

橡膠譯叢

第十一輯

上海橡膠工業制品研究所主編

上海市科學技術編譯館

Q33

2/11

2/11

橡胶译丛~第十一辑

上海橡胶工业制品研究所主编

*

上海市科学技术翻译馆出版

(上海南昌路59号)

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/16 印张 4 字数 123,000

1965年10月第1版 1965年10月第1次印刷

印数 1—2,000

编号: 15·317 定价: (科七) 0.60 元



《橡胶译丛》1~10辑目录分类索引

一、理論探討

題 名	輯数	頁数
1. 混炼胶早期硫化(焦燒)现象的研究.....	4	1
2. 早期硫化对橡皮性能的影响.....	4	9
3. 某些有机化合物对氯丁橡胶硫化过程的影响.....	4	34
4. 用分析法計算橡胶制品在硫化过程中的内部温度.....	4	77
5. 高温硫化对彈性体的影响.....	5	32
6. 含鋅化合物对橡胶硫化作用的影响.....	5	40
7. 炭黑結構在橡胶补强中的作用——降低結構效应.....	5	57
8. 填充剂和軟化剂对橡胶在不同变形时的耐臭氧龟裂性能的影响.....	6	32
9. 硫化促进剂的作用机理.....	7	30
10. 硫化橡胶的疲劳性状.....	8	53
11. 微量金属对于橡胶老化的影响.....	9	6
12. 天然橡胶加工时的机械-化学现象.....	9	13
13. 合成橡胶加工时的机械-化学现象.....	9	16
14. 高聚物系統中的自扩散和互扩散现象.....	10	7
15. 彈性体及塑料的电性能.....	10	16
16. 浸漬用合成树脂的分子官能团对帘綫性能的影响.....	3	37

二、天然橡胶

1. 易操作天然橡胶最近的发展.....	1	55
2. 天然橡胶中的銅与錳.....	6	7
3. 改良天然橡胶的研究.....	8	13
4. 天然胶的热老化和保护.....	8	34

三、合成胶及类橡胶材料

1. 順式-1,4-聚丁二烯橡胶的性能和应用.....	1	1
2. 乙烯与丙烯共聚物的性能.....	1	22
3. 乙烯与丙烯共聚物的彈性体性能.....	1	28
4. 乙烯与丙烯共聚物的硫化.....	1	35
5. 現代丁腈胶的工艺.....	2	81
6. 氯丁橡胶的最新发展.....	4	29
7. 有規立构丁二烯橡胶.....	5	1
8. 軟质丁腈橡胶的性能及其应用.....	5	13
9. 氯化丁基橡胶的配合、工艺及其应用于无内胎輪胎的内衬层.....	5	18
10. 聚异戊二烯橡胶的配方和工艺.....	5	27
11. 丁腈橡胶的氧化.....	5	44
12. 丁苯胶中凝胶的生成.....	6	1
13. 氟碳高聚物.....	6	15
14. 硅彈性体.....	6	18
15. 合成橡胶中的掺合物.....	7	6
16. 快速硫化丁基橡胶.....	7	11
17. 用于电綫絕緣层的化学交联聚乙稀.....	7	19
18. 关于有規立构橡胶的結構.....	8	1
19. 氯丁橡胶工艺.....	9	56
20. 氯丁橡胶工艺(續).....	10	46

四、橡胶配合剂

1. 各种防老剂及防臭氧剂在橡胶制品中的应用.....	2	20
-----------------------------	---	----

2. 亚磺酰胺类促进剂用于輪胎硫化	2	69
3. 放射性硫黃在硫化中的应用	2	117
4. 各种增塑剂在聚氯乙稀中的物理性能	2	155
5. 聚氯乙稀塑料稳定剂的使用及其防老功效	2	194
6. 各种填充剂在聚氯乙稀中的物理性能	2	203
7. 合成橡胶用软化剂	3	67
8. 各类炭黑用途简介	4	45
9. 炭黑的属性在橡胶混合料中的作用	4	48
10. 炭黑表面的有机性质	4	53
11. 炭黑在橡胶补强中的化学性	4	59
12. 天然胶料中对苯二胺类防老剂的效果	5	47
13. 橡胶工业用有机顏料	5	72
14. 胶料中硫黃与其他配合剂的噴霧	7	21
15. 白色顏料在橡胶工业中的应用	7	35
16. 用-硫化四甲基秋兰姆促进硫化	7	40
17. 橡胶配合剂的介紹——抗疲劳剂、防臭氫剂、促进剂与硫化剂	8	37
18. 硫化促进剂—— α -巯基苯并噻唑和它的衍生物	9	19
19. 炭黑的二重結構	9	24
20. 炭黑对硫化胶耐磨性能的影响	9	28
21. 橡胶工业中的脱模剂	9	54

五、配合技术

1. 耐热橡胶	4	11
2. 耐热橡胶(續)	5	8
3. 空軍用的耐高温橡胶	5	4
4. 丁基橡胶耐热胶料的制取	6	10
5. 用硫醇基苯并噻唑和二硫化四甲基秋兰姆时, 聚乙烯与硫黃的相互作用	6	30
6. 天然橡胶和合成橡胶硫化热效应与硫剂量、溫度及促进剂种类的关系	8	23
7. 用酚醛树脂改善合成橡胶的粘着性	8	49
8. 硫化胶底的制造过程——配方部分	8	81
9. 用有机硫化物改善丁苯橡胶	9	1
10. 設計橡胶配方的方法——等高綫图解法	9	32
11. 应用炭黑母胶改善胶料质量	10	50

六、橡胶增强材料

1. 輪胎帘綫的疲劳性能研究	3	5
2. 人造絲和尼龙以外的新型胎体材料	3	16
3. 涤纶纖維在橡胶工业中的应用	3	23
4. 棉及几种紡織纖維在高温下的比較試驗	4	69
5. 玻璃纖維	6	22
6. 鋼絲帶繩	6	26
7. 某些結構鋼絲帶繩的机械性能	10	33

七、輪 胎

1. 汽車外胎新的成型法	2	142
2. 汽車外胎胎面底部产生气泡的原因及其消除法	4	87
3. 輪胎設計的进展	6	59
4. 在輪胎制造使用过程中卡普隆帘綫性能变化的情况	6	60
5. “P”型子午綫輪胎的断面	6	63
6. 两层帘布輪胎	7	51

八、橡胶制品(輪胎以外的)

1. 浅色胶滾的配合	2	40
2. 合成纖維制合成胶布的性能	4	16
3. 合成胶布的制造技术(粘合)	4	21
4. 带聚酰胺纖維編織层的压力软管	5	109
5. 运输带的新发展	6	67
6. 国外三角带(述評)	8	60

7. 油封与“O”型密封环	8	64
8. 橡胶-織物板(运输带和平带)硫化时间的列綫計算法	9	36
9. 橡胶彈簧設計的研究	9	39
10. 胶布工业的新技术及其用途	9	42
11. 齿形傳动带的生产	9	60
12. 化工用橡胶衬里的发展	10	52

九、胶乳及胶乳制品

1. 合成胶乳中稳定单分子层	2	109
2. 合成胶乳与天然胶乳	3	52
3. 丁苯乳胶海綿的性能	3	58
4. 天然乳胶浸漬制品的工艺与制造	3	62
5. 天然乳胶浸漬制品的加工工艺	3	63
6. 天然胶乳	4	73
7. 稳定剂的性质和数量对胶乳胶凝作用的影响	6	55
8. 天然胶乳的热敏化配合及其应用	7	46
9. 氯丁胶乳加工的技术	8	18
10. 天然胶乳的耐热配合	9	67
11. 胶乳态橡胶硫化的某些特点	10	59

