

橡膠譯叢

第五輯

上海橡膠工業制品研究所主編
上海市科學技術編譯館

33

/5

/5

橡 胶 译 丛

第 五 輯

上海橡胶工业制品研究所主編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印張 7 3/8 字數 224,000

1963年10月第1版 1965年2月第2次印刷

印數 1,301—2,300

編 号 : 6007·147

定 价 : 0.90 元

勘 誤 表

頁 數	誤	正
40	硫化活性剂氧化鋅的作用 是能在氧化第一阶段形成 硫代。	硫化活性剂氧化鋅的作用 在于使在硫化第一阶段形 成的硫赶物氧化。

期限表

請于下列日期前將書還回

[illegible]

目 录

1. 有規立构丁二烯橡胶	1
2. 空軍用的耐高溫橡胶	4
3. 耐热橡胶(續)	8
4. 軟质丁腈橡胶的性能及其应用	13
5. 氯化丁基橡胶的配合、工艺及其应用于无內胎輪胎的內衬层	18
6. 聚异戊二烯橡胶的配方和工艺	27
7. 高溫硫化对彈性体的影响	32
8. 含鋅化合物对橡胶硫化作用的影响	40
9. 丁腈橡胶的氧化	44
10. 天然胶料中对苯二胺类防老剂的效果	47
11. 炭黑結構在橡胶补强中的作用——降低結構的效应	57
12. 橡胶工业用有机顏料	72
13. N, N'-两个取代基对苯二胺的滴定測定法	74
14. 生胶和橡皮中硫与卤素总含量的改良快速測定法	78
15. 防老剂的呈色試驗	80
16. 噻唑类橡胶促进剂的电流滴定	84
17. 关于橡皮耐臭氧龟裂性能的測試方法	87
18. 影响橡胶耐臭氧性能的几种因素及其測試方法	89
19. 两次浸漬对粘液絲帘布的性能及其与胶料密着力的影响	99
20. 硫化对橡胶-織物制品各部件密着力的影响	103
21. 帘布胶組分对橡胶-帘布体系密着力的影响	105
22. 帶聚酰胺纖維編織层的压力軟管	109
23. 橡胶注压工艺	111
24. 国外技术动态	114

1. 有規立构丁二烯橡胶

Г. П. Белов

近年来在不饱和碳氢化合物的有規立构聚合方面已获得了很大的成就。应用丁二烯单体可以制成性能胜过天然橡胶的优质橡胶及其他类型的合成橡胶。

美国已建成若干生产有規立构丁二烯及异戊二烯橡胶的企业。截止 1961 年底美国每年已能生产 19.8 万吨上述两种橡胶, 估計到 1965 年将生产 75.2 万吨。其他如西德, 加拿大, 英国等国家亦将生产丁二烯橡胶。

在不同条件下, 用不同催化剂可使丁二烯聚合, 并能制得不同结构的橡胶。因此, 在同一装置内能制备順式、反式、或含有不同比例的順反式结构的聚合物。

順式-1,4 聚丁二烯

“菲利浦”和美国的其他几家公司, 用烷基鋁(如三丁基鋁及四碘化鈦)制备催化剂, 或用一种鈷与烷基卤化鋁的化合物 (CoCl_2) 合成順式-1,4 鏈节含量 > 95% 的順式-1,4 聚丁二烯。

用碘化催化剂聚合丁二烯时速度很快, 所制得的聚丁二烯商品牌号为順式-4。它的門尼粘度为 40~50 (ML-4 在 100°C 时), 特性粘度为 2.6, 基本上不含凝胶体。順式-1,4 鏈节含量約达 95%, 反式鏈节含量約为 1.5%, 1,2-鏈节含量約为 3.5%。它的特征是分子量分布較狭。

加工順式-聚丁二烯橡胶有很多困难, 因为温度在 45°C 以下时, 它的內聚强度会急剧下降。这对分子量較高的順式-聚丁二烯来说更为显著。

但是, 如果将順式-聚丁二烯和天然橡胶并用 (比例 1:1), 便可避免这些困难。这种混合物在普通工厂设备上即可进行加工, 毋須应用任何特殊的工艺方法。

丁二烯橡胶、天然橡胶及丁苯橡胶 1500 与順式-4 天然橡胶混合組成胶料 (50:50) 的硫化胶物理机械性能如表 1 所示。

順式-1,4 聚丁二烯的硫化胶經 100°C 24 小时老化后, 它的彈性仍胜过天然-丁苯 (1:1) 混炼胶、天

然橡胶及丁苯 1500 橡胶的硫化胶 (前者 82%, 后者 77%、73% 及 67%)。

表 1 各类橡胶的物理机械性能

指 标	順式-4	順式-4同天然橡胶 (50:50)	天然橡胶	丁苯 1500
300% 定伸强力 公斤/厘米 ²	81	25	150.5	110
抗張强度, 公斤/厘米 ²				
20°C 时	195	240	273	245
93.3°C 时	110	150	210	108
相对伸长率, %	540	565	490	540
生热, °C	24	24	22	33
彈性, %	74	72	72	59

順式-1,4 聚丁二烯的摩擦系数与天然橡胶相似。在內摩擦及保持彈性数值較小的条件下, 在天然橡胶中加入順式-1,4 聚丁二烯会使动力模数增高。在天然橡胶及順式-1,4 聚丁二烯混合胶料中, 如果順式-1,4 聚丁二烯含量为 50%, 則其硫化胶的耐磨性将有所提高。若在順式-1,4 聚丁二烯中加入丁苯橡胶的混合物, 則硫化胶的耐磨性会不断提高。

用順式-1,4 聚丁二烯或它与天然橡胶 (1:1) 的混合物作胎面胶的輪胎进行里程試驗。結果証实丁二烯橡胶具有优良的耐磨性能。含有順式-1,4 聚丁二烯橡胶的輪胎, 除了具有高耐磨性能外, 还具有許多其他良好的使用性能。初步資料表明: 在冰雪上行驶时, 用順式-1,4 作胎面胶的輕便汽車輪胎与地面的抓着性能胜过普通丁苯橡胶輪胎。

最近出現了一系列論文及专利, 敘述了用可溶性催化剂制备順式-丁二烯橡胶以及这种橡胶的性能。

用鈷催化剂制备的两种丁二烯橡胶試样的性能如表 2 所示; 而表 3 列举了这些样品的分級特性。

試样 ПБ-M1 的特征是具有比較規則及均勻的结构。分級試样的組分与未分級試样的組分基本上相同, 但是与順式-1,4 不同。試样 ПБ-P 的特征

表2 用鈷催化劑製備的1,4-順式
聚丁二烯的性能

指 標	ΠБ-M1*	ΠБ-P*
特性粘度 $\eta = 1.53 \times 10^{-4} \text{M}^{0.8}$	2.39	2.75
平均分子量	180,000	215,000
Mw/Mn	2.5	2.5
鏈節含量, %		
1,4-順式	97.5	95.2
1,4-反式	1.3	1.7
1,2-反式	1.2	3.1
1,4-反式與1,2-乙烯基鏈節的 比例	1	0.6
門尼粘度 ML-4, 在 104°C 時	45	45

* 在實驗室內製備的 ΠБ-M1 試樣; ΠБ-P 是在試驗裝置上製備的。

表3 兩種聚丁二烯試樣的分級性能

級份	級份重量, %	粘度, 100 克/厘米 ³	1,4-順式鏈節含量, %	1,4-反式與1,2-乙烯基鏈節的比例
ΠБ-M1				
1	1.0	0.2	96	1.2
2	2.1	0.2~0.3	96.3	1.5
3	1.8	0.3~0.4	97	0.9
4	2.9	0.48	—	—
5	2.4	0.62	97.5	1.0
6	3.0	0.75	—	—
7	4.3	0.82	97.7	0.8
8	8.1	1.05	97.7	1.0
9	7.4	1.30	97.8	1.0
10	3	1.65	98	1.0
11	6.4	1.75	98	1.0
12~20	54.3	1.7~5.1	97~96	1.0~1.2
ΠБ-P				
1	0.9	0.2	0	2
2	1.5	0.2	80	2.3
3	0.5	0.3	91.8	1.5
4	1.0	0.3~0.4	93.1	1.1
5	1.0	0.4	93.4	0.9
6	0.6	0.4~0.5	92.8	0.8
7	0.7	0.5	92.0	0.8
8	0.7	0.6	93.4	0.7
9~26	93.1	0.6~4.7	94.5~95.7	0.7~0.5

