

莫斯科

MOSCOW 4-8 IX 84

国际橡胶会议论文选编

下 册

中国化工学会橡胶学会
化工部橡胶加工设计技术中心站

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО КАУЧУКУ И РЕЗИНЕ
USSR
84
RUBBER
МОСКВА
CONFERENCE MOSCOW 1984
INTERNATIONAL RUBBER

目 录

聚增塑剂6——一种能改善聚异戊二烯橡胶 (SKI—3S) 加工性能并可节能的	
有效增塑剂.....	(1)
高效蜡类防护剂研制原理.....	(12)
无帘线充气轮胎胎体的橡胶—纤维复合材料的制备原则.....	(19)
橡胶—金属、橡胶—有机纤维粘合现况.....	(26)
钢丝子午线载重轮胎的优越翻新性能.....	(46)
金属—聚合物界面层的相互作用及对粘结强度的影响.....	(57)
有关橡胶—金属粘结方法和粘结材料的经验体会.....	(63)
制造轮胎压型胶条的新设备和新方法的讨论.....	(72)
用三复合或四复合压出生产线的先进方法制备的轮胎部件.....	(79)
在橡胶制造业中辐射用于改性热处理和硫化.....	(90)
使用超高频能提高轮胎硫化效率.....	(96)
具有有效流体动力工况的卷材热处理的多功能设备.....	(101)
混炼胶的制备、加工工艺和设备的进展及其将来的趋势.....	(107)
混炼过程的连续检测.....	(117)
橡胶配方设计者用微型计算机.....	(125)
结晶度对氯丁橡胶混炼胶和硫化胶性能的影响.....	(135)
关于影响硅橡胶耐油性的各种因素.....	(144)
含有由二甲基对苯二甲酸酯制取的饱和和低分子聚酯树脂的弹性体胶料.....	(150)
用性能相关性的实验——统计学方法建立轮胎耐磨性与硫化胶配方及机械性能数学模型.....	(155)
异戊橡胶 (SKI—3) 的机械降解：分子量分布的变化对加工条件的影响，流变的判断准则.....	(166)
混炼胶加工规则的预测.....	(176)
相结构参数对橡胶混合物的性能及应力的影响.....	(185)
质谱仪在橡胶分析上的应用.....	(193)
热解气相色谱法用于控制轮胎生产用原材料的可能性.....	(198)
橡胶流变试验设备和试验方法——它们在研究、开发和质量控制中的应用.....	(208)
用模型区感应热强化和优选轮胎硫化条件.....	(216)
轮胎帘线与橡胶粘合的高反应性粘合剂.....	(223)
橡胶渗透性对钢丝帘线动态弹性模量的影响.....	(229)
次磺酰胺促进剂类型、硫黄用量和促进剂/硫黄的比例对胶料性能和橡胶/镀黄铜钢丝帘线粘合的影响.....	(235)
增强橡胶与镀铜钢丝粘合的新型增进剂.....	(242)

掺有丁基再生胶胶料的结构研究.....	(254)
氟橡胶废胶的再利用.....	(261)
聚氨酯弹性体的新进展.....	(268)
浇注聚氨酯弹性体制品的模制研究.....	(275)
以装备工业机器人系统进行部件制备和充气轮胎制造的整套设备机械化和自动化过程.....	(281)
一次法轮胎成型的可能性和适用范围.....	(285)
食品用胶乳的等级及其涂层的质量控制.....	(293)
轮胎X射线自动检验装置.....	(297)
能赋予橡胶高强度和优良流动性能的表面活性增塑剂和促进剂 (SAPA)	(304)
用于矿物填充弹性体的防焦硅烷偶联剂——BIS (三乙氧基甲次苯基硅烷) 多硫化物.....	(317)
测定加工性能和硫化程度的最新仪器——运动模腔流变仪.....	(325)

聚增塑剂6 —— 一种能改善聚异戊 二烯橡胶 (SKI—3S)加工性能并 可节能的有效增塑剂

Mignanelli E.

Development and Technical Assistance Department

BOZZETTO Industrie Chimiche S.P.A.