十、胶粘剂与粘合

1. 氯丁胶浆与丁腈胶浆	2	145
2. 乳胶浸浆中間苯二酚-甲醛溶液制备的快速方法	3	50
3. 几种结构胶粘剂在低温中的应用	4	88
4. 硅橡胶与不同材料的粘合	4	97

十一、橡胶/織物的粘合

1. 卡普隆織物-橡胶的配方工艺特性和它的性能	3	1
2. 玻璃織物-橡胶制品的特性与配方技术	3	28
3. 在帘布浸漬过程中影响浸漬质量的一些工艺因素	3	32
4. 浸漬用合成树脂的分子官能团对帘綫性能的影响	3	37
5. 提高各种橡胶与纤维密着力的方法	3	40
6. 胶粘剂性质对帘布-胶粘剂-橡胶体系密着力影响的研究	3	44
7. 两次浸漬对粘液絲帘布的性能及其与胶料密着力的影响	5	99
8. 硫化对橡胶-織物制品各部件密着力的影响	5	103
9. 帘布胶組份对橡胶-帘布体系密着力的影响	5	105
10. 帘布胶中活性添加剂对橡胶-帘布体系密着力的影响	7	43
11. 影响帘布粘着力的因素	10	29

十二、加工工艺

1. 乙丙橡胶的加工工艺及其性能	1	42
2. 六十年代的橡胶新工艺	1	71
3. 利用 γ 射綫硫化橡胶	1	85
4. 丁苯胶的 γ 射綫硫化	1	116
5. 用放射綫硫化合成橡胶	1	130
6. 橡胶压出工艺的新发展	4	25
7. 高温混炼中配合剂的投加順序对硫化胶物理性能的影响	4	38
8. 橡胶注压工艺	5	111
9. 天然橡胶和丁苯橡胶的化学塑炼	7	1
10. 用树脂硫化橡胶	7	24
11. 連續混炼	7	50
12. 丁腈橡胶的模制問題	7	53
13. 橡胶注压的配方和设备	7	59
14. 鞋底硫化作业的研究	7	73
15. 新型合成橡胶制品最宜硫化条件的选择	8	26
16. 快速机械修边	8	76
17. 在20轉密炼机中混炼过程的研究	8	78
18. 橡胶压出制品的液体硫化法	9	46

19. 流体床硫化.....	9	50
20. 关于天然胶与丁苯胶的混炼.....	10	1
21. 制造高塑性胶料的研究.....	10	39
22. 用各种不同工具磨銼待翻新外胎的胎面硫化胶.....	10	69

十三、橡胶机械設備与設計

1. 螺旋炼胶机——連續混炼装置.....	1	77
2. 連环滾式加热室的尼龙热伸張装置.....	4	27
3. 第聶伯罗彼特罗夫斯克輪胎厂的几个主要生产技術簡述.....	4	84
4. 橡胶机械設計的新面貌.....	6	76
5. 橡胶工业制品工厂的新型設備.....	6	82
6. 320 型螺杆脫硫机.....	6	86
7. 开放式炼胶机改进后的特点.....	7	75
8. 运输帶和平型傳动帶的連續硫化联动机.....	7	79
9. 設計模型橡胶机械零件的某些原則.....	7	81
10. 胶鞋厂的机械化.....	8	92
11. 模压套鞋連續硫化机的改进.....	8	94
12. 混炼胶作业綫上配合剂的自动称量.....	9	63
13. 橡胶工业中通风及有关問題.....	10	63
14. 模型热液加热法.....	10	66

十四、理化測試

1. 橡胶分析.....	2	1
2. N, N'-两个取代基对苯二胺的滴定測定法.....	5	74
3. 防老剂的呈色試驗.....	5	80
4. 噻唑类橡胶促进剂的电流滴定.....	5	84
5. 关于橡皮耐臭氧龟裂性能的測試方法.....	5	87
6. 影响橡皮耐臭氧性能的几种因素及其測試方法.....	5	89
7. 用螢光分析仪研究橡胶的硫化程度.....	6	37
8. 圆盘振蕩流变計.....	6	40
9. 生胶和橡皮中硫与卤素总含量的改良快速測定法.....	5	78
10. 用杜邦磨耗試驗机測定磨耗的方法.....	6	42
11. 測定几种硫化促进剂的色层分离法.....	6	50
12. 橡胶儲存保证期的快速測定法.....	8	58
13. 聚合物中凝胶的測定.....	9	73
14. 关于胶料性能計算数据的应用問題.....	10	36
15. 促进剂 CZ 的热分解温度.....	10	55
16. 以双指示电极电流滴定法測定橡胶中的促进剂 M.....	10	56
17. 胶布試驗法.....	10	72
18. 二硫化四甲基秋兰姆的測定.....	10	73

十五、应 用

1. 合成纤维制合成胶布的应用.....	4	19
2. 抗腐蝕橡胶中丁基胶的应用.....	6	13

十六、技术簡訊和动态

1. 国外技术动态.....	4	98
2. 国外技术动态.....	5	114
3. 倫敦第四次橡胶會議論文內容摘錄.....	6	70

目 录

理論部分

提高聚合物耐寒性能的途徑	1
--------------------	---

原 材 料

臭氧对彈性体的侵蝕机理	9
碳酸鎂在橡胶中的应用	14
胶乳用防老剂	17
橡胶增强用高强度鋼絲帘綫	19

加工工艺

丁腈胶的配方設計	21
橡胶制品的防微生物处理	32
耐綸与橡胶的粘合	34

理化測試

用压缩法測定炭黑的結構	38
橡皮中主要无机組份的測定	41

应用部分

橡胶在建筑上的应用	46
-----------------	----

新 技 术

汽車外胎上的气孔胶条的机械切割	54
帘布浸浆和压延用扩布装置	57
向压延机滾距內供給胶料的現代方法	60
自动測厚計	62

FB79/02

提高聚合物耐寒性能的途徑

В. В. Черная, Р. Л. Вольченко

引 言

由于技术的迅速发展,对聚合物的性能要求亦在不断提高,其中包括扩大其能使用的温度范围。

本文旨在叙述提高聚合物制品耐寒性能的途徑。由于玻璃化和結晶都会导致聚合物发硬,变脆和丧失彈性,这是聚合物耐寒性能不足的原因。根据最近的概念,造成聚合物玻璃化的因素是:聚合物分子鏈节热运动强度的迅速削弱,其韌性下降,各分子相互接近和它們之間相互作用的加强。能使聚合物轉化为玻璃态的温度叫做玻璃化温度(T_g)。聚合物的特点是具有一定区間的玻璃化温度,而不是单一的玻璃化温度,因为用各种方法测定的 T_g 值不但互相吻合,而且,可以因变形速度的不同而相差几十度。变形速度增长时,聚合物的 T_g 随之升高。因此在鑑定聚合物的 T_g 值时必须同时考虑制品在实际使用条件下的工作情况。

結晶聚合物的結晶能力随温度的下降而提高。結晶过程产生于某一温度范围内。其速度在该温度范围的某一段内会显著增长。例如,对未伸張的天然胶来讲,此温度范围在 $+15\sim-50^\circ\text{C}$ 之間,当在 -26°C 时結晶速度最快。若温度低于 -50°C ,則不会再发生結晶現象,因为这时大分子生成有序結構的活动能力极弱。又如,聚氯丁二烯的結晶温度在 $+32\sim-32^\circ\text{C}$ 之間,其中以 0°C 时結晶速度最快。

