线3)证实了反应(8)或(9)的可能性。至于橡胶分子中的化合硫和氮是以苯并噻唑基的形式存在, 这可由所得硫化胶与放射性二硫化苯并噻唑的同位素交换实验证明(图4)。

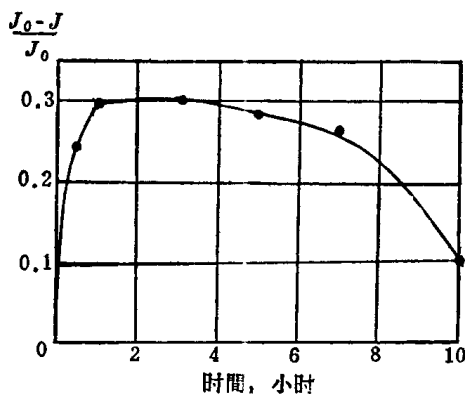


图4 硫化胶与二硫化苯并噻唑的交换动力学

在温度130°C和严格隔绝氧气的条件下进行的应力松弛试验表明, 在所得硫化胶空间结构中有一C—C—键存在(见反应6、7和9)。图5列有生胶与二硫化苯并噻唑及生胶与硫磺共热制成硫化胶的应力松弛动力学。过去我们曾证明, 用硫磺制的硫化胶中含有多硫键—C—S_x—C—, 其热稳定性较—C—C—键

低。所以硫磺硫化胶的松弛（由于交联键的热分解）速度较大，达到的表观平衡应力值（Условно-Равновесное значение напряжения）也较低。在 130°C 下，一级反应方程式计算的二硫化二苯并噻唑硫化胶的应力松弛动力学常数 $K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ 分钟}^{-1}$ ，这说明硫化胶中确实有牢固的交联键存在。

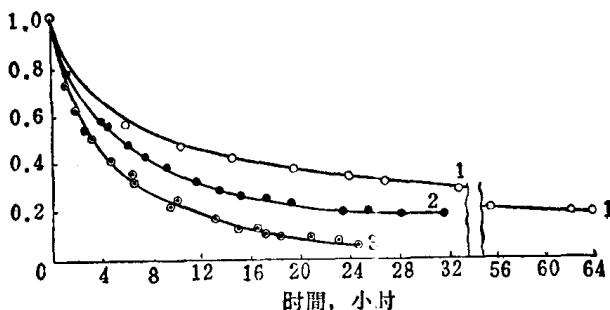


图 5 用二硫化二苯并噻唑及不同配合比的二硫化二苯并噻唑与硫磺作硫化剂的硫化胶应力松弛动力学
1—5% 促进剂 DM；2—2% 促进剂 DM+1% 硫磺；3—2% 促进剂 DM+2% 硫磺

用磺酰胺促进剂，如 N-二乙基苯并噻唑-2-磺酰胺（磺酰胺 6T）硫化时，也发生类似的过程（图 6）。在硫化时磺酰胺 6T 大概按下式分解：

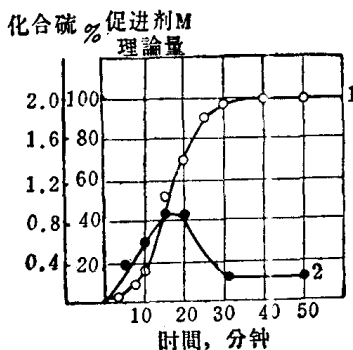
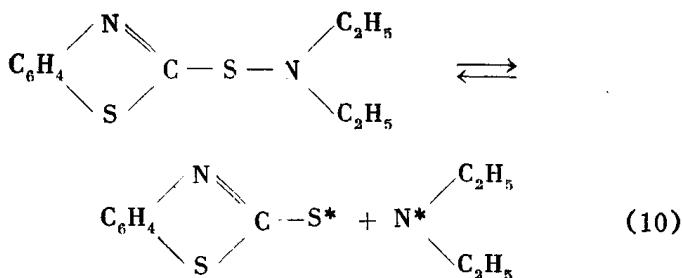