PEDRENGO (BG) —ITALY

富文元译 董诚春校

概 述

塑炼是胶料制造过程中的一个重要阶段,塑炼能促进配合剂良好的分散,还可降低橡胶的粘度。主要是对于象天然胶那样坚韧的橡胶。

过去十年来,能源费用的急剧增加,为了减少混炼所需的能量而又不降低胶料的质量,这对胶料生产者的压力很大。

在使用天然胶的情况下,添加如五氯硫酚之类的化学增塑剂进行塑炼就可以达到上述要求,这种化学增塑剂能够促进热氧裂解大分子。

然而,采用增塑剂进行塑炼的橡胶常常会发粘的,而硫化胶的抗张强力要明显下降。特别是在较高温度下老化之后,尤为严重。

为了克服这些缺点,主要是用另外选择的特殊的加工助剂;这些助剂起到象“物理增塑剂”的作用,而对聚合物键的断裂不起促进作用。并在其橡胶产成的胶料分子尚未过度断裂。

在以前的论文中⁽¹⁾已经叙述过用于生产以天然胶基体的粘性胶料的一种特效加工助剂,在那篇论文中作者曾涉及到了生产率的提高问题。

本文目的是在消耗能量尽可能少的情况下,改善用高结构—高表面积炭黑填充的聚异戊二烯橡胶胶料的加工性能,而且在考虑加工成本的前提下,通过添加聚增塑剂6 (Polylastol6) 来研究补强作用的最佳化,是为了对加工效率和产品质量都有相当益处而研制的。聚增塑剂6是一种特殊的物理增塑剂。

实验原材料、配方、加工方法和测定方法见本文附录。

结果和讨论

1. 准备

本文的根本目的是定量的描述添加特殊的加工助剂聚增塑剂-6进行混炼作业时的优良作用。

为了获得这些数据,以不同的混炼时间和逐渐增加聚增塑剂6的用量的方法混炼了许多个胶料。对所有的胶料不仅要胶料加工性能的试验,而且对硫化胶在不同时间的老化前后的物理性能都进行了试验。

本项研究的第一部分论述未硫化胶以及对“单位功(Wu)”的应用,单位功对于把实验室里的研究放大到工厂作业是一个有用的准则,因为“单位功”是一个与密炼机的容量和操作的速度的速度无关的参数^{[2][3]}。“单位功”用 MJ/M^3 表示,它代表混炼作业时单位体积的混炼所消耗的功;“单位功”是用作测量由于添加聚增塑剂6引起混炼的门尼粘度和挤出膨胀变化的一个独立的变量。

专门用作测定粘度的混炼胶是在B型班伯里密炼机里以一次混炼法制备,而测定挤出膨胀的混炼胶是在布拉本特塑性记录器(Brabender Plasticorder)里用相同的混炼方法制备的(表2)。

2. 未硫化胶料

(1) 粘度-功曲线

图1表示门尼粘度ML1-4 (100°C)是在聚增塑剂不同用量下对单位功的函数关系。

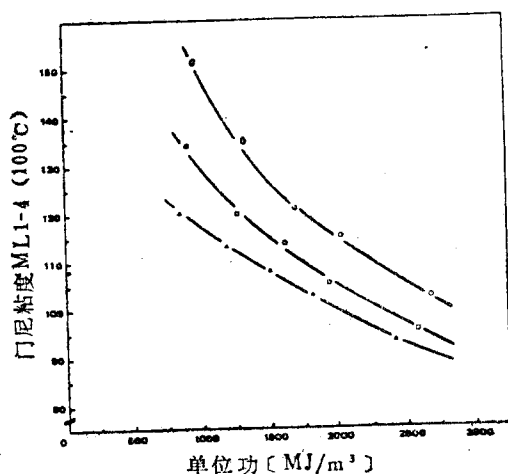


图1 门尼粘度与单位功的关系曲线及其对聚增塑剂6的函数关系。

○表示不加聚增塑剂6;

□表示每百份橡胶加2份聚增塑剂6;

△表示每百份橡胶加4份聚增塑剂6。

举例来说,要得到ML1-4 (100°C) 为100的胶料,当不使用加工助剂时需要消耗功为2232MJ/m³,而当每百份橡胶加入2份聚增塑剂6时,消耗功为1710MJ/m³或当每百份橡胶加入4份聚增塑剂6时消耗功为1350MJ/m³就能得到同样粘度的胶料。

按胶料的比重1.14g/cm³和1kwh=3.6MJ来计算,每百份橡胶只要加入2份或4份聚增塑剂6,生产一吨胶料就可以节电127kwh或215kwh。

除了被密炼机吸收的能量明显减少之外,由于相应的混炼时间的减少就可进一步地实现节省,因为较低的单位功等于较短的混炼周期。

产生上述这些节省的原因是:在填料混合和分散时产生的剪切应力的减少,从而额外地促使混炼温度的降低和聚合物的热-氧裂解。

这些作用可定量地用通常称之为“粘度功指数(VWI)”来表示;实际上门尼粘度ML1-4 (100°C)是与对数坐标图上的输入功相关的,这可以按下列公式的直线来表达。

$$\log ML1-4 (100^{\circ}C) = a \log W_u + \log b$$

式中斜率“a”(称为VWI)是橡胶-炭黑体系的特性指数,也是一个加工难易程度的一种测量单位。

当聚增塑剂6用量增加时,则斜率“a”降低,这表明在输入功小时粘度较低;因此使用加工助剂使胶料比较容易加工,并且在整个混炼过程中使聚合物的破碎速率降低。这不仅可以通过测定硫化胶老化前的抗张强力;而且可以通过测定硫化胶老化后的疲劳性能,表现得更为明显。