由于产生結晶現象,聚合物制品甚至在高于玻璃化温度的时候往往不能使用。例如,天然胶制品的玻璃化温度約为 -73°C ,但常在 $-10\sim-40^\circ\text{C}$ 就发生結晶,从而丧失高彈性,无法使用。

用增塑法降低聚合物的玻璃化温度

增塑法的原理在于使聚合物与能降低該聚合物玻璃化温度的物质相互作用。常用的增

二甲酸酯、癸二酸酯和磷酸酯。

根据近代的概念,有两种不同的(即极性的和非极性聚合物的)增塑剂作用机理。Журков 在研究用极性或很易极化的增塑剂来增塑极性聚合物时,得出如下結論:增塑效应与增塑剂的化学属性及其分子大小无关,但与增塑剂的克分子濃度成正比:

$$\Delta T = k \cdot n,$$

式中: ΔT ——增塑效应;

n ——增塑剂的克分子濃度。

各种增塑剂(四氯乙烷,丙酮,苯醇等)的 k 值均相等。

Журков 认为聚合物分子的个别活性区域被封闭是增塑剂对极性聚合物产生这种作用的原因,因为能影响这一封闭作用的仅仅是所掺入的分子数,而与其属性及形状无关。这就是著名的《Журков 克分子濃度規則》。

体积濃度規則适用于非极性或弱极性聚合物。对这些聚合物来讲,玻璃化温度的下降与所掺入之增塑剂的体积濃度成一定比例。

Каргин 等认为大分子鏈节活动性的迅速削弱会导致聚合物系統玻璃化。鉴于此,在非极性或弱极性聚合物中加入增塑剂就会产生純粹的几何效应,使大分子間的平均距离扩大及聚合物鏈节位移时的空間障碍减少。

因此,由体积濃度和克分子濃度規則可知增塑效应与增塑剂的类型无关。但是,最近又有报告說,增塑剂分子的化学結構及其尺寸和形状能对增塑效应产生影响。

Слонимский 在研究聚合物变形性能的基础上证明了,被增塑組分各种性能的总和取决于增塑剂的类型。在这方面,各种增塑剂是不能相互替代的。

Воскресенский 等研究了增塑剂的化学属性对聚氯乙烷增塑效果的影响。据证明,用各种增塑剂增塑聚氯乙烷时,其效果各不相同并取决于增塑剂(包括极性)。由表 1 可見,使用了等

表 1 以各种增塑剂为基础的薄膜的物理-机械性能

增 塑 剂 名 称	聚氯乙烯, 增塑剂和稳定剂比例	抗張强度, 公斤/厘米 ²	相对伸长率, %
硝基甲基-2-氯代环己醇-(1)	100:100:1.5	166.5	203
乙酰基-1-硝基甲基环己烷	100:100:1.5	105.5	175
1-硝基甲基环己醇-(1)	100:100:1.5	101.5	168

分子数量的各种增塑剂后, 薄膜物理-机械性能并不一致。

分别以等分子数量和等重量的各种增塑剂为基础而制得的諸薄膜, 其耐寒性能不一致。以磷酸三丁酯增塑的薄膜, 耐寒性能 ($T_{\text{脆}} = -45^{\circ}\text{C}$) 优于以

磷酸三甲苯酚酯增塑的薄膜 ($T_{\text{脆}} = -15^{\circ}\text{C}$)。

Енкель 证明, 增塑效应不仅取决于增塑剂的化学结构, 而且也取决于增塑剂本身的玻璃化温度。表 2 为他所研究的聚合物和增塑剂的性能。

表 2 聚合物和增塑剂的 T_g

性 能	聚 合 物			
	苯乙烯丙烯腈共聚物	聚 氯 乙 烯	聚酯酸乙烯酯	聚 氯 丁 二 烯
聚合物的 $T_g, ^{\circ}\text{C}$	+151	+116	+84	- 9
增塑剂	磷酸二甲基环己酯	磷酸三甲苯酚酯	二-正-磷酸庚酯	二-对-己二酸丁酯
增塑剂的 $T_g, ^{\circ}\text{C}$	+ 6	- 30	-57	-85

研究 16 种不同組分的結果, 可以完滿地用下式表示:

$$\frac{1}{T_g} = C_{\text{聚}} \cdot \frac{1}{T_{g\text{聚}}} + C_{\text{增}} \cdot \frac{1}{T_{g\text{增}}}$$

式中: T_g ——混合物的玻璃化温度;

$C_{\text{聚}}$ 和 $C_{\text{增}}$ ——依次为聚合物和增塑剂的浓度。

由上式可知 T_g 值越是低, 则 $T_{g\text{聚}} - T_{g\text{增}}$ 的差越大, 如果 $T_{g\text{聚}} - T_{g\text{增}} < 0$, 则增塑剂的作用相当于“硬化剂”, 即掺用它将使混合物的 T_g 上升。

Поллак 证明, 某些增塑剂与聚合物会形成低共熔混合物。这时, 聚合物的增塑效应最大。Фориан 研究了某些增塑剂对氯丁胶的影响。其結果示于表 3。他证明, 粘度大、沸点高、蒸汽压低的

表 3 配有各种增塑剂的氯丁胶薄膜的物理-机械性能

增 塑 剂	配加量, %	GN 型 氯 丁 胶				FR 型 氯 丁 胶			
		抗張强度, 公斤/厘米 ²	相对伸 长 率, %	300%定 伸强度, 公斤/厘米 ²	$T_{\text{脆}}, ^{\circ}\text{C}$	抗張强度, 公斤/厘米 ²	相对伸 长 率, %	300%定 伸强度, 公斤/厘米 ²	$T_{\text{脆}}, ^{\circ}\text{C}$
无		235	995	12	-51	85	785	59	-57
癸二酸二丁酯	15	110	770	40	-62	88.5	1000	28	-57
癸二酸二丁酯	30	—	—	—	—	74	1055	19	-68
三丁氧基磷酸乙酯	15	119	640	38	-51	89	975	22	-62
三丁氧基磷酸乙酯	30	105	655	24	-62	80	1160	8.5	-68
弗列唑 360*	30	109	820	32	-62	—	—	—	—
磷酸三甲苯酚酯	15	—	—	—	—	82	1010	32	-57
磷酸三甲苯酚酯	30	107	730	28	-57	—	—	—	—
磷酸二己酯	30	112	800	32	-46	75	1075	15	-68
石油系油	30	124	875	32	-57	—	—	—	—

* 弗列唑 (флексол) 360——三乙二醇的二-2-乙基己基醚。

增塑剂在低温下具有卓越的增塑作用。

Феликс 在研究有机酸酯的增塑作用时证明, 由碳原子数为 6~8 的酸构成的酯类效果最佳。碳

原子数量再多, 酯就易冻结。

Лельчук 等认为, 增塑剂的分子能挤入聚合物的分子之間, 将它们拉开并溶合起来, 使能相互

作用的諸基团分离并破坏聚合物大分子的規整性,这时聚合物分子間及分子內的力大大削弱,而提高了分子及分子鏈的活动性,因此,增塑剂的分子越长,側鏈越多,体积越大,則其作用效应就越大。然而,扩大增塑剂分子的尺寸却会降低分子的活动性,从而妨碍其挤入聚合物。表4所列的数据证明了这一假設的正确性。