是:在頭幾個級份內,諸結構的含量均有增加。

順式結構含量高的聚丁二烯是在不同的鈷、鎳鹵化物、氯化鈹及氯化鉍存在的情況下製備的。用

鈷催化劑合成的順式-1,4 聚丁二烯 (阿美利波 CB) 製成的汽車輪胎里程試驗結果,已有詳細報道。

阿美利波 CB 是最硬的橡膠。它不象大多數橡膠那樣具有耐寒及抗氧化裂解的能力。在加工這種聚合物時,可以摻入幾種化合物的合成混合物作為特殊添加劑。將含有添加劑的阿美利波用作普通的胎面膠時,無需加入軟化劑。只有在必要時才採用烷烴或環烷族油。當加入少量(3~7 重量份)軟化劑時,不會影響阿美利波混煉膠料的粘性、壓出性能及表面性質。如果在含有槽法炭黑(60 重量份)的阿美利波橡膠中加入 5 重量份油,滯後損失便會發生變化,而且這種化學性質的油類對 ΔT (升溫超過 100°C) 值的影響各不相同。

各種化學性質油類對 ΔT 值的影響如下:

	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
烷烴族油	12.75
環烷族油	14.5
芳香族油	17.25
芳香族含量較高的油	17.8
鄰苯二甲酸二辛酯	19.5

因為含有添加劑的阿美利波具有酸性反應,所以通常不必再加脂肪酸來促進硫化,但必須加入氧化鋅(3~5 重量份)。

當阿美利波橡膠硫化時,採用下列鹼性化合物作為促進劑: N-環己基苯駢噻唑基-2-磺酰胺; N-噁嗪基苯駢噻唑硫醇及 N,N-二異丙基苯駢噻唑基-2-磺酰胺。硫化這種橡膠時,硫黃劑量可稍低(1.25~2.0 重量份),但是對於阿美利波及天然橡膠的混煉膠料,則應用一般劑量硫黃。阿美利波橡膠的最有效防老劑是: N-異丙基-N-苯基對苯二胺; 聚合 1,2 二氫化 2,2,4, 三甲基喹啉; 6-乙氧基 1,2 二氫化, 2,2,4 三甲基喹啉; 二苯基-對苯二胺及烴基芳基磷化物的混合物等。

阿美利波橡膠用 60 重量份活性爐法炭黑作補強填充劑,阿美利波與天然或丁苯橡膠組成的混煉膠中炭黑用量較少。無機填充劑在阿美利波橡膠中的作用與在丁苯橡膠中的作用相同。

含順式鏈節 98% 的順式-丁二烯橡膠阿美利波 CB 可以單獨地用來製造輪胎胎面膠,也可以與天然膠或丁苯膠并用。大多數的里程試驗證明,用阿美利波 CB 製成的胎面膠比用天然橡膠或天然-丁苯橡膠混合物製成的胎面膠更耐撕裂。同時,在負荷增加及路面變壞的情況下,阿美利波 CB 胎面膠的相對耐磨性高於其他橡膠。在行駛時產生噪聲性能

方面,阿美利波 CB 胎面胶介于丁基橡胶与天然-丁苯橡胶混合物的胎面胶之間。

反式聚丁二烯

“菲利浦石油公司”生产一种反式-聚丁二烯,商品名称为菲尔普林 X-10,含反式结构約 90%。这是一种热塑性聚合物。它易于捏炼、压出,加热至 80~138°C 时成型。反式-聚丁二烯用一般的硫化剂硫化。它的物理机械性能与巴拉塔树胶、古塔波胶及某些天然的反式-聚异戊二烯相似(表 4)。

表 4 几种牌号的反式-聚丁二烯与巴拉塔树胶的物理机械性能

指 标	反式-聚丁二烯				巴拉塔树胶
含量, %					
反式-鏈节	93	87	81	88	—
順式-鏈节	5	10	16	10	—
1,2-鏈节	2	3	3	2	—
凝胶含量, %	0	0	0	0	微量
密度, 克/厘米 ³	0.963	0.953	0.927	0.950	0.944
特性粘度	1.73	1.62	1.84	2.16	1.51
門尼粘度 ML-4					
100°C 时	96	25	26	131	21
121°C 时	21	20	23	44	16
138°C 时	18	19	19	38	10

反式-聚丁二烯橡胶的特点是,模数大、蕭氏硬度高、耐磨性能极好。它的抗張强度、伸长率、弹性与丁苯-1500 橡胶相似。反式-聚丁二烯与丁苯橡胶的混合物具有較高的硬度和較好的耐磨性能。未硫化的反式结构达 90% 的菲力普林 X-10 橡胶弹性好,硬度高。反式-聚丁二烯的强度及相对伸长率比巴拉塔树胶差。但在室温下它們的弹性相同。所有反式-聚丁二烯的軟化点都比天然反式聚异戊二烯高。将未加填料的反式-聚丁二烯及巴拉塔树胶試样浸入各种酸、碱及溶剂中,在 27°C 泡置三天結果証明,反式-聚丁二烯具有耐以上介质的性能。与其他耐油橡胶一样,它可以用来制造垫板及隔膜等。由于反式-聚丁二烯和它与其他橡胶的混合物都具有高耐磨性能及硬度,所以在各种制品(地面、鞋底及运输帶的涂层等)中将得到广泛应用。

80% 順式-聚丁二烯

“菲利浦化学公司”用試驗装置制成了順式结构約 80% 的聚合物,商品名称为菲尔普林 X-2,它的

玻璃化温度(-93°C)比天然橡胶(-61°C)及丁苯橡胶 1500(-52°C)約低 30°C。因此,这种橡胶的制品(垫圈、封严盖、軟管及胶布)可以在极寒冷的条件下使用,但仅限于耐油性要求不高的場合。順式鏈节含量 80% 的順式-聚丁二烯、天然橡胶及丁苯橡胶 1500 胎面胶的物理机械性能(在这些胶料中未用增塑剂)如表 5 所示。

表 5 菲尔普林 X-2 胎面胶的物理机械性能

指 标	菲尔普林 X-2	丁苯 1500	天然胶
300%定伸强力			
(公斤/厘米 ²)	71	110	148
抗張强度 (公斤/厘米 ²)	169	237	261
相对伸长率 (%)	550	560	480
弹性 (%)	70	60	75
生热 (°C)	28	34	21
蕭氏硬度 (A)	61	62	69
玻璃化温度			
(哲曼法) °C	-93	-52	-61

含乙烯基结构的聚丁二烯

含乙烯基的聚丁二烯是一种无定型、无規构型聚合物。它的抗張强度并无显著提高。目前,已制得許多乙烯基含量很高的聚丁二烯。

不加填料的乙烯基含量为 85% 及 94% 的无定形聚丁二烯硫化胶,其 300% 的定伸强力約为 14 公斤/厘米²,抗張强度为 21~28 公斤/厘米²(表 6)。間同立构聚丁二烯的这些指标約增高二倍。

表 6 无填料的,含乙烯基聚丁二烯硫化胶的性能

指 标	无定型聚丁二烯		含 70% 乙烯基的間同立构聚丁二烯
	94% 乙烯基	85% 乙烯基	
門尼粘度 ML-4	65	36	超过測定的上限
300%的定伸强力			
(公斤/厘米 ²)	15	13	48
抗張强度			
(公斤/厘米 ²)	27	22	81
相对伸长率 (%)	470	520	470
蕭氏硬度 (A)	32	32	51