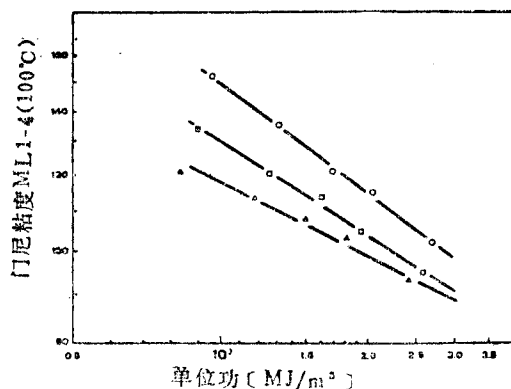


图2 “VWI”作为一种加工指数;聚增塑剂6对粘度-功曲线的影响

○表示不加聚增塑剂6;

□表示每百份橡胶加2份聚增塑剂6

△表示每百份橡胶加4份聚增塑剂6

(2) 挤出膨胀-功曲线

反映挤出膨胀与混炼时所需单位功的函数曲线可以提供有用的数据。关于说明填料的分散和混炼的容易程度。

当填料的用量固定时,由于填料的混合-分散作用,最初胶料的挤出膨胀增长,然

后达到一个最大值，最后当进一步输入功时，挤出膨胀开始降低。挤出膨胀的最大值则在90%以上的炭黑得到分散时的“单位功”的范围中产生。

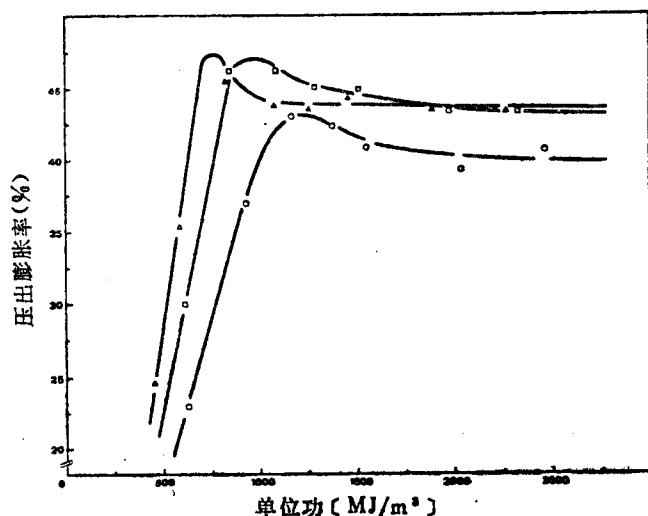


图3 聚增塑剂6对挤出膨胀—功曲线的影响

图3表示聚增塑剂6对与相应的输入功有关的挤出膨胀的最大值所处位置的影响。当加工助剂的用量增加时，则达到挤出膨胀峰值的输入功减少，同时最大挤出膨胀的绝对值也增加；这就表明聚增塑剂6对胶料的弹性记忆有积极的影响，并且提高了填充料的分散性。

(3) 150°C的硫化行为

测定不同混炼时间的混炼胶的硫变仪曲线，都显示同一种图形：当聚增塑剂6用量增加时，扭矩 Δ 和硫化时间 $t_c(90)$ 也相应增加，如图4所示，图中表示的是用4分钟混炼的混炼胶。

硫化时间的迟延与增塑剂6的特殊作用有关：由于混合阶段摩擦热的减少，聚增塑剂6对橡胶填料体系的热历程有显著的影响。

众所周知，扭矩取决于炭黑的填充量及其“结构”；由于添加了聚增塑剂6这种性能更明显，加工助剂的作用似乎是使填料的“结构”更高，和有效的填充量比实际的用量更高。这种作用可认为是聚增塑剂6所显示的特殊“湿润”作用^[4]，聚增塑剂6使弹性体活力更高，使之与填料的布局相适应，因此提高了弹性体向各个炭黑粒料的间隙的渗透作用。