表4 增塑剂的基本性能指标

增 塑 剂	增塑效应, °C*	对磷酸三甲苯酚酯-1 的 相 容 性 (溶液)
磷酸三甲苯酚酯	9.4	1
磷酸二乙酯	9.8	3.75
磷酸二丁酯	10.6	1.5
磷酸二辛酸	11.9	0.438
己二酸二丁酯	12.4	1.60
己二酸二辛酯	13.1	0.01
癸二酸二丁酯	13.8	0.275
癸二酸二辛酯	15.1	0.0087

* 即使用增塑剂后橡胶玻璃化温度的降低度数——編者注

关于聚合物与增塑剂的相容性,一般有三种定量测定法:1)测量位移的自由能;2)测定蒸汽压的下降;3)测定混合物(胶料)比粘度的变化。

上述資料仅涉及低分子增塑剂。应用此类增塑剂的主要缺点是:它在降低聚合物玻璃化温度的同时,还会对聚合物的物理-机械性能、导电性能、介电性能等产生不良影响。

近来已开始应用聚合物增塑剂来增塑聚合物,这种增塑剂在降低聚合物玻璃化温度的同时,不会影响其他性能。例如 Воюцкий 等曾用高分子增塑剂——丁腈胶来增塑聚氯乙炔。他們认为在增塑极性聚合物——聚氯乙炔时,增塑剂必須同时含有极性与非极性基团,这样增塑剂分子的极性区域就会与聚合物的极性基团相互作用,从而改善增塑剂与聚合物的相容性;增塑剂分子的非极性区域将聚合物的极性基团屏蔽起来,从而削弱聚合物分子間的相互作用。

如果在增塑剂的分子中,极性基团的数量过多,則这种增塑剂虽能很好地与聚合物相容,但其增塑效果却不大。据测定,以丁腈胶增塑聚氯乙炔时,若丁腈胶的一个腈基上有两个丁二烯基团,則其增塑效果最适宜。用高分子增塑剂增塑聚氯乙炔时,聚氯乙炔的物理-机械性能比用低分子增塑剂(磷苯二

甲酸二丁酯)时更佳。

根据无定形聚合物结构——分子束结构——的新概念,提出了两种增塑剂作用机理即,分子束內的和分子束間的机理。

当增塑剂与聚合物的相互作用比聚合物分子間的相互作用更强时,就产生分子束內的增塑作用。它发生在聚合物和增塑剂能无限止地混和的时候。

当聚合物中分子間的相互作用大于增塑剂与聚合物的相互作用时,就产生分子束間的增塑作用,这种增塑作用是在聚合物和增塑剂有限相容时发生的。

被增塑的聚合物的机械性能是随着增塑作用的形式不同而异的。在分子束內的增塑作用下,聚合物高弹性能将会提高,而玻璃化温度及机械强度会降低。在分子束間的增塑作用下,被增塑的聚合物玻璃化温度不应下降,机械强度也将提高,而弹性則取决于形状很不对称的分子束的虎克弹性,亦即取决于这类分子束结构的形状弹性。

降低聚合物的結晶能力

由上述可見,用增塑法可以降低聚合物的玻璃化温度(T_g)并以此提高其耐寒性能。結晶聚合物在温度下降时会因結晶过程的发展而丧失去原有的高弹性能。

Риттер 证明,在增塑結晶聚合物时,聚合物的結晶倾向会因鏈活动性的提高和形成結晶结构的有利条件的确立而增长。

单体共聚是降低聚合物結晶能力的常用方法之一。近年来曾对此进行过許多研究,这些研究表明采用聚合物改性法可以使其結晶能力降低为原来的数百、乃至数千分之一。这时,改性聚合物的耐寒性能显著提高。

共聚法 分子结构的結晶性能与其有規排列有紧密联系。破坏分子结构的規律性可使聚合物的結晶能力显著降低。为了制得非結晶聚合物,在实际生产中常通过共聚在聚合物鏈性鏈上引入不同结构的側基团。

Маїо 采用氯丁二烯与苯乙烯共聚的方法制得了新型的FR型非結晶橡胶。在橡胶結構中加入少量苯乙烯,就破坏了结构的有規排列,从而防止了橡胶結晶。Маїо 还公布了各种氯丁胶結晶能力的比較数据(图1和图2)。衍射图是薄膜在15°C下放置4天(图1)和硫化胶膜伸張400%(图2)后摄下的。实线表示各种橡胶的結晶能力,虚线表示晶体

破坏(图1)或晶体出现前(图2)所产生的无定形量圈。

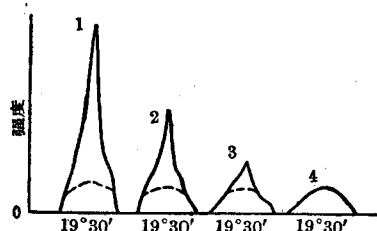


图1 试样在15°C下放置4天前后的
倫琴射线衍射强度

1) CG 型氯丁胶; 2) CN 型氯丁胶;
3) RT 型氯丁胶; 4) FR 型氯丁胶;
虚线——放置前; 实线——放置后

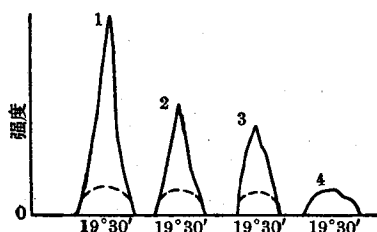


图2 试样伸长400%前后的
倫琴射线的衍射强度

1) CG 型氯丁胶; 2) CN 型氯丁胶;
3) RT 型氯丁胶; 4) FR 型氯丁胶;
虚线——未伸长; 实线——伸长后

由图1和2可见, CG 型氯丁胶的结晶倾向最大, CN 型氯丁胶次之, RT 型氯丁胶亦较小; 氯丁二烯与苯乙烯的共聚物 FR 没有结晶倾向。

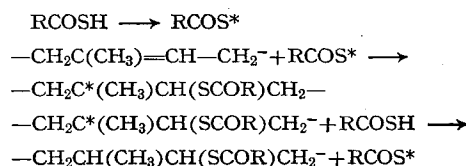
改性法 聚合物改性法是一种比较新颖的能大大降低低温下聚合物的结晶效应的方法。硫代酸, 丁二烯, 二氧化碳, 四氯化钛, 三异丁胺, 硒粉等均可用于改性。

有人曾描述过使天然胶与硫代酸相互反应以防止橡胶结晶的方法。自1956年起, 就发表了不少关于研究硫代酸与固态橡胶相互作用条件(在开放式炼胶机上, 密炼机内, 螺旋压机内, 在溶液和胶乳中)的报告。在上述各种情况下, 原天然胶的结晶速度均为改性后橡胶的数百, 乃至数千倍。

Гент研究过天然胶在低温下的结晶动力学和交联值对结晶速度的影响。据称形成化学交联的结果会导致结晶速度的降低。此外, Гент还证明, 进入侧基团的结合硫也会大大延缓结晶速度。在此基础上, Риттер提出假设: 硫代酸与天然胶在双键上相互作用而形成阻碍结晶的侧链, 造成无规结构。

如果侧基团中碳原子的数量比在硫赶苯酸中多, 则它们本身就易于结晶, 故使用大分子量的改性剂是不够有效的。

根据 Риттер 的意见, 硫代酸按下式与天然胶结合:



式中: R=烷基或芳基。

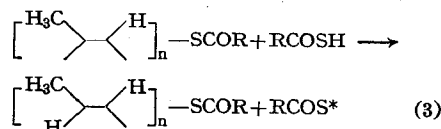
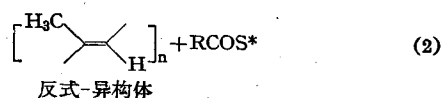
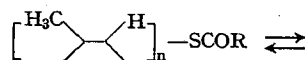
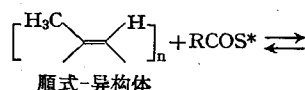
就结晶速度的降低和制得产物的强度和工艺性能而论, 硫赶苯酸的效果最佳。只要在每100个异戊二烯基团中加入0.5~2克分子硫赶苯酸, 就可以使结晶速度降低到数百分之一。

鉴于这种变化比根据「侧基团作用机理」推测而得的大得多, 又得改作这样的假设: 在硫赶苯酸的作用下, 异戊二烯大分子产生了另一种结构变化。

Риттер所假设的大分子中的双键会移向侧亚甲基一边, 未为红外光谱数据所证实。Канин等发现, 硫赶苯酸对天然胶作用时, 会发生天然胶的异构化作用, 其中部份顺式键转化为反式键。

以仔细的立体化学法分析的结果如图3所示。由图3可见, 天然胶和古塔波胶同二氧化硫相互作用后会转化成含57%反式双键和43%顺式双键的产物。用硫代酸和丁二烯磺处理聚合物亦可获致类似的异构化作用。

据 Канин 等的意见, 异构化机理应如下:



式中A^{*}为在引发剂作用下(在溶液或胶乳中)或橡胶在开放式炼胶机上断链时形成的游离基。因此, 异构化是通过结合反应中的可逆阶段而发生的。结合

反应按游离基型机理进行,在(2)阶段硫代酰基沿双键结合,形成复合基,或者再与酸反应生成如反应式(3)所示的结合物,它或者促进顺-反式-异构化作用。如果(2)阶段发生得比(3)阶段快得多,则在硫代酸的每一个被结合分子上,将会有大量双键发生异构化。这种结构变化,能大大降低天然胶在低温时的结晶倾向。

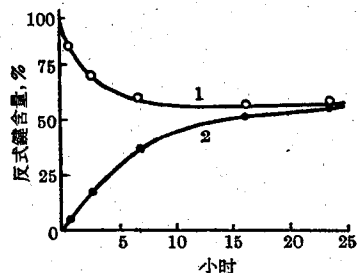


图3 140°C时,在二氧化硫作用下,天然胶和古塔波胶的异构化作用
1)古塔波胶; 2)天然胶

Kpaye 亦证明了顺式-键含量较高的聚丁二烯在低温下会迅速结晶,而含20~75%反式键的聚丁二烯却呈无定形。

可用下列各方法来测定结晶速度:试样中应力松弛速度测定法;膨胀测定法和温度回缩系数测定法。

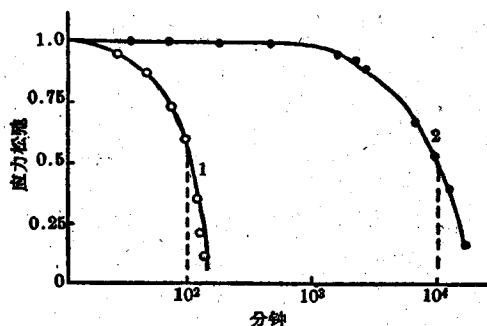


图4 各种硫化胶结晶半周期的比较;测定应力松弛的结果
1)未改性的天然胶; 2)改性的天然胶

在-26°C下测量应力松弛,因为在这一温度下,未硫化和已硫化天然胶的结晶速度最大。硫化胶于此温度下经伸长(一般150%)后放置。管体积比总数减少50%(膨胀法测定)或在伸张试样中应力下降达原始值的一半(应力松弛法测定)所需时间称作“结晶半周期”。

由图4可以看到,改性橡胶的结晶半周期大于未改性的橡胶。这种场合的“延缓因素”(即指与相

应的对比试样比较时,改性橡胶结晶半周期的增加系数)为100:1。

结晶速度亦可用ASTM所规定的标准方法按试样的温度回缩系数来测定。

按这一方法,将试样伸长400~500%,冷冻达-70~-80°C,在此温度下放置一定时间。然后除去伸长应力,升高试样温度,记下试样回缩10%,30%,50%,70%(与最初长度相比)时的温度(依次为TR 10, TR 30, TR 50, TR 70)。

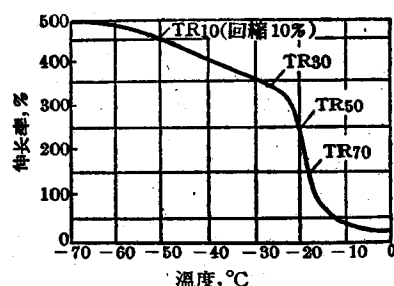


图5 未改性天然胶的温度回缩系数(TR)

未改性天然胶的“温度回缩系数”如图5所示。

Питтер 运用上述方法以下述方式测定了结晶度:将试样伸长50~100%(这时,在未改性的橡胶中亦未发生结晶)并于-70°C下放置。测出在这一伸长时的TR 70,然后将试样伸长400~500%,再测出TR 70。

高伸长TR 70与低伸长TR 70之差标志着橡胶的结晶倾向。此差值越大,结晶倾向亦越大。对于非结晶橡胶,此差值等于零。为了获得在低温下结晶速度的进一步资料,Питтер 对上述TR测定法作了些变动。试样在室温时不伸长,而先冷却到所需温度,然后在低温下伸长。将伸长试样在此条件下放置一定时间,其后除去伸长应力并测定作为该温度下结晶时间函数的永久变形(收缩率)。

-50°C时,硫代苯酸含量为0.5和1%的改性橡胶的永久变形依次为28和16%。未改性橡胶的永久变形在-20°C时为32%;在-30°C时为200%;在-40°C时为300%,在-50°C时为280%。

改性橡胶之永久变形的关系曲线如图6所示。由图6可见,低温增塑剂会增加未改性天然胶的结

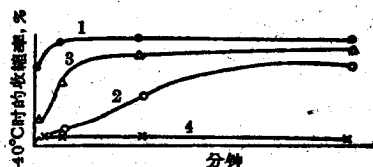


图6 在-40°C和400%伸长时的低温收缩率(时间5, 30, 120和360分钟)

1)经过干燥的未硫化胶薄膜; 2)硫化胶薄膜;
3)硫化胶薄膜+磷酸三丁酯; 4)硫化胶薄膜+1克分子%硫代苯酸+磷酸三丁酯

晶速度。运用上述的一般 TR 测试法不能发现这一效应,因为在室温下硫化胶很快就结晶,所以在这一温度下,因增塑剂掺入而引起的结晶速度的提高就不显著。

此外,还发现,在 -26°C 时观察到未伸长天然胶的最大结晶速度,而在伸长条件下,可能在 -50°C 时,观察到最大结晶速度,此时加入低温增塑剂能使最大结晶速度移向高温范围(见图 7)。