不加填料的間同立构聚合物的硫化胶所具有的某些特殊性能(增高的模数及抗張强度),仍保留在使用 HAF 型炭黑的硫化胶中。

无定形聚合物与間同立构型聚合物在硬度及耐磨性方面并无明显差別。含 94% 乙烯基的聚丁二

烯具有生热小,而彈性低的特点。

这种聚合物的生热与順式-聚丁二烯、天然橡胶相同,而比丁苯橡胶小得多。它的彈性在室温条件下为 56%,在 80°C 时增至 74%。乙烯基含量較高

的聚丁二烯的耐臭氧性能与用乳液聚合制得的聚丁二烯及丁苯橡胶相仿。

張鑄勇譯 梁星宇校

譯自 Каучук и резина No. 11 (1962) 34~38

2. 空軍用的耐高溫橡膠

J. K. Sieron, K. Murray

丁基、氯化丁基、乙烯-丙烯橡膠在 205~231°C 溫度下能保持較好的強力和老化性能

空軍需要某些耐高溫的合成膠料,用以製造耐高溫的輪胎、振動緩沖裝置、密封零件、軟管以及其他高精系統的另件。

一般認為,氟橡膠和硅橡膠具有優良的耐高溫性能,它們在高溫下只有 300~400 磅/吋²的抗張強度。

研究證明,經過適當配合和穩定的丁基、氯化丁基以及新型的乙烯-丙烯橡膠,在高達 230°C 的溫度下,具有優越的抗張性能和良好的耐老化性能。

為了使膠料在高溫下具有良好的抗張強度,必須在膠料中加入炭黑。試驗證明,在高耐磨爐黑、超耐磨爐黑、易操作槽黑和低結構超耐磨爐黑中,在高溫下的強度以具有高結構微粒的超耐磨爐黑為最好。

通過在高溫下氮氣和空氣介質中的老化試驗可知,橡膠在高溫下降解的主要原因是氧化而不是熱解,特別是乙丙橡膠熱解是比較次要的。對每種橡膠都要採取一些穩定措施,而這對於氯化丁基膠是個難題,因為這就需要同時考慮氧化和脫氯化氫兩個因素。

為了比較膠料在高溫下的性能,將膠料在 205°C 下放在有循環裝置的空氣老化箱中,老化 8 小時。分別在 24°C 與 205°C 下進行老化前后的性能測試。老化前和老化后的試樣硬度都是在 24°C 下以蕭氏硬度計測定的。室溫下的強力是用司考特試驗機測定的。高溫下的強度是用改進的因斯特朗試驗機測定的。

丁基橡膠的研究

在關於丁基膠的初步研究中,採用了兩種不同

的硫化系統:一種用羥甲基酚醛樹脂,另一種用溴化羥甲基酚醛樹脂。後者在老化後抗張強度下降較小,硬度上升得也較小,因此選擇這個硫化系統可以作進一步的研究。試驗用的膠料配方如下:

丁基橡膠(Enjay Butyl 218)	100 份
硬脂酸	1
炭黑	0~60
氧化鋅	5
酚醛樹脂 SP-1055	12
硫化條件: 160°C×60 分鐘	

樹脂硫化丁基膠的抗張強度在 24°C 和 205°C 時都很低。在每 100 份膠料中加入 50 份高耐磨爐黑、超耐磨爐黑和易操作槽黑,就可以在室溫下獲得最大抗張強度。炭黑含量低於 20 份時,在 205°C 下,抗張強度沒有提高。高耐磨爐黑和易操作槽黑的含量達 60 份時,強度可提高至 800 磅/吋²;而超耐磨爐黑達 60 份時,可提高至 1,050 磅/吋²。加入低結構超耐磨爐黑時,在室溫下,強度會直線上升;而在 205°C 下,則強度不會提高(見圖 1,2)。

在每 100 份膠料中加入 30 份高耐磨爐黑、超耐磨爐黑和易操作槽黑,在 24°C 時可以達到最大伸長率。使用低結構超耐磨爐黑時,伸長率隨着炭黑用量的增加而提高,用量增至 60 份時,伸長率尚未達到極限。在 205°C 下,當所有上述類型的炭黑用量為 40~60 份時,伸長率都可達到最大限度(約 260%)。

老化後,無論在 24°C 或 205°C 下,含任何類型炭黑的膠料之間並無差別。每 100 份膠料中炭黑用量為 30~40 份時就可獲得最大伸長率(在 24°C 時約 275%,在 205°C 時約 125%)。

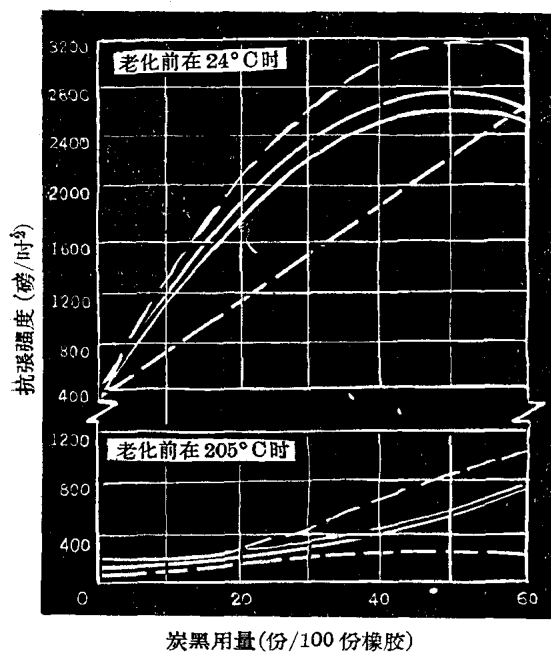


图1 含炭黑丁基胶在老化前的抗張强度(自上至下四根曲线分别代表:超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、易操作槽黑和低结构超耐磨炉黑)

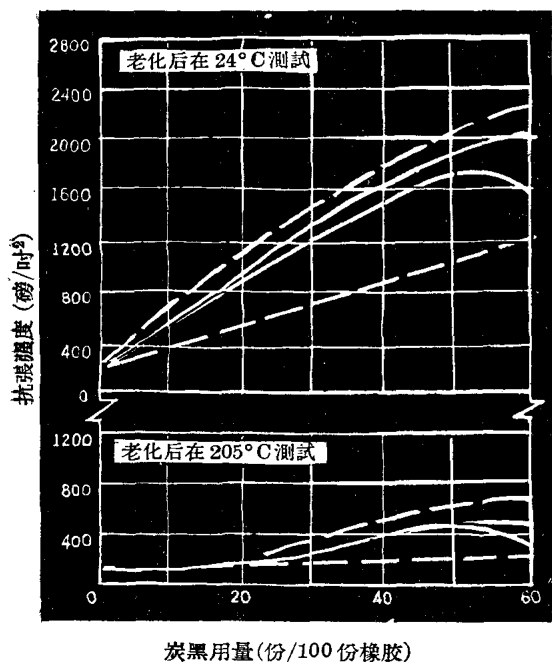


图2 含炭黑丁基胶在 205°C 下老化 8 小时后的抗張强度(自上至下四根曲线分别代表:超耐磨炉黑、高耐磨炉黑、易操作槽黑、低结构超耐磨炉黑)

含高耐磨炉黑、超耐磨炉黑和易操作槽黑胶料的硬度无大差别。含 50 份炭黑的胶料,老化前的硬

度为 70~77, 老化后为 73~80。

含 60 份低结构超耐磨炉黑的胶料,老化后的硬度由 50 升至 55。从老化前的硬度曲线可以推算出含 90 份低结构超耐磨炉黑胶料的硬度应该只有 60 左右,这在许多应用方面是有实际意义的。

为了改进树脂硫化丁基胶的热老化性能,曾试验了许多热稳定剂和防老剂。如表 1 所示,含胺类防老剂胶料的耐热性能较差,而含酚类防老剂胶料的耐热性能却有显著改进。另有数据表明,含有酚类防老剂的胶料在 270°C 下约能耐 2 小时。