图 6 用磺酰胺 6T 硫化 CKC-30 胶料时硫的加成 (1) 及生成二硫醇基苯并噻唑 (2) 的动力学



与上述反应式相符合，发现了硫化胶料中硫醇基苯并噻唑和二乙胺的积累，这是与橡胶分子 α -次甲基作用的结果。

硫醇基苯并噻唑含量曲线有最高点，这表明该化合物进一步参加了与硫磺的反应，如前述(1)式所示。

上述历程不能包括橡胶、硫磺及促进剂间相互作用的所有可能性^①。但我们认为，在所有情况下，硫化过程的主要方向是通过热分解或氧化还原反应而生成促进剂的基、多硫基和多硫氢基，以及橡胶的聚合自由基。这些自由基的相互作用导致硫化胶空间结构的形成，并含有一C—C—、—C—S—C—、—C—S—S—C—及—C—S_x—C—等类型交联键。由于这些键具有不同的离解能，十分明显，这些键的相对含量及分布特征决定着硫化胶的许多物理化学性质，如：热稳定性、工作能力、耐磨性及其它性能。当然，由于硫化时的复杂化学反应，在分子链中形成各种官能团而引起的分子间作用力的改变，也具有重大的影响。

下面我们论述硫化的活化剂——氧化锌和硬脂酸的作用。

关于活化剂作用的最流行的观点是把它看作类似于催化反

① 使用二硫化二苯并噻唑时的硫化机理详述于《ДАН》，92, 61, 1953及《Коллоидный журнал》，17, 221, 1955。使用促进剂M时的硫化机理载于Б.А. Догадкин和И.А. Тургорский《ДАН》，108, 259, 1956一文中。使用磺酰胺时的硫化反应可参阅Б.А. Догадкин, М.С. Фельдштейн和Д.И. Певзнер,《橡胶的硫化》文集, М., 1953以及О.Н. Беляцкая的论文, МИТХТ, Москва, 1955。关于秋兰姆的硫化机理参阅В. Шееле, О. Лоренц及В. Думмер,《Kautschuk und Gummi》，8, 29, 1955。

应中的助催化剂。我們和一些外国学者近年来的研究工作表明，在使用二苯胍、促进剂M及磺酰胺等促进剂时，金属氧化物实际不加速硫磺与橡胶的加成，但对硫化胶中化学交联键的生成动力学及数量有重要的影响。如图7曲线所示，活化剂急剧增加（化合硫含量相同时）按平衡定伸强力和最大膨胀值测得的交联键数。氧化锌作为硫化活化剂的交联作用是由于它参加了硫化时的一系列化学反应。如硬脂酸锌盐和苯并噻唑硫醇锌盐与反应(1)

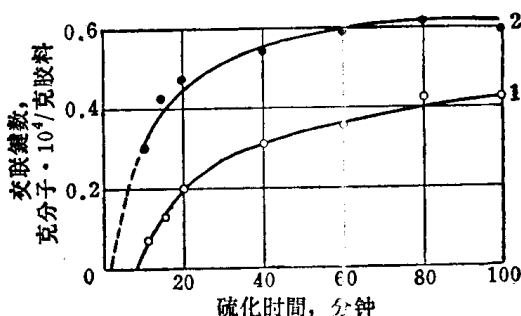
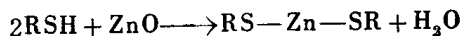


图7 用促进剂M硫化丁钠橡胶时交联键的生成动力学

1—不含氧化锌和硬脂酸的胶料；2—含5% ZnO 和2% 硬脂酸的胶料

生成的多硫氢自由基相互作用，生成硫化锌和硫的两个自由基，后者使橡胶分子链进行结聚。其次，由于硫磺与 α -次甲基相互作用或 $\cdot\text{SH}$ 和 $\cdot\text{S}_n\text{H}$ 自由基与双键的加成，在橡胶分子中生成硫氢基团，氧化锌与这些基团相互作用导致生成盐类化合物。在这些化合物中，通过锌原子使两个橡胶分子交联。

我們研究了含ZnO和不含ZnO胶料硫化时硫化氢基团含量的变化。由图8可见，硫化初期，生成的硫化氢基团数减少，而且在含氧化锌的胶料中变化较为剧烈。这证明在硫化过程中硫化氢基团氧化而形成交联键，ZnO大概是按阿尔姆斯特隆克（Армстронг）提出的机理参加这一过程：