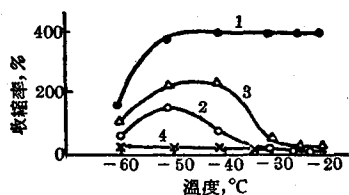


图 7 低温收缩率与测试温度的关系

- 1) 经过干燥的未硫化胶薄膜; 2) 烟片胶的硫化胶薄膜; 3) 烟片胶+磷酸三丁酯; 4) 烟片胶+1% 硫赶苯酸+磷酸三丁酯

天然胶的改性 Риттер 曾在开放式炼胶机上和密炼机中用各种硫代酸来改性天然胶。可用硫代醋酸、硫代辛酸、硫代硬脂酸、硫代氯醋酸、硫赶苯酸、硫代苯酸、苯酸、溴化硫赶苯、酸硝基硫赶苯酸和二硝基硫赶苯酸。硫代酸以 0.1, 0.25, 0.5, 1 和 2 克分子%加入被增塑橡胶。混和时间为 10 分钟。一昼夜后加入硫化剂。若硫赶苯酸加入量超过 2 克分子%, 则会发生焦烧。用吗啉二硫化物代替硫化系统中的硫黄可以减缓焦烧速度。

测定焦烧速度的结果如图 8 和 9 所示。

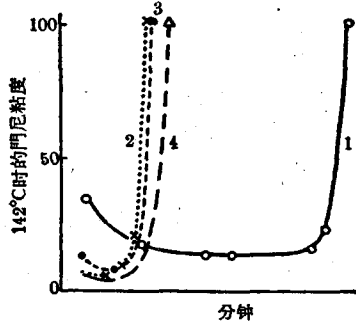


图 8 焦烧倾向与各种硫代酸含量的关系

- 1) 烟片胶; 2) TB 橡胶(用硫赶苯酸改性的); 3) TCIA 橡胶(用三氯硫代醋酸改性的); 4) BTN 橡胶(用 β -硫代苯酸改性的)
经过相等的间隔时间: 2, 4 等到 20 分钟

单就降低天然胶的结晶能力而言,在所研究的各种硫代酸中,以硫赶苯酸为最有效。只要硫赶苯

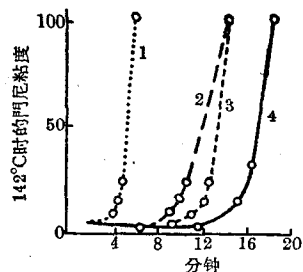


图 9 以吗啉二硫化物代替硫黄对橡胶硫化性能的影响。以 100 份 TB 橡胶计

- 1) 2.5 克硫黄; 2) 1 克吗啉二硫化物; 3) 2 克吗啉二硫化物; 4) 4 克吗啉二硫化物

酸的掺用量达 2 克分子, 结晶倾向就显著降低。

硫赶苯酸对天然胶结晶的影响如图 10 所示。但是,由图 11, 12, 13 可见,掺用硫赶苯酸后,随着结晶速度的降低,胶料的玻璃化温度同时上升;当硫赶苯

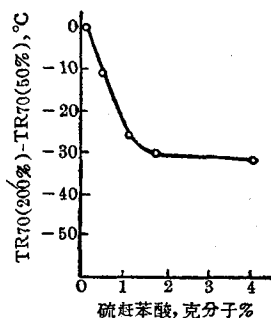


图 10 天然胶结晶与硫赶苯酸含量的关系

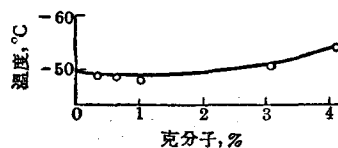


图 11 天然胶玻璃化温度的变化与硫赶苯酸用量的关系(纵坐标轴为 T_g)

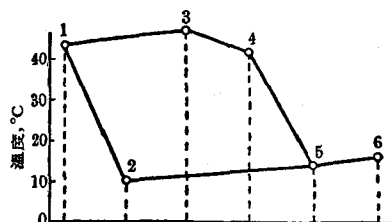


图 12 增塑剂和改性剂对烟片胶结晶倾向的影响

- 1) 未改性橡胶; 2) TB 橡胶; 3) 橡胶+磷酸三丁酯; 4) 橡胶+增塑剂 TP 90B; 5) TB 橡胶+磷酸三丁酯; 6) TB 橡胶+增塑剂 TP 90B. 点表示结晶倾向 TR 70 (500%)—TR70(200%)

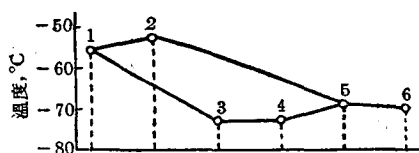


图 13 增塑剂和硫赶苯酸对脆性温度的影响

1) 未改性橡胶; 2) TB 橡胶; 3) 橡胶 + 磷酸三丁酯;
4) 橡胶 + 增塑剂 TP90B; 5) TB 橡胶 + 磷酸三丁酯;
6) TB 橡胶 + 增塑剂 TR90B. 点表示脆性温度

酸的掺用量为 2 克分子%时, 玻璃化温度上升不明显, 而结晶倾向在此用量下却可降低为原来的若干分之一。此外, 若一起使用改性剂和增塑剂则制得玻璃化温度较低的非结晶橡胶。在天然胶中掺用硫赶苯酸后, 橡胶的强度会下降。

以炭黑补强、用硫赶苯酸改性的天然胶的结果如表 5 所示。

在胶乳中改性天然胶 Канин 对天然胶在胶乳中的异构化进行了仔细研究。在这项工作中主要采用用氨稳定的, 干胶含量为 60% 的普通浓缩胶乳。

表 5 用炭黑补强的改性天然胶物理-机械性能比较

硫赶苯酸 掺用量, 克分子%	结合酸量, 克分子%	100%定 伸强力, 公斤/厘米 ²	300%定 伸强力, 公斤/厘米 ²	500%定 伸强力, 公斤/厘米 ²	抗张强度, 公斤/厘米 ²	相对伸长率, %	抗撕强度, 公斤/厘米	肖氏硬度
含 炭 黑								
0	0	43	106	—	307	425	109	66
1.2	0.8	47	100	—	221	410	96	67
2.5	1.8	41	83	—	224	500	89	65
4.9	3.2	48	90	—	216	450	95	70
9.8	4.6	89	—	—	135	175	—	83
不 含 炭 黑								
0	0	10	24	78	304	700	29	43
1.2	0.8	5	12	24	140	820	14	35
2.5	1.8	5	11	25	141	825	13	14
4.9	3.2	6	16	23	168	750	14	37
9.8	4.6	6	14	30	72	675	11	35

硫赶苯酸对结晶半周期的影响的数据如表 6 所示。

表 6 硫赶苯酸对结晶半周期的影响

掺入反应的硫赶苯酸量, %	结晶半周期, 天
0.04	0.15
0.08	0.69
0.16	28

使用其他硫代酸时获得的结果列于表 7。将这些数据与表 6 所列数据比较后可以看出, 经基硫代

为了避免硫代酸被氨立刻中和, 预先稳定的胶乳用稀盐酸酸化达 pH=0.6。最有效的稳定剂为胺类与氧化乙烯的缩合物, 特别是硬脂酸胺与 50 个氧化乙烯分子的缩合物, 其用量以 2~2.5 重量% (以橡胶计) 为宜。反应催化剂可用对甲基-1,4-二桥氧环己烯-(2)-异丙烷, 叔丁基过氧化氢, 异丙苯过氧化氢和 α, α' -偶氮-双-异丁腈。