(4) 180°C的硫化行为

180°C的硫变仪曲线被认为是测定混炼胶的相对的抗过硫性能的易行而可靠的方法。

以“ $t_c(90) - t_c(90)$ ”（见图9）的差异来表明的“硫化平坦线”能够解释硫化热对橡胶制品的物理机械性能的影响，硫化平坦区的宽度取决于硫化返原发生的快慢程度。图5表示硫化平坦时间与含不同量的聚增塑剂6在不同混炼时间的关系曲线。

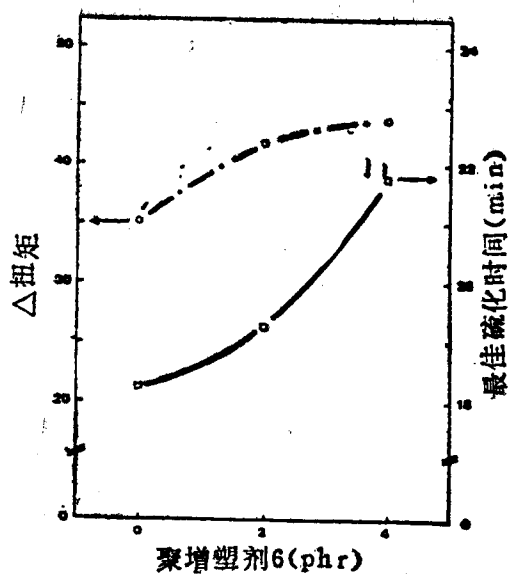


图4 150°C的硫化曲线
(混炼时间4分钟)

○表示扭矩
△ (英寸磅)
□表示最佳硫化时间 (分钟)

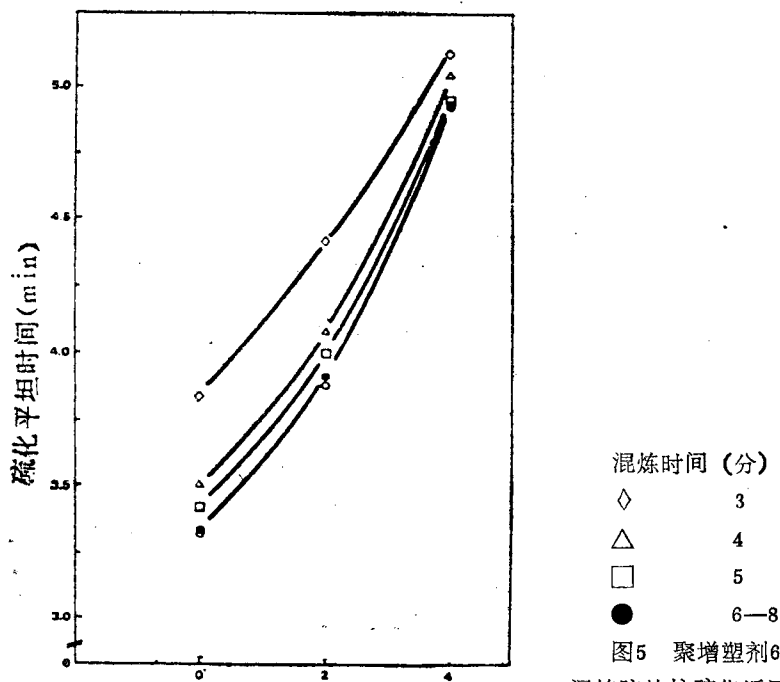


图5 聚增塑剂6对不同混炼时间的
混炼胶的抗硫化返原性的影响。

加工助剂对抗硫化返原性有积极的影响,随着混炼时间增加,这种影响就更加明显。

由于所有混炼胶的硫化体系是相同的，所以这些结果与上文已经讨论过的聚合物的破碎率相符合。

3. 硫化胶的性能

所有在B型班伯里密炼机里进行的第一段混炼母炼胶，为了添加硫化剂还要进行第二段混炼；然后在压片机上单独通过两遍出片，以达到补充混炼和使混炼胶均匀化的目的。

混炼胶在平板硫化机上以 150°C 和 180°C 和它们的最佳硫化时间 $t_1(90)$ 进行硫化。为了简便起见，报告中的所有数据都是以混炼4分钟的母炼胶为依据的。

(1) 老化前的胶料的物理机械性能

图6中所描述的是老化前硫化胶的物理机械性能。已从图4的流变曲线上看到了定伸强度和硬度是随扭矩 Δ 的图形而变化的。抗张强度和抗撕裂性在很大程度上取决于聚增塑剂6的用量。当加工助剂增加时，这两种物理机械性能都有所提高。用较长时间混炼和 180°C 硫化的混炼胶也显示出相同的倾向。