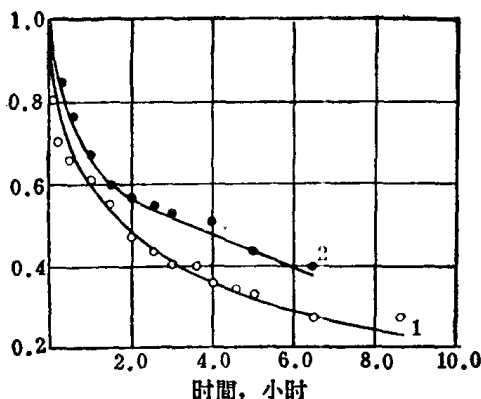


图 9 丁钠橡胶硫化胶于126°C下的应力松弛
1—不含 ZnO 的胶料；2—含 ZnO 的胶料

硫化过程中硫结构的裂解和重排是正硫化和硫化回复现象的原因之一。在许多著作中，我们曾发展了下列概念：在含少量交联剂的胶料中，正硫化现象是由于硫化剂、氧气及高温作用而同时发生的结聚（交联）和裂解过程迭加的结果。

随硫化过程的进行，可看到硫结构中硫原子含量的不断降低。而交联键数变化（在硫化天然橡胶时）的动力学曲线则具有最高点。由此可得到重要结论，硫结构热裂解引起硫化胶物理化学性质变化的最终结果，决定于多硫键裂解生成自由基稳定化的次级过程的特性。当形成的自由基通过生成分子内环状结构或生成不加入于空间网的官能团（如与氧或胶料中的其它低分子组份反应）稳定化时，则导致硫化回复现象，首先表现为定伸强力的降低。如果自由基的稳定化是通过形成新的交联键实现，则不可能发生定伸强力的降低；强度动力学曲线的最高点或者不出现，或者在交联键浓度超过妨碍橡胶分子链定向的临界浓度时才出现^①。在后一情况下，正硫化现象机理的决定因素，与我们已研究过的^②含大量硫化剂胶料的正硫化相同。

① 关于正硫化现象中硫化结构热裂解和重排的影响，可参阅Б.А.Догадкин和З.Н.Тарасова，《Коллоидный журнал》，15，358，1953。

② 参阅Б.А.Догадкин和Б.К.Кармин，《Коллоидный журнал》，9，348，1947。

橡 胶 的 辐 射 硫 化

A. C. 庫茲明斯基 Г. С. 尼基金

現代机械制造工业对橡胶工业提出了許多新的十分复杂的任务。迫切需要解决能在 350—400 °C 保持工作能力、耐浓过氧化氢及酸的、耐高能辐射作用及耐其它一系列腐蚀作用的橡胶。为解决这些問題，橡胶工作者愈来愈注意塑料及其与橡胶的併用。

橡胶和塑料的界綫逐漸消失。很难說像 Kel-F、基帕隆(гипалон)、烏尔卡兰(вулкан)等聚合物应属于塑料或橡胶。新型聚合物的加工也需要新的工艺方法。例如，普通的硫化方法就不适用于上述聚合物。

利用电离辐射进行橡胶的硫化，开辟了一种新的可能性。辐射硫化可用于橡胶、塑料及其它高分子材料。甚至像硅有机聚合物、聚苯乙烯、聚乙烯等稳定的聚合物也可进行辐射硫化。

辐射硫化可以制得具有新的物理化学性能的材料，这种硫化方法不需要采用高温和高压，也不需要往体系中加入一些往往对聚合物在加工和使用中的性能有不良的影响的其他化合物。

在文献中詳細闡明了电离辐射对塑料（特別是聚乙烯）的作用，如恰尔利茲比(Чарльзби)、沙皮罗(Шапиро)、哈伊曼(Хайман)、德饒克松(Джексон)、卡尔波夫(Карпов)等人的工作。但是有关辐射对橡胶影响的报导就較少，而闡述胶料中配合剂在橡胶受辐射时的作用就更少了。

本工作的目的是研究橡胶的辐射硫化，闡明这一过程的特点，并了解聚合物受电离辐射作用时的辐射化学变化机理創立总的理論概念。本文为研究的第一部分，帶有預报的性质。