表 1 树脂硫化丁基橡胶的稳定剂

丁基橡胶 (Enjay 218)	100	100	100
硬脂酸	1	1	1
氧化锌	5	5	5
超耐磨炉黑	60	60	60
酚醛树脂 SP-1055	12	12	12
防老剂 Flexzone 3-C	—	1	—
防老剂 2246	—	—	1

老化前在 24°C 下测试:

抗張强度(磅/吋 ²)	3140	2300	2910
伸长率(%)	440	550	415
硬度(蕭氏 A)	76	84	74

在 205°C 下老化 8 小时后,在 24°C 下测试:

抗張强度(磅/吋 ²)	2300	开裂	1860
伸长率(%)	260	—	205
硬度(蕭氏 A)	82	—	80

老化前在 205°C 下测试:

抗張强度(磅/吋 ²)	1050	—	900
伸长率(%)	200	—	180

在 205°C 下老化 8 小时后,在 205°C 下测试:

抗張强度(磅/吋 ²)	730	—	460
伸长率(%)	150	—	120

在 230°C 下老化 4 小时后,在 24°C 下测试:

抗張强度(磅/吋 ²)	开裂	—	1780
伸长率(%)	—	—	290
硬度(蕭氏 A)	—	—	75

在 230°C 下老化 4 小时后,在 230°C 下测试:

抗張强度(磅/吋 ²)	—	—	400
伸长率(%)	—	—	120

氯化丁基橡胶的研究

氯化丁基橡胶对别种橡胶、金属或纤维的密着力比丁基橡胶好,这是由于氯化丁基橡胶分子链上存在着活泼氯的缘故。

在氧化鋅酚醛樹脂硫化系統的氯化丁基橡膠中,氧化鎂和季戊四醇都是有效的穩定劑,尤其是后者。兩者相比,后者具有較好的抗張強度、伸長率、耐老化性能,以及較少的硬化現象(見表2)。此外,前者在熱老化後呈海綿狀。

當季戊四醇的用量增加時,老化前在室溫下測試的抗張強度有所下降,但是在24°C下和205°C下測試的老化後所剩餘的抗張強度會隨季戊四醇用量的增加而有所提高,當用量達3份時效果最好。含有3份季戊四醇的膠料,老化後仍能保持原有抗張強度的61%,而不加防老劑或穩定劑的膠料卻只能保持原有抗張強度的37%。

幾種防老劑試驗的結果表明,胺類化合物比酚類化合物的效力大得多,這一點與丁基橡膠中的情況恰恰相反。詳細數據見表2。

表2 氯化丁基膠的穩定劑

氯化丁基 HT10-66	100	100	100	100	100
高耐磨爐黑	50	50	50	50	50
硬脂酸	1	1	1	1	1
氧化鋅	5	5	5	5	5
酚醛樹脂 Amberol ST-137	8	8	8	8	8
氧化鎂	—	1	—	—	—
季戊四醇	—	—	3	3	3
防老劑 Flexzone 3-C	—	—	—	1	—
防老劑 2246	—	—	—	—	1
老化前在24°C下測試:					
抗張強度(磅/吋 ²)	2330	2200	2280	2120	2080
伸長率(%)	250	420	340	340	360
硬度(蕭氏A)	76	66	67	73	69
老化前在205°C下測試:					
抗張強度(磅/吋 ²)	450	610	600	580	580
伸長率(%)	130	150	160	140	120
在205°C下老化8小時後,在24°C下測試:					
抗張強度(磅/吋 ²)	865	1350	1380	1550	1190
伸長率(%)	130	220	220	220	265
硬度(蕭氏A)	76	73	70	77	69
在205°C下老化8小時後,在205°C下測試:					
抗張強度(磅/吋 ²)	280	290	350	440	320
伸長率(%)	60	100	150	105	130

下面是試驗炭黑的用量

氯化丁基 HT10-66	100份
硬脂酸	1
炭黑	0~60
氧化鋅	5
季戊四醇 200	3
防老劑 Flexzone 3-C	1
酚醛樹脂 Amberol ST-137	8
硫化條件: 160°C×45分鐘	

加入炭黑後所出現的情況和丁基橡膠相同,超耐磨爐黑的抗張強度最高;高耐磨爐黑和易操作槽黑居次;而低結構超耐磨爐黑在高溫下和老化後的抗張強度則最差。高耐磨爐黑老化後的抗張性能較易操作槽黑略好(參看圖3和圖4)。

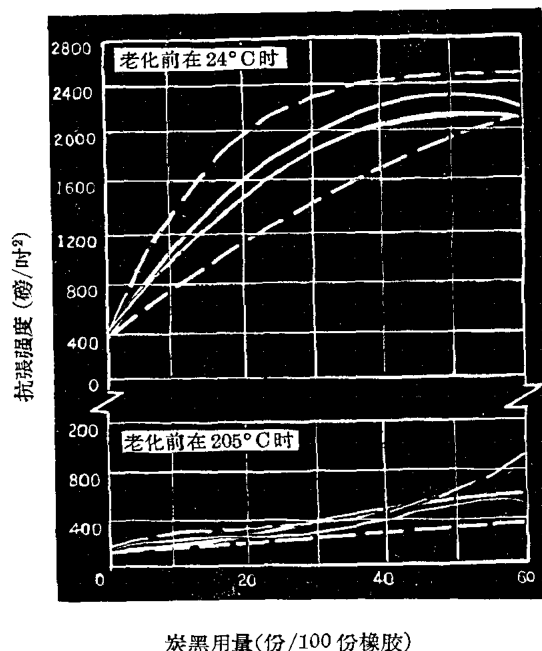


圖3 氯化丁基膠料老化前的抗張強度(自上至下四條曲線分別代表含有超耐磨爐黑、高耐磨爐黑、易操作槽黑和低結構超耐磨爐黑的膠料)

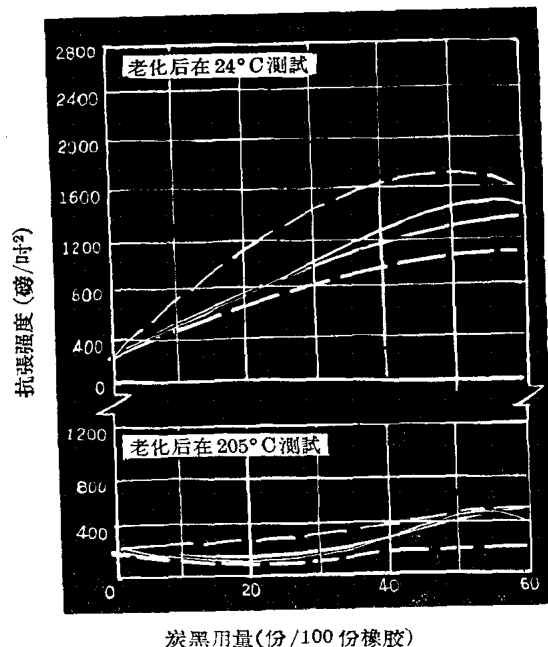


圖4 氯化丁基膠料在205°C下老化8小時後的抗張強度(代表不同炭黑的曲線的順序如圖3)

所有的炭黑在用量为 20~30 份时都会达到最大的伸长率。含有 40 份超耐磨炉黑的胶料老化前在 24°C 下的伸长率可达 650%，而含高耐磨炉黑的胶料在同样的条件下却只有 450%。含低结构超耐磨炉黑胶料的伸长率曲线很平坦，只有在用量达 60 份时，才比其他炭黑的伸长率高。