由于硫化胶的物理性能随着聚增塑剂6用量的增加而得到提高，这种辅助的表面活化剂的作用在吸留橡胶的团粒上担当着重要的任务^[5]。

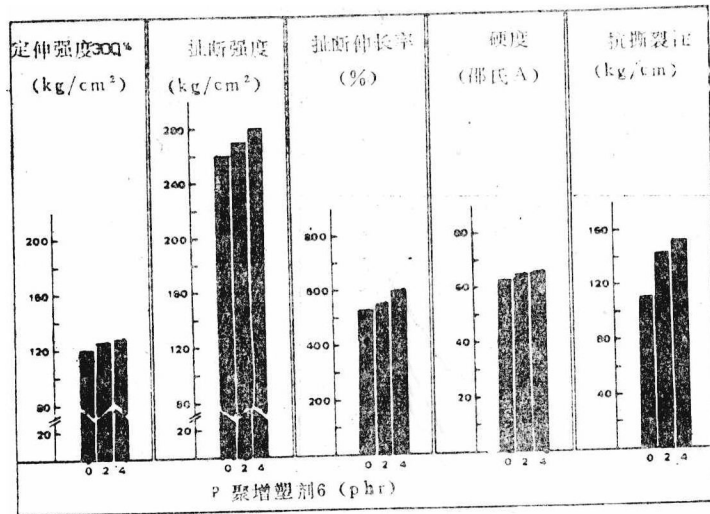


图6 老化前的硫化胶的物理性能 (在 150°C 时硫化)

(2) 老化后硫化胶的抗张性能

在图2所示的粘度-功的曲线中，对数坐标图表明当聚增塑剂6的用量增加时，“VW1”(斜率“a”)减少，这种作用由于聚合物破碎率减少引起的，因此通过添加的操作助剂增量，硫化胶在老化后可以保持一个较高的抗张性能。这一点可以由 90°C 的烘箱分别以1、2、3、5、10天的热空气老化得于验证。

图7a—7b来表明抗张强度和扯断伸长率在不同用量的聚增塑剂6的情况下老化时间的函数。在图7a和7b矩形图左面两张图描绘了相同性能的保持率。

图8表示试样在 90°C 的环境中不同老化时间的压缩变形。

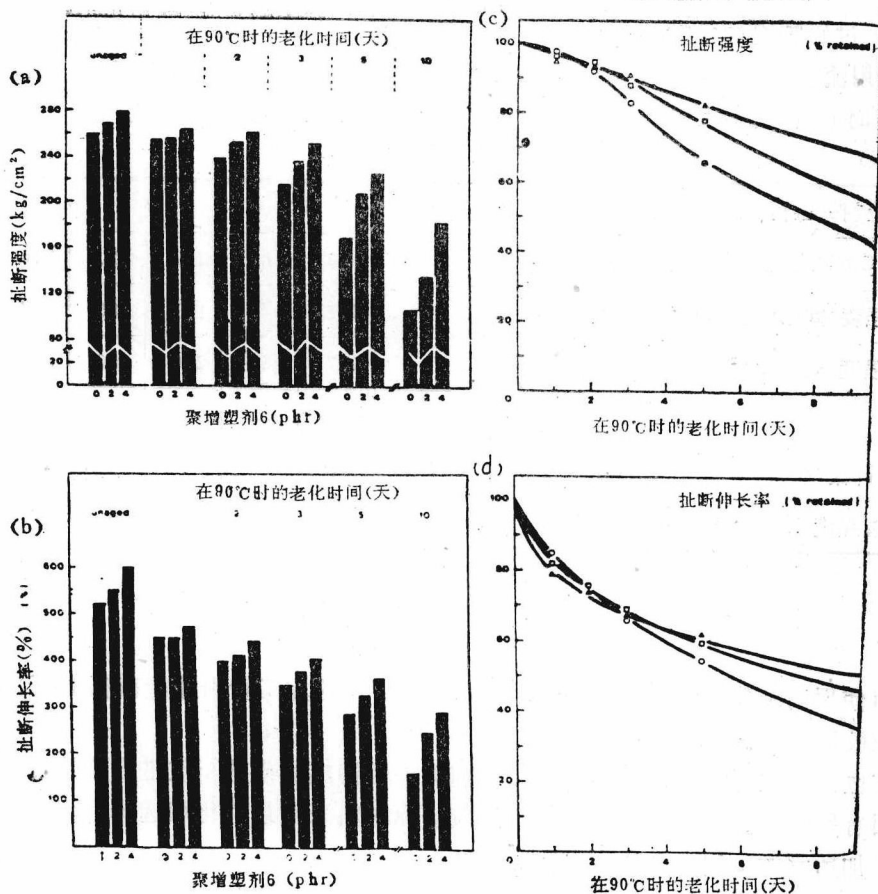


图7 老化后的抗张强度和扯断伸长率是不同用量的聚增塑剂6和老化时间的函数
 ○ 表示未添加聚增塑剂6; □表示每百份橡胶添加2份聚增塑剂6; △表示每百份橡胶添加4份聚增塑剂6