催化剂一般以苯溶液形式或乳液形式加入, 用量为 10~20 重量% (以硫代酸计)。硫代酸亦以苯溶液或乳液形式加入。掺加溶液形式催化剂和硫代酸可获得结晶速度较掺用乳液形式催化剂和硫代酸而制得者更低的产物。如果硫赶苯酸的掺用量为 0.16 重量%, 则在 60°C 下, 反应时间为 5 小时。在温度高于 60°C 时, 会出现胶乳稠化和凝聚的现象, 而当温度低于 40°C 时, 反应速率极缓慢。增加反应时间 (使之超过 5 小时), 并不导致所得产品的结晶速率的进一步降低。胶乳用某种极性溶剂 (如乙醇或丙酮) 凝聚。凝聚物用丙酮抽提, 在真空中干燥或者用洗涤橡胶机洗涤后在恒温器内干燥。结晶速度用膨胀测定法 (对于未硫化试样) 或者用应力松弛测量法测定。

酸的效果较硫赶苯酸差得多。

在相同条件下, 用不同批号胶乳制备的产物, 其结晶延缓因素 (系指经过改性后的橡胶的结晶半周期较相应对比试样增加的系数) 值往往相差很大。这种差别可归因于胶乳的反应能力不同。在沉积时将胶乳的 pH 值降低到 0.6 并采用再次离心法可获得好得多的结果。采用这两种方法所获得的某些数据如表 8 所示。

在溶液中反应 Канин 等曾在溶液中试验天然胶与硫代酸的相互作用; 将硫代酸加入到脱脂毛

表 7 硫代酸对结晶半周期的影响

硫代酸	使用量, %	结晶半周期, 天
硫代硬脂酸	0.16	0.42
硫代硬脂酸	0.64	1.08
邻-羟基硫代苯酸	0.16	2.6
邻-羟基硫代苯酸	0.32	8.3
邻-羟基硫代苯酸	5.12	210
2-硫代苯酸	0.32	14
2-硫代苯酸	1.28	69
2-羟基-3-硫代苯酸	0.32	9.7
2-羟基-3-硫代苯酸	1.28	140

表 8 延缓因素与胶乳性能的关系

催 化 剂	普 通 胶 乳		沉积胶乳 pH0.6	二次离心胶乳 pH0.6
	pH1.0	pH0.6		
—	不延缓	6:1	300:1	12:1
对甲基-1,4-二桥 氧环己烯(2)-异 丙烷	2:1	110:1	750:1	1000:1

糊片的 2% 苯溶液中。这时不采用催化剂。反应胶料在真空下以 100°C 加热 6 小时。用这一方式制得的改性橡胶用甲醇沉淀, 在 Сохлет 仪内用丙酮在氮气内抽提 20 小时并在真空中干燥。

在溶液中改性橡胶所获得的数据如表 9 所示。结晶半周期是随硫代酸掺用量的增加而增加。

用二氧化硫或丁二烯磺处理橡胶, 亦可使天然胶发生异构化作用。在工业中较为方便的方法是用丁二烯磺来改性天然橡胶干胶。此法为, 以 160°C

表 9 硫代酸对结晶半周期的影响

硫代酸	使用量, %	结晶半周期, 天
硫代氯醋酸	0.4	3.1
硫代氯醋酸	0.6	8.3
硫代氯醋酸	0.8	21
硫代三氯醋酸	0.3	0.83
硫代三氯醋酸	0.7	5.4
硫代三氯醋酸	1.0	29
α-硫代苯酸	0.1	1.2
α-硫代苯酸	0.2	4.2
α-硫代苯酸	0.4	140
α-硫代苯酸	0.6	140
α-硫代苯酸	0.8	140

加热含 2% 丁二烯磺的天然胶若干分钟。亦可使反应在密炼机或压出机内完成。

以这一方式制得的产物, 其性能与用硫代酸改性法制得的橡胶相同。

由本文可知, 提高聚合物耐寒性能的方法有三种: 增塑、共聚和改性。增塑可以降低聚合物的玻璃化温度, 使其移向温度较低的范围。改性法和共聚法可用来提高结晶聚合物的耐寒性能 (用于降低其在低温下的结晶能力)。必须指出, 改性和共聚不能降低聚合物的玻璃化温度, 因此, 在必须提高玻璃化温度较高的聚合物的耐寒性能时, 应同时应用增塑剂和改性剂, 或采用共聚后再增塑共聚物的方法。

王建平译 谢世傑校

译自 «Успехи химии»

第 XXXI 卷, 3 月号(1962)

336~350

橡胶降解与胶丝质量问题

在衣着问题上, 经常遇到由于穿用人出汗所致的橡胶线断裂问题。汗水的来源有两: 即表皮层与汗腺。正常的人的表皮每 24 小时出汗约 1 品脱, 这种水份丧失名为无感觉出汗, 它跟皮肤细胞的新陈代谢过程有关, 这种汗水中只含有水份。由汗腺排出的汗份则含有油脂——一种复杂的化合物。而衣着物会不断吸收这种汗份。这种油脂的成份据分析如下:

游离脂肪酸	22~32%	化合脂肪酸	28~41%	未皂化酸	27~36%
三十碳六烯	3.3~8.7%	胆甾醇	2.7~5.9%		

目前发现, 当胆甾醇浓度增加时, 橡胶丝的降解迅速加剧, 故文章详细介绍了如何测定胶线中所含的胆甾醇, 先把该胶线在异丙醇中抽提 2~3 小时, 将所得之溶液蒸发, 以去除残留的异丙醇, 然后用溴处理该抽出物, 并使溶于少量苯中。再将该苯溶液倒入氧化铝色层分离柱中, 如果分离柱呈显黄色, 即说明是胆甾醇的衍生物。

文章最后又作出了如下五点结论:

(1) 橡胶丝的断裂跟人体排出的皮肤有关; (2) 油脂和其他一些不饱和脂芳酸均能严重地使橡胶降解; (3) 橡胶丝的断裂情况在高温及伸长情况下, 最为严重; (4) 铜亦能促进橡胶丝的迅速降解; (5) 经常洗涤衣服, 可以减轻出汗对橡胶丝所造成的危害。

摘自英国《橡胶杂志》1965 年 1 月号

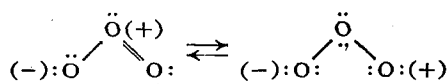
— 原 材 料 —

臭氧对弹性体的侵蚀机理

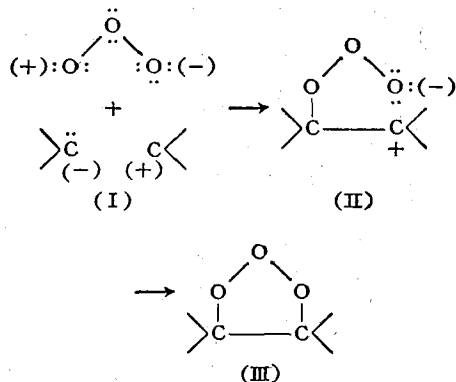
J. C. Amelang 等

为了确定臭氧对二烯橡胶侵蚀的真相，有必要简要地回顾一下烯烃的臭氧分解，以便了解弹性臭氧分解时所涉及的化学反应。

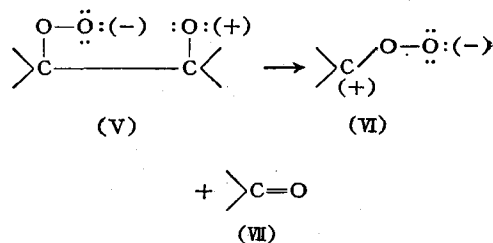
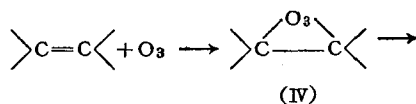
烯烃的臭氧分解 近年来，对烯烃的臭氧分解已进行了广泛的研究。按照结构，