所有胶料在老化后硬度都稍有增加。在炭黑用量相同的情况下，氯化丁基胶料一般比丁基胶料硬。在丁基胶料中，含低结构超耐磨炉黑胶料的硬度略低于用量相同的其他炭黑的胶料。

乙 烯-丙 烯 橡 胶

这里研究了两种乙丙橡胶（以下简称乙丙橡胶），即：改性的乙丙橡胶和饱和的乙丙橡胶。

第一种是改性的乙丙橡胶。它与完全饱和的乙丙橡胶所不同的是可以用一般硫黄硫化。研究结果见表 3。

分别以硫黄给予体、硫黄和过氧化物硫化的胶

表 3

乙丙橡胶 ECD-326	100	100	100	100	100
硬脂酸	0.5	—	0.5	0.5	—
高耐磨炉黑	50	50	50	—	—
超耐磨炉黑	—	—	—	50	50
氧化锌	5	—	5	5	—
防老剂 Flexzone 3-O	1	1	1	1	1
促进剂 MBTS	1	—	—	1	—
促进剂 Monex	—	—	1.5	—	—
硫黄	—	—	1	—	—
促进剂 Tetrone A	4	—	—	4	—
Varox	—	7	—	—	7
老化前在 24°C 下测试：					
抗张强度(磅/吋 ²)	3540	3270	3500	3680	2830
伸长率(%)	580	550	600	530	550
硬度(萧氏 A)	73	66	68	74	64
老化前在 205°C 下测试：					
抗张强度(磅/吋 ²)	770	590	630	770	700
伸长率(%)	300	250	320	280	330
在 205°C 下老化 8 小时后，在 24°C 下测试：					
抗张强度(磅/吋 ²)	1100	1180	700	1120	1640
伸长率(%)	400	505	810	280	570
硬度(萧氏 A)	70	70	70	75	68
在 205°C 下老化 8 小时后，在 205°C 下测试：					
抗张强度(磅/吋 ²)	220	320	310	390	400
伸长率(%)	80	240	160	140	320

料，在 24°C 下都能获得良好的性能。但在 24°C 下经 8 小时老化后，以过氧化物和硫黄硫化的胶料呈现严重的龟裂现象，而以硫黄给予体硫化的胶料则呈现抗张强度急剧下降的现象。用树脂硫化，虽然能把硫化温度提高到 205°C，但还不能获得满意的结果。当采用苯二胺类稳定剂时，上述三种硫化体系在 205°C 下却显示出相当好的耐热老化性能和良好的抗张强度，以硫黄给予体和过氧化物硫化的胶料更为显著。用四硫化二戊次甲基秋兰姆硫化并以超耐磨炉黑补强的胶料可以胜过以树脂硫化的丁基胶料。这还仅是一些初步的研究，其他稳定剂和硫化体系也可能会大大改进这种胶料的耐热性能。

对饱和的乙丙橡胶也进行了研究。试验证明，在 24°C 下老化时，加入少量硫黄是取得良好性能的必要条件。在 205°C 空气中，胶料的老化性能很低，但加入适当的稳定剂就能够改进热老化性能（参看表 4）。

表 4

乙丙橡胶-59	100	100	100	100
硬脂酸	1	1	1	1
高耐磨炭黑	50	50	50	50
硫黄	—	—	0.3	0.8
过氧化二异丙苯	3	5	3	4
硫化时间(分钟)	60	60	20	60
硫化温度(°C)	160	160	165.5	160
老化前在 24°C 下测试：				
抗张强度(磅/吋 ²)	1630	1770	2540	2630
伸长率(%)	450	300	430	450
硬度(萧氏 A)	63	66	60	63
老化前在 205°C 下测试：				
抗张强度(磅/吋 ²)	330	—	550	—
伸长率(%)	240	—	210	—
在 205°C 下老化 8 小时后，在 24°C 下测试：				
抗张强度(磅/吋 ²)	发脆	发脆	280	260
伸长率(%)	—	—	390	200
硬度(萧氏 A)	—	—	61	68
在 205°C 下老化 8 小时后，在 205°C 下测试：				
抗张强度(磅/吋 ²)	—	—	60	—
伸长率(%)	—	—	150	—

为了测试氧和热对于橡胶的降解所起的相对影响，在老化箱上装置了气体进口和出口的管道。首先将氮气不断缓缓地吹送进放置在 205°C 恒温箱中的用 10 磅长聚四氟乙烯制成的管子中预热。试验结果见图 5。

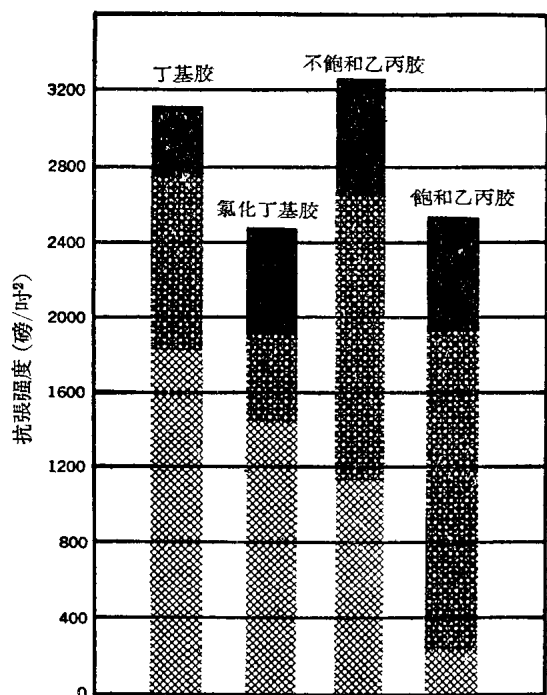


图5 丁基橡胶、氯化丁基橡胶和两种乙丙橡胶的热老化和氧化比较。长方柱的全部高度代表老化前的抗张强度，全黑色下面的代表在氮气中热（在 205°C 下）老化后的抗张强度，最下面的浅色部分代表在空气中（在 205°C 下）热老化后的抗张强度

从图5中可以看出，无论是丁基或氯化丁基橡胶，其耐氧老化和耐热降解性能都是相似的，但是对于饱和的或不饱和的乙丙橡胶来说性能的降低大多是由于氧老化而不是热降解所引起的。

附表

商品名称	化学成份
Amberol ST-137	苯酚-甲醛树脂
SP-1055	溴甲基烷基苯酚-甲醛树脂
防老剂 2246	2,2' 次甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)
Flexzone 3-C	N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺
Monex	一硫化四甲基秋兰姆
Tetrone A	四硫化二戊次甲基秋兰姆
Varox	2,5 双(叔丁基过氧化)-2,5 二甲基己烷
丁基 218	中等不飽和程度的丁基橡胶，門尼粘度大
HT-1055	氯化丁基橡胶
EDC 320	乙烯-丙烯三聚物
乙丙橡胶-59	乙烯-丙烯共聚物(試制品)

周鳴鸞譯 虞永鑫校

譯自 Rubber World Vol. 146 No.1 (1962)

61~65

3. 耐 热 橡 胶 (續)

E. R. Bartholomew, G. R. Eykamp

特种耐高温橡胶的性能和应用

1. 丙烯酸酯橡胶

丙烯酸酯橡胶尚未广泛用于航空工业，而在汽车工业中则越来越多地用这种胶料来制造密封圈和垫圈。试验证明这种胶料在 350°F 下经 500 小时老化后仍能保持原有的物理性能并无龟裂现象（见表8）。

表8 乙基丙烯酸酯-氯乙基乙烯醚

胶料的性能	
丙烯酸酯橡胶(Hycar 4021)	100
三乙烯四胺	1.5
硬脂酸	1
促进剂 TMTD	2

易压出炉法炭黑

70

硫化条件: 310°F × 30 分钟, 第二次硫化 350°F × 7 小时

老化前的性能	平板硫化	第二次硫化
抗张强度(磅/吋²)	1080	1260
伸长率(%)	430	100
硬度(肖氏 A)	85	93

在 350°F 下, 浸在二酯类润滑油(Turbooil-15)

中老化 500 小时后的性能:

	平板硫化	第二次硫化
抗张强度(磅/吋²)	1000	1240
伸长率(%)	100	90
硬度(肖氏 A)	64	72
体积膨胀(%)	43	36
龟裂	无	无