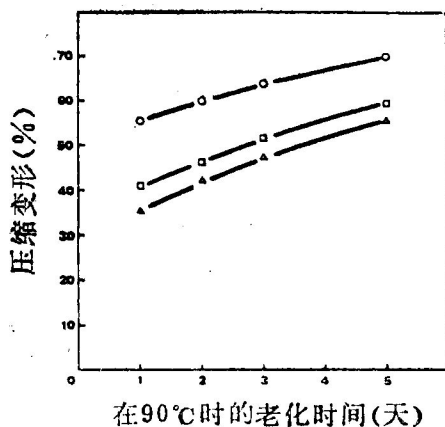


图8 压缩变形与老化时间的关系
 ○表示未添加聚增塑剂6; □表示每百份橡胶添加2份聚增塑剂6; △表示每百份橡胶添加4份聚增塑剂6

(3) 过硫胶料的性能

除了用流变仪测出在180°C时的硫化返原时间(图5)外,还可以将试样在180°C时过硫一段时间(大约相当于 $t_c(90)$ 四倍的时间),测定其抗硫化返原性。

表1

过硫对物理性能的影响

聚增塑剂6(每百份胶的用量份)	0		2		4	
	3	12	3.2	12.8	3.5	14
180 °C的硫化时间(分钟)						
定伸强度 300%kg/cm ²	102	73	107	85	103	97
抗张强度 kg/cm ²	197	119	230	150	256	216
扯断伸长 %	510	435	550	490	610	565
硬度 邵氏 A	59	59	62	61	62	92
耐撕裂强度 kg/cm	84	31	114	33	141	45

结论

只有使用高结构-高表面积的黑,消耗相当大的加工费用才能获得具有良好使用性能的橡胶混炼胶。

本文也许对在可能耗费最少的能量的前提下保持成品或甚至改进成品的必要的物理性能方面有所贡献。这个问题通过对混炼胶的原材料采取规范化和选择在混炼作业的最初阶段添加适宜的助剂已经得到解决。

本文的主要目的就是进行一种实验以研究“物理增塑剂”对以合成聚异戊二烯橡胶为基体的高补强混炼胶的加工性能的定量效益。

这种称为聚增塑剂6的加工助剂具有把两个互相矛盾的要求统一解决的能力:减少加工费用和使用高结构-高表面积的黑进行补强。

本文中报告的试验数据表明使用适当的加工助剂可以得到下列各项效益。

(1) 减少聚合物的破碎

在本试验中使用的添加剂,基本上起一种“分子滑动剂”(“molecular slip agent”)的作用。可明显地减少在混炼的不同阶段由密炼机的剪切应力所产生的热冲击;这就促使聚合物破碎的减少,并且能使长时间老化后的胶料仍保持较高的抗张性能。

此外,由于对抗硫化返原性有积极的作用,因此在相对高温下可能发生的过硫不会明显地降低成品的疲劳性能。

(2) 大量节省能量

绝大部份的能量是消耗在混炼的最初阶段,即称之为“混合阶段”的基本过程,在此阶段中包括弹性体渗透到填料团粒之间的间隙的过程。因此,为了节省较多的能量,设计一种在这个阶段而不是在混炼作业的其他阶段起作用的添加剂是非常必要的。

聚增塑剂6,因为能使橡胶具有较低的粘度,正好可加快弹性体渗透到炭黑空隙之中的速度,所以可把输入的能量减少到最低程度。

此外，在给定的混炼时间里，混炼胶的粘度比未加助剂的单纯靠塑炼得到的粘度明显地低；因此，在粘度相同的情况下，含有加工助剂的混炼胶所需的混炼时间较短，因而仍可减少输入能量；

(3) 增强了橡胶-填料的相互作用

聚增塑剂6对于炭黑的补强，无论在中度应变的物理性能方面或在疲劳性能方面都有提高的倾向。这也许是由明显的湿润作用引起的，由于吸留橡胶的相对增加，这种作用有助于炭黑的结构发挥更大的活动能力。

参 考 文 献

- (1) Mignanelli E., presented at Assogomma meeting - Milan, october 1982;
- (2) P.R. van Buskirk and others, Rubber Chem. Technol. 48, 577 (1975);
- (3) S.B. Turezky and others, Rubber Chem. Technol. 49, 1 (1976);
- (4) I. Pliskin, Rubber Chem. Technol. 46, 1166 (1973);
- (5) N. Tokita and I. Pliskin, Rubber Chem. Technol. 46, 1218 (1973);
- (6) E.S. Dizon, Rubber Chem. Technol. 49, 12 (1976).