臭氧会按亲电子进攻或按四中心过程进攻烯烃。亲电子部分可能是末端氧原子，而不是中心原子。臭氧的进攻(I)发生在双键的亲核碳原子上，生成了一个正价碳离子：

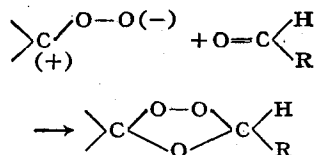


臭氧的四中心进攻在不生成生存期较长的中间产物的情况下直接生成结构(III)的环状产物。初生的臭氧化物(IV)迅速进行包括氧-氧键异性分裂和生成两性离子(V)的重排。这种分裂似与自由基无关，因为在臭氧分解中没有烯烃聚合，而且自由基引发剂对臭氧分解速度没有影响。含有一个带六个电子的氧原子的化合物(V)是非常不稳定的。因为氧原子把它断开，生成两性离子(VI)和醛或酮(VII)，该氧原子在碳-碳键上夺取一个电子后而带有正电荷。

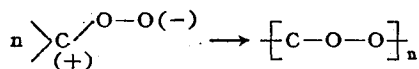


在 Criegee 的学说中，两性离子是关键性的中间产物，它可按下列四种不同方式使自己稳定：

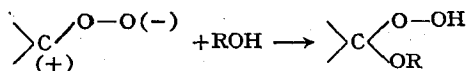
1. 与醛再度结合而生成稳定的臭氧化物，低级酮的活性比醛的活性小得多，因此不能以这种方式反应。



2. 通过聚合成聚过氧化物的反应而稳定。



3. 与含活泼氢的溶剂反应，生成过氧化氢化合物。



4. 分子重排后生成酯、内酯、酸酐、酸等。这种重排在温度较高或溶剂具有高介电常数，或羰基联到双键上时，特别容易发生。

上述机理可以解释在所有烯烃的臭氧分解中观察到的反应产物的生成过程。

烯烃结构对臭氧分解速度的影响 乙烯体系的亲核子特征皆受分子中有无“推电子”或“吸电子”基团的影响。例如, 氢原子被一个“推电子”基团(如甲基)取代时, 就会导致反应速度的增长。氢原子被一个“吸电子”基团(如卤素)取代时, 将会削弱双键的亲核子性质, 并减慢反应速度。将这种见解应用到二烯橡胶中则可预料到, 臭氧对天然橡胶的反应比聚丁二烯快而比氯丁橡胶慢。同时可以预料, 在丁苯胶中, 外双键比内双键更易受臭氧进攻。必须指出, 只需极低的活化能, 就能使臭氧与烯烃起反应, 此反应实际上在两种中心的第一次碰撞时就发生, 其在溶液中的反应是异相的。这说明, 各种烯烃的反应速度差别较小。臭氧和烯烃双键之间的极快反应说明, 臭氧与橡胶的反应是在表面层双键上发生的。表面层下面的双键只有在表面层双键消失后才受到进攻。因此, 臭氧对二烯橡胶的作用是一种表面现象。

二烯弹性体的臭氧分解反应产物 假如在二烯橡胶的臭氧分解中发生了与简单烯烃相同的化学反应, 那么应观察到下述现象:

1. 双键消失;
2. 由断键(具体表现为生成羰基化合物)所引起的分子量降低;
3. 生成臭氧氧化物和聚过氧化物。

通过红外光谱可以发现, 丁苯胶在溶液中的臭氧分解使内双键和外双键都趋减少。已观察到: 在丁二烯橡胶臭氧分解中, 外双键比内双键较快受到进攻。在一些典型化合物中也同样发现这种现象。通过粘度测定, 可以观察到: 当二烯弹性体在溶液中被臭氧分解时, 分子量发生变化。

Kendall 和 Mann 在研究天然橡胶和丁腈胶的臭氧分解时发现在 1110 和 1084 cm^{-1} 处出现两条新谱带, 这两条新谱带是由于臭氧氧化物的生成所致。另一些研究者观察到有羰基和羟基的生成。同样在天然胶、丁苯胶、丁腈胶、丁基胶和氯丁胶臭氧分解中也证实有这些基团的生成。生成羟基的途径还不完全清楚。因为加入 1% 的 N-苯基- α -萘胺就能抑制羟基的生成, 因此有理由认为, 它是由于臭氧分解中的自由基引发氧化作用所产生的。由于 N-苯基- α -萘胺不能阻止橡胶龟裂, 因此这表明, 它所抑制的反应与导致龟裂生成的反应无关。上述结果完全证实了二烯橡胶的臭氧分解与低分子烯烃的臭氧分解具有同样的机理。

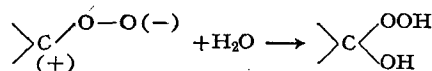
一些研究者指出, 当二烯类弹性体的臭氧分解

时, 同时产生自动催化氧化, 也就是说, 与氧同时存在的臭氧诱导了弹性体的自动催化氧化。然而必须指出, 所用的弹性体本身就含有少量的氢过氧化物, 它可能按自由基机理引发氧化。这样的氧化也可能是由在臭氧分解中生成的某些过氧化物或氢过氧化物而不是臭氧本身所引发的。在纯烯烃臭氧分解中未发现自由基生成。在高纯度 2,6-二甲基辛二烯(它是聚异戊二烯典型化合物)的臭氧分解中, 在无水及 70°C 以下的温度中都不发生氧化。在这种情况下, 聚过氧化物甚至在 70°C 也是稳定的。当有湿气存在时, 情况就不同, 这时过氧化物很可能引起自动氧化。

臭氧对未拉伸橡胶的影响 臭氧吸收的测定表明, 未拉伸的二烯类硫化胶易与臭氧反应。硫化胶在臭氧分解时不龟裂, 在暴露于臭氧中拉伸时也不龟裂。丁苯硫化胶在无应力时, 吸收臭氧的初速较快, 并且随着时间迅速降低。假定反应速度受臭氧在橡胶中的扩散程度所控制, 则从臭氧吸收测定中可以估计, 降解的橡胶层是非常薄的, 约 100Å 或 20 倍于异戊二烯单位的厚度。这一层起着屏蔽作用, 阻止臭氧的进一步侵蚀。

湿气的影 Tucker 证明, 当臭氧被水蒸汽饱和时, 海绵橡胶吸收的臭氧就增加。Gilbert 的测定指出, 未经拉伸的天然胶、丁苯胶或氯丁胶暴露在饱和湿气的臭氧中时, 也会出现同样情况。然而丁基胶例外, 无差别出现。经显微镜研究指出, 在高湿度下, 表面降解较易发生, 可见吸收臭氧的效果也随弹性体而变化。同时, 在湿气存在下生成的降解产物是溶于丙酮的, 并生成了加成反应物。

在湿气存在时所以有较大的臭氧吸收量, 是因为有较多的双键被暴露了。这种解释与下述假定是一致的, 即臭氧分解橡胶在湿气存在下并不形成象在干燥臭氧存在下所产生的薄膜屏障。Criegee 等指出, 在极性溶剂存在下进行反应时, 烯烃的臭氧分解将产生不同的产物。在水存在下, 两性离子可能首先与水反应而成 α -羟基-氢过氧化物。



在这种条件下, 就抑制了臭氧氧化物和聚过氧化物的生成。可以预料, 这种 α -羟基-氢过氧化物容易分解(特别在高温下)而生成引发自动催化氧化的自由基。该反应相当于所谓“喷霜”现象, 后者要求臭氧和湿气两者都存在。这个过程已被当作臭氧催化