可以看出, 丙烯酸酯橡胶的性能比丁腈橡胶优越得多, 不过新发展的含氟丙烯酸酯橡胶更能广泛应用于机械方面。

丙烯酸酯橡胶在 550°F 下具有短时间耐传压液体的性能。用于预计有这种温度的导弹系统中的胶料配方见表 9。以金属氧化物、乙二醇和胺类作乙基丙烯酸酯橡胶的硫化系统, 能使硫化胶在 500°F 下具有 690 磅/吋² 的抗张强度, 在 400°F 下有良好的耐老化性能。由于此类橡胶都比氟橡胶、硅橡胶优越, 因此可作为耐高温应用的原材料。

表 9 乙基丙烯酸酯-丙烯腈胶料性能

丙烯酸酯橡胶 (Acrylon EA-5)	100
三乙烯四胺	2
硬脂酸	1.25
四硫化二戊次甲基秋兰姆 (Tetron A)	2
高耐磨炉法炭黑	40
老化前的性能:	
抗张强度 (磅/吋 ²)	2000
伸长率 (%)	170
硬度 (萧氏 A)	79
浸于 MLO-8200 油中, 于 550°F 温度下经 3 小时老化后的性能	
抗张强度 (磅/吋 ²)	830
伸长率 (%)	200
硬度 (萧氏 A)	63
浸于 ML-800 油中, 于 550°F 下经 5 小时老化后的性能	
抗张强度 (磅/吋 ²)	320
伸长率 (%)	220
硬度 (萧氏 A)	45

2. 硅橡胶

硅橡胶是目前最有用的耐高温橡胶。在二十世

纪四十年代初期, 此种橡胶的抗张强度最高只在 200~400 磅/吋² 之间, 经过多次研究改进, 现在某些品种硅橡胶的机械性能几乎与通用橡胶相同, 此外它还具有极低的冻结温度 (在 -180°F 之下)、高温稳定性 (在 600°F 之上) 以及耐燃料、耐溶剂等优良性能。这些改进都是由于聚合物的结构、聚合技术的改进以及深入研究补强剂而获得的。其次, 对于硫化剂亦进行了多次研究, 但过氧化苯甲酰仍然是适用的硫化剂。不同类型的硅橡胶可制成不同的橡胶制品, 如模型制品、压出制品、密封制品和粘着剂等等。

一种通用的硅橡胶 "Silastic 52" (Dow Corning 公司生产) 经配合后, 在 240°F 下平板硫化 5 分钟, 再在 480°F 时于烘箱中硫化 24 小时。所制成的硫化胶在 600°F 时, 经 72 小时老化后还能良好地保持它的性能。其高温性能如下:

	老化前	600°F × 72 小时老化后
抗张强度 (磅/吋 ²)	900	550
伸长率 (%)	270	60
硬度 (萧氏 A)	52	75

其他胶料, 如硅橡胶 XKW 1300, 也具有相似的性能。目前正在用这种胶料试制能耐 600°F 的喷气引擎起动机用的胶管。

一般说硅橡胶的使用寿命与老化温度呈指数关系。在 400°F 下使用寿命很长, 550°F 下使用寿命降至数星期, 650°F 下为几天, 700°F 下使用寿命为几小时, 750~800°F 时使用寿命为几分钟, 而在 1000°F 时使用寿命仅为几秒钟。当温度升至 1000°F 以上时, 在有氧存在的情况下就使硅橡胶燃烧, 而无氧时则起硫化还原作用。

硅橡胶的老化结果已载于表 10, 并绘成曲线如图 5, 以便更好地说明硅橡胶的耐热情况。

表 10 老化对硅橡胶的影响

试验项目	24 小时 480°F	550°F		650°F		
		72 小时	168 小时	4 小时	12 小时	24 小时
抗张强度 (磅/吋 ²)	1300	1050	950	1100	900	750
伸长率 (%)	350	260	230	330	280	200
硬度 (萧氏 A)	55	55	60	55	58	60
试验项目	700°F			750°F		
	0.5 小时	1 小时	2 小时	4 分钟	6 分钟	8 分钟
抗张强度 (磅/吋 ²)	1050	750	550	1150	950	850
伸长率 (%)	350	300	270	370	370	380
硬度 (萧氏 A)	45	45	50	50	48	44
试验项目	800°F			800°F		
	2 分钟	4 分钟	6 分钟	2 分钟	4 分钟	6 分钟
抗张强度 (磅/吋 ²)	1100	700	200	1100	700	200
伸长率 (%)	350	350	200	350	350	200
硬度 (萧氏 A)	52	45	40	52	45	40

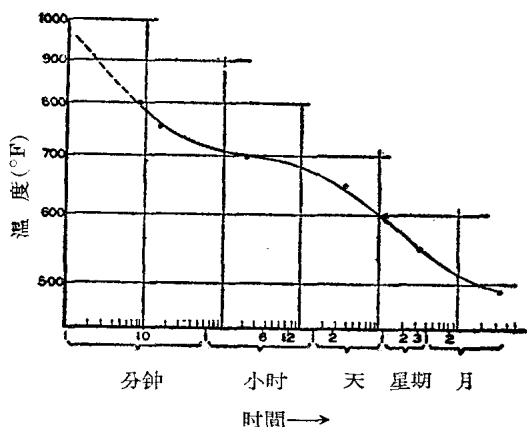


图5 高温下硅橡胶的使用寿命

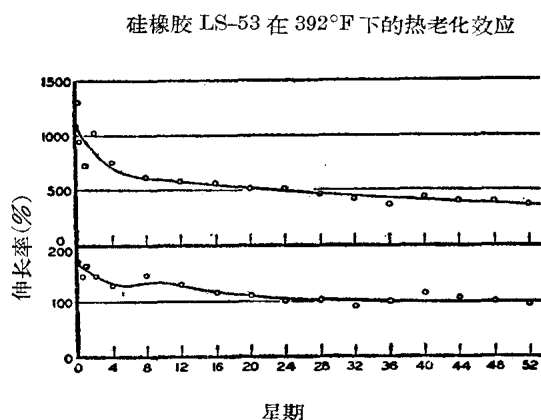


图6 392°F 温度下长时间热老化的效应

硅橡胶的主要缺陷是在高温下有还原裂解倾向,这种倾向在密封或真空状态下更为显著。抗还原性能程度取决于不同品种的硅橡胶、填充剂和硫化剂的组成。一般常用的矿物性填料易吸附水分,严重地破坏高温耐老化性能,使用气相法白炭黑或其他“干性”填充剂是取得高温稳定性的不可缺少的条件。在密封系统中所进行的硅橡胶老化研究表明,只有当充分硫化的硅橡胶在 80°F 相对湿度为 60~100% 时,放置一星期,然后在 480°F 时老化 24 小时的情况下才会发生降解作用。使用乙烯基硅橡胶时,用气相法白炭黑作填充剂,用过氧化二叔丁基作硫化剂,并进行适当的第二步硫化,操作时避免潮湿,就可以改善产品的耐老化性能。

耐溶剂硅橡胶具有与通用的硅橡胶相近的机械性能、高低温和工艺特性。在这些橡胶中,只有两种特殊类型可以利用:一种是氟硅橡胶,另一种是腈硅

橡胶。腈硅橡胶是一种含有许多不同组成比例的硅橡胶。不管比例如何改变,在聚硅氧烷侧链的烃基上都引进了 C≡N 官能团。这类橡胶具有耐燃料、耐油和耐溶剂性能。根据试验的数据所知,氟硅橡胶在耐溶剂和耐热综合性能方面更为优越。

氟硅橡胶如“Silastic LS-53”或“LS-63”的热老化效应见图 6,膨胀试验的结果见表 11 和表 12。

表 11 氟硅橡胶“Silastic LS-53”在不同液体中的体积膨胀率

液体	温度, 3天	体积膨胀率%
喷气燃料 (JP-4)	350°F	+23
特殊军用 MIL-F-5624		
ASTM 3 号油	300°F	+4
二酯类喷气引擎油	350°F	+9
特殊军用 MIL-L-7808		
高温飞机传压液体 (Oronite 8515)	400°F	+14
特殊军用 MIL-H-8446 A		
石油类传压液体	200°F	+6
特殊军用 MIL-H-5606		
润滑油, SAE 10	300°F	+2