附 录

(1) 配方

聚异戊二烯橡胶 (SK1—3S)	100
聚增塑剂6	0—2—4
菲利炭黑 (Philblaok) N220	60
氧化锌	5
硬脂 胶	0.5
防老剂 (ANOX HB)	2
硫黄	2
促进剂 (MERAMID M)	0.6

(2) 原材料

在全部混炼试验中我们使用：

——苏联的合成聚异戊二烯橡胶 (SK1—3S) ,

门尼粘度ML1—4 (100°C) 70, 顺式1, 4聚异戊二烯橡胶的含量为 97%

——由意大利菲利普炭黑厂生产的N220炭黑 (中超耐磨炉黑), 比表面积 (N₂ 吸附) 120米²/克, 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的需要量为1.12厘米³/克。

——防老剂 (2, 2, 4—三甲基—1, 2—二氧化喹啉), 促进剂 (N—氧二乙撑苯并噻唑次磺酰胺) 和由Bozzetto化学公司生产的加工助剂 (聚增塑剂6)

(3) 混炼方法和设备

开始温度: 90°C 转子速度: 80转/分钟 上顶栓压力: 3公斤/厘米 填充系数:

0.72a为混炼和挤出研究: “一次混炼” 投入聚合物和聚增塑剂6 (当需要使用时): 0分钟——投填料和干燥的粉剂; 1分钟——根据不同的混炼时间 (见表2) 排料。

b) 为硫化胶性能的研究: “第二段混炼” 投入二分之一的母炼胶: 0分钟——投硫化剂和二分之一的母炼胶; 0.25分钟——排料; 0.5分钟——在压片机上压片; 通过两次。

混炼是在B型 班伯里 密炼机和带一个班伯里 机头的PLE651 布拉 本特塑性 记录器 (Brabender Plasicorder) 里进行的。

通过下列公式以MJ/m³计算单位能耗“Wu”：

a装有功率计的班伯里 密炼 机：

$$W_u = W_t / V_b = 3.6 / V_b \int_{t_1}^{t_2} p(t) dt$$

b装有扭矩—时间记录仪的布拉本特塑性记录器：

$$W_u = W_t / V_b = \frac{2 \times S_r 10^{-6}}{V_b} \int_{t_1}^{t_2} M(t) dt$$

式中：W_u是单位功

MJ/m³；

W_t是总的功

Kwh；

V_b是胶料体积

m³；

S_r是转子速度

rpm；

P(t)是功率

Kw (时间的函数)

M(t)是扭矩

Nm (时间的函数)