表 12 氟硅橡胶“Silastic LS-53”在 ASTM 燃料 B 中的老化结果

性能	老化前	在 ASTM 燃料 B 中的老化 (70/30 异辛烷/甲苯)		
		73°F × 70 小时	275°F × 70 小时	400°F × 70 小时
抗张强度 (磅/吋 ²)	1000	750	625	275
伸长率 %	180	180	150	200
100%定伸强力 (磅/吋 ²)	525	500	360	80
硬度 (肖氏 A)	59	55	45	15
体积膨胀率 (%)	—	20	30	40

由上列结果可以看出氟硅橡胶性能的全貌,但在芳烃燃料中的高温膨胀和物理性能损失还是很大,从表 12 可以看出,超过 350°F 左右,这类橡胶的用途就不大了。不论军用或民用飞机燃料,芳烃含量

总是在 0~25% 之間，而燃料中的芳烴含量往往決定橡膠的破壞程度，因而在選擇試驗數據時必須注意試液的配方：70 份異辛烷，30 份甲苯。

在過去 5~10 年中硅橡膠有了很大進展。主要的物理機械性能如抗張強度和抗撕裂都增高了兩倍，石油類液體中的膨脹率由 200% 以上降低至 20% 以下，使用溫度範圍擴大到從 -180°F 至 600°F。這些結果足以證明有可能進一步提高聚合物的全部性能。

3. 氟橡膠

含氟丙烯酸酯橡膠包括 1,1-二氫過氟丁基丙烯酸酯 (Poly-FBA 或 1F₄) 及過氟甲氧基-1,1-二氫過氟丙基丙烯酸酯 (2F₄)，在高溫下這類橡膠的老化性能比丁腈橡膠更好。這類橡膠可以用某些金屬氧化物或有機胺進行硫化，用炭黑及某些無機填料為補強劑，並在橡膠通用設備上易于操作，膠料的抗張強度為 1,000~1,400 磅/吋²，伸長率在 200~400% 之間，即使在高溫下也能很好地耐碳氫類燃料。它 also 具有良好的耐發煙硝酸腐蝕的作用，雖然它能夠為發煙硝酸所滲透，但完全能耐臭氧，且低溫性能差。其試驗數據見表 13。

表 13 聚氟丁基丙烯酸酯膠料的性能

聚氟丁基丙烯酸酯橡膠	100			
三乙烯四胺	1.25			
硫黃	1			
硬脂酸	1			
超耐磨法炭黑	35			
硫化條件	310°F×60 分鐘			
性能	老化前	在含二酯類噴氣引擎油 (MIL-L-7808) 的開口試管中老化後的性能		
		350°F×250 小時	350°F×500 小時	350°F×1000 小時
抗張強度 (磅/吋 ²)	1300	1080	1020	870
伸長率 (%)	390	220	250	300
100% 定伸強度 (磅/吋 ²)	350	630	540	470
變形 (%)	32	13	18	42
硬度 (蕭氏 A)	63	74	75	70

由於質量較優的特种高溫橡膠的不斷問世，含氟丙烯酸酯橡膠的用途就迅速下降，因而將來此類橡膠的用途是會增加的。

三氟氯乙烯-偏氯乙烯共聚物 這類橡膠即是 Kel-F 氟橡膠，他的耐干熱老化性只有硅橡膠可

以與之相比。配方及老化結果見表 14。

表 14 Kel-F 3700 膠料的性能

Kel-F3700	100		
六次甲基二胺-氨基甲酸鹽	4.5		
氧化鋅	10		
二鹽基亞磷酸鉛	10		
硫化條件	350°F×30 分鐘		
第二次硫化	350°F×16 小時		
性能	老化前	400°F×500 小時老化後的性能	
		噴氣燃料 (JP-5)	ASTM 燃料 B
抗張強度 (磅/吋 ²)	3050	500	580
伸長率 (%)	330	460	300
硬度 (蕭氏 A)	62	49	38
體積膨脹率 (%)	—	+25	+47
180°彎曲試驗	—	合格	合格

Kel-F 橡膠雖然經過研究後製成了高溫使用的橡膠製品，如密封圈、膠管、隔膜、油箱等等，但發現仍有缺陷，如製成品工藝上的困難、O-型墊圈及密封圈在高溫下耐壓縮變形較低劣等等，因而限制了它的用途。由於這些原因，期望偏氯乙烯-六氟丙烯共聚物代替 Kel-F。

偏氯乙烯-六氟丙烯共聚物 這類橡膠的商品名稱有“氟碳彈性體 214” (Fluorocarbon Elastomer 214)，“Fluorel”，“Viton A”和“Viton A-HV”。它們是最近幾年特种耐高溫橡膠的重要發展之一。“氟碳彈性體 214”比 Kel-F3700 的耐高溫、耐溶劑性能好。“Viton A”的使用溫度範圍較廣，可用於 -54°C~316°C 溫度範圍。許多數據表明，此類橡膠經過適宜的配合可以獲得既耐熱又耐油的性能。通過聚合物的改性及配合的研究，則性能還可得到繼續改進。

最早使用過氧化物硫化此類橡膠，但以後發現用六次甲基二胺氨基甲酸鹽硫化能使硫化膠具有更好的物理性能 (包括抗張強度、耐熱和耐壓縮變形)。此外還可以用多官能胺、過氧化物和高能輻射硫化。使用炭黑及礦物性填料能改善特殊性能，使用酸接受體，如氧化鎂和氧化鉛可以使硫化膠達到最好程度的硫化，具有最大的耐熱性能。所用氧化鎂的質量及類型與獲得最大耐熱性能有關，純氧化鎂具有很優越的耐熱性能。配方和性能見表 15。

表 15 偏氟乙烯-六氟丙烯的性能

(为高温用的配合)

配方: Viton A 100, 热裂法炭黑25, 氧化镁 (Maglite K)20、六次甲基二胺-氨基甲酸盐1,3,硫化条件: 平板硫化 300°F×30 分钟, 烘箱硫化 212°F、250°F、300°F、350°F各为 1 小时, 400°F×24 小时

	老化前性能	空军要求
抗张强度(磅/吋 ²)	2200	1800以上
伸长率(%)	220	175以上
硬度(萧氏 A-2)	73	70±5

250°F×70 小时, 25% 变形

压缩变形%	23.6	25以下
-------	------	------

600°F×16 小时空气老化后

	老化前	老化后	变化	空军要求
抗张强度(磅/吋 ²)	2260	1610	-29%	-35以下
伸长率(%)	260	180	-31%	-50以下
硬度(萧氏 A-2)	73	84	+11	+15以下
重量损失%	—	—	5.7	10以下

在 MLO 8200 中 400°F×72 小时后

抗张强度(磅/吋 ²)	2290	1920	-16%	-20以下
伸长率(%)	260	195	-25%	-25以下
硬度(萧氏 A-2)	73	72	-1	±5
体积变化%	—	—	4.2	1~10

在癸二酸二-乙基-己酯及 0.5% 夹硫氮杂蒽中

400°F×72 小时后

抗张强度(磅/吋 ²)	2320	1780	-23%	-25以下
伸长率(%)	260	260	0	-10
硬度(萧氏 A-2)	73	65	-8	±10
体积变化%	—	—	13.9	1~15

在 MIL-S-3136 III 类燃料 (ASTM 燃料 B)

室温 72 小时后

抗张强度(磅/吋 ²)	2340	2240	-4%	-10以下
伸长率(%)	260	260	0	-10
硬度(萧氏 A-2)	73	72	-1	±5
体积变化%	—	—	2.4	0~5