t是时间，班伯里密炼机以小时为单位；布拉本特塑炼机以分钟为单位

(4) 测定

——门尼粘度：ML1—4 (100°C)根据美国材料试验协会 (ASTM)D1646—74测定；

——抗张性能：根据美国材料试验协会 (ASTM) D412—75测定；

——压缩变形：根据美国材料试验协会 (ASTM) D395—75 (方法B)测定；

——热老化：在可隔离的热空气烘箱中90°C，1、2、3、4、5、10天；

——挤出膨胀 (DS%)：根据收缩量 (S) 用下列公式计算：

$$DS = \frac{100S}{100-S}$$

——挤出收缩量 (S)：我们使用一台布拉本特塑性记录器，它装有一台100W (D=19.1毫米 L/D=10)的挤出机，压缩比1:1

操作条件：口型3毫米——60转/分钟——混炼室温度120°C。对于每一种试样，都测定三个100厘米长的挤出材料 (冷却后)，并且根据下列公式计算收缩百分率：

$$S = \frac{1-LdA}{W} 100$$

式中：L是挤出料 (100厘米) 的长度；A是口型断面的面积，厘米²；d是胶料的比重，克/厘米³；W是重量，克 (三个挤出料的平均重量)；

——流变仪：用孟山都100型硫变仪测定硫化的动力学性能；图9是表示硫变曲线的示意图；

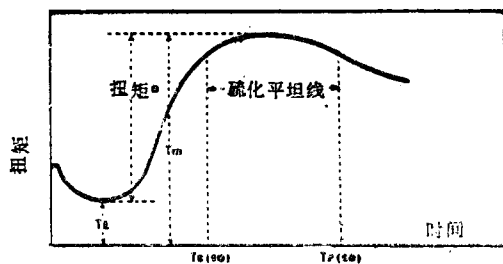


图9 硫变曲线的示意图

图中： T_m 和 T_1 分别是最大和最小的扭矩；扭矩 Δ 是 T_m 和 T_1 之间的差；

$t_s(2)$ 是扭矩从最小值增加两个单位所需的时间；表明混炼胶的焦烧倾向；

$t_c(90)$ = 达到总扭矩的90%所需的时间；表明最佳的硫化时间；

$t_r(90)$ = 在扭矩的最大值 T_m 之后，达到总扭矩90%所需的时间；

硫化平坦时间 = $t_r(90) - t_c(90)$

其差表示抗硫化返原性的指数。

表2

混炼时间和单位功的关系

单位功 (兆焦耳/米 ³)	a 班伯里密炼机			b 布拉本特塑炼机		
聚增塑剂6 每百份胶的用量	0	2	4	0	2	4
2	—	—	—	636	613	574
混炼 3	950	907	832	917	833	806
时间 4	1321	1256	1181	1158	1093	1056
(分钟) 5	1685	1602	1497	1362	1282	1256
6	2030	1933	1807	1550	1516	1450
8	2678	2574	2405	2071	1978	1892
10	—	—	—	2493	2327	2273

注：上述数值是静功率，除去了空机运转所需的非生产功。

高效蜡类防护剂研制原理

Mavrina P.M., Angert L.G.

Scientific Research Institute of the Rubber Industry, MOSCOW, USSR

阮桂海译 陈宏韬校

主要包括具有分子量从350至800的正链烷烃、异链烷烃和环烷烃类物质的蜡类应用，被公认为是硫化橡胶耐臭氧龟裂最简单有效和经济的防护方法^[1]。

蜡类的防护作用是基于在橡胶表面形成连续的保护膜以防止橡胶与大气中的臭氧直接接触。该保护膜是由蜡从橡胶料内析移出来，并在橡胶的表面形成蜡的结晶。这种膜具有相当紧密结晶性结构和低的臭氧渗透性。

一对于不同品种橡胶的硫化胶其防护效能不同，且功效低；

一防护作用的温度范围窄，只是在温和气候或只在炎热气候的情况下，才对橡胶有防护作用；

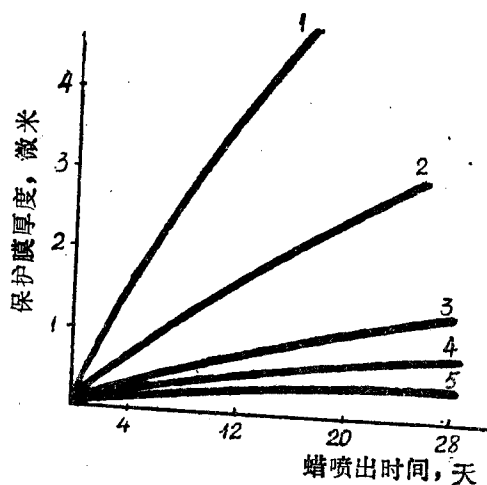


图1 在极性橡胶和非极性橡胶硫化胶料表面石蜡保护膜形成的反应动力学

1—丁苯橡胶(SKMS—30RP)；2—异戊橡胶(SKI—3)；3—丁腈橡胶(SK N—18)；4—丁腈橡胶(SK N—26)；5—丁腈橡胶(SK N—40)

一保护膜的强度低，因此在橡胶表面形成碎片，以致削弱橡胶制品的性能和橡胶的基本特性。

为了研究创造高效防护蜡的原理，克服上述缺点，因此对蜡类的防护臭氧作用的机

理, 根据生胶类型, 老化温度以及该蜡类的碳氢化合物组成和馏分进行了调查研究。

橡胶的类型与蜡的臭氧防护作用的关系

在橡胶表面形成的蜡保护膜厚度是决定该种蜡防护作用的主要因素之一。应特别重视在不同橡胶硫化制品中保护膜形成的速度^[2]。

在不同橡胶的硫化胶制品表面, 于 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 时, 蜡保护膜形成的反应动力学示于图1。

根据不同橡胶的硫化胶其保护膜形成的速度按顺序排列如下: 丁苯橡胶 (SKMS—30RP) 硫化胶大于异戊橡胶 (SKI—18) 硫化胶大于丁腈橡胶 (SKN—18) 硫