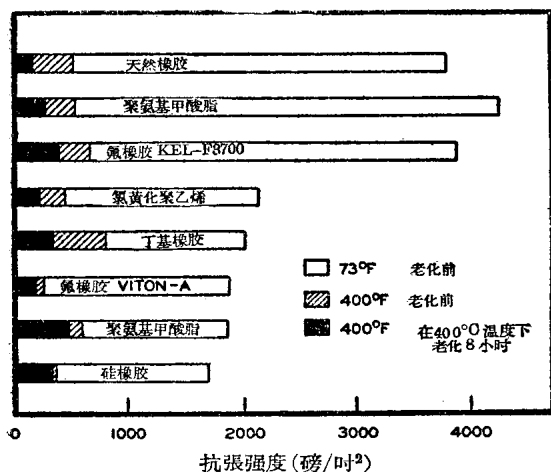


图 7 硫化胶在 73°F 及 400°F 温度下老化前和在 400°F 温度下经 8 小时老化后的抗张强度性能

用这种橡胶已制出质量很好的制品, 如 O-型垫圈、燃料箱、胶管等。此类制品有的正在进行试验, 有的已经用于飞机和导弹方面。

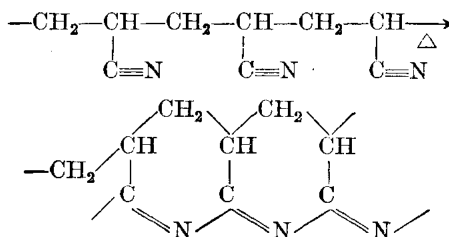
这类橡胶的主要缺陷是: 成本高, 耐低温性能尚不符合某些使用上的要求, 在高温下物理性能损失很大。后者是现有各种特种耐热橡胶的共同缺陷, 如图 7 所示。因此如何克服因温度增高而抗张强度损失增大的缺陷, 仍是聚合化学和橡胶工业技术方面的主要任务之一。

耐高温橡胶的研究方向

在过去的十年中, 橡胶的研究虽已获得了惊人的发展, 但这些橡胶还不能适应高温的广大范围, 因此需要对其他新型橡胶及以前尚未发现的化学领域进行研究, 以突破高聚物在耐高温方面的薄弱环节。

目前应对现有的原材料进行研究, 找出结构与热稳定性之间的关系。在这方面已获得了不少知识, 并且已利用了这些知识来制备热稳定分子量低的聚合物, 如飞机用的液体。许多芳烃化合物具有高度耐热稳定性, 如苯在 1000°C 下是稳定的。已合成聚苯及聚苯醚, 但作为生成橡胶的可能性尚不大。

另一个途径是对聚合物进行某种改性处理, 借以增加有机聚合物的热稳定性, 如部分降解的聚丙烯腈含有如下的微型结构:



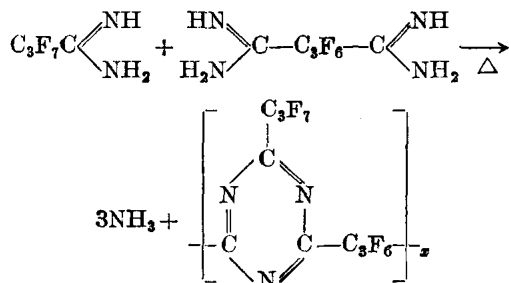
后者有更好的热稳定性, 因此使用这类改变结构的方法可以获得更有用的聚合材料。

一部分配位化合物具有很大的热稳定性, 有人提出利用配位化学原理来获得耐热橡胶, 结果表明许多螯形化合物(属于低分子聚合物)是稳定的, 但制备高分子配位化合物还很困难, 因而在这个领域内迄今还没有获得多大的成就。

在无机领域中许多化合物具有优越的热稳定性, 虽然如此, 在聚合化学的理论引导下容易形成易碎的玻璃状物质。利用无机化合物的热稳定性来制备高聚物仍是一个很好的途径。在上面所述的两个方向下, 一些探索性的聚合物研究正在多方面的继

續进行,现将正在研究的几种聚合物列举如下:

聚脘类 聚脘类是现代研究重要聚合物之一,此种聚合物是过氟一脘和过氟二脘經高温分解結合的产物,其反应如下:



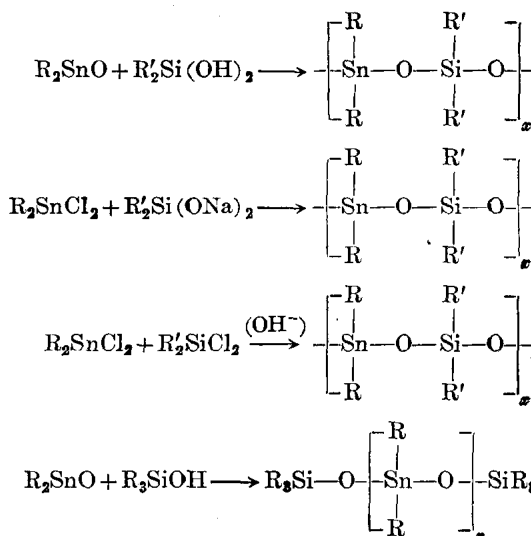
这些聚合物的特性按制备条件而异,由易碎树脂至固状的弹性体。这类橡胶具有特殊良好的热稳定性和耐强酸的腐蚀,在空气中加热至 570°F 以上无明显分解,加热至 840°F 以上(經半小时),虽然重量損失高达 50%,但仍然保持橡胶状特征。此种橡胶的最大缺陷是交联程度高,不适合于多方面的应用。

磷-氮聚合物 二氯磷腈(NPCl_2)_x 聚合物有橡胶状性能,但在空气中易水解而破坏。按一般制备方法,二氯磷腈有低分子环状化合物、三聚四聚以至于中等长度的綫型聚合物。甲基和苯基取代的磷-氮化合物已有报道,但尚未找出适宜的聚合方法。氮和溴化的类似物已經能够合成,但改善其易水解性的作用不大。最近已能制备三聚及四聚的磷腈二异硫氰酸酯,并把它們进一步聚合为高聚物。这类聚合物都是高度交联的較軟的弹性体,性能不好而且结构尚未确定,正在繼續研究中。

鋁-氧聚合物 此聚合物与硅氧聚合物有某些

相同,以鋁-氧为骨架的聚合物是現在研究項目之一。鋁-氧鍵的強力很高为 120~136 千卡/克分子,而硅氧鍵为 100 千卡/克分子,乙烷中的碳-碳鍵为 86 千卡/克分子,可以看出这一系統具有更高的稳定性。聚鋁氧烷的合成有水解、高温分解和縮合等几条路綫,苏联用水解反应聚合三乙基硅氧基鋁氧烷已經获得成功,此类聚合物不属于橡胶类物质。

錫硅氧烷类 采用下列方法已制得了低分子的(1,000~5,000)聚合物:



在已經制成不同的共聚物中,其 Sn:Si 的比例由 1:1 至 1:10。含硅量較高的聚合物对热、氧和水解的稳定性亦較高,热稳定性与聚二苯基硅氧烷相似。

陆迎廣摘譯 周鳴轡校

譯自 Rubber Chemistry and Technology

Vol. 32, No. 5 (1959) 1608~1624

4. 軟质丁腈橡胶的性能及其应用

А. С. Новиков, Э. Я. Девирц 等

丁腈胶(CKH)具有突出的耐油、耐汽油性能,近年来,已在橡胶工业中得到了广泛的应用。但是,丁腈胶的原始可塑度低(德弗 1,500~3,000 克),工艺性能差,給应用上带来了不少困难。1955 年,苏联橡胶工业科学研究院(以下简称研究院)开始試制毋需塑炼的軟质丁腈-40 橡胶。1956 年,制成了第一批硬度为德弗 900~1,300 克的軟质丁腈胶。实验

表明,使用这种橡胶,可以省去机械塑炼,并可提高炼胶机的生产效率。但是,这种胶料还不能直接在密炼机中制备。

由于密炼机是各制品厂的基本混炼設備,因此,应試制硬度为德弗 700~1,000 克的軟质丁腈胶。

1959~1960 年,制成了三种試产品:丁腈-18,丁腈-26,丁腈-40 軟质橡胶。軟质丁腈胶的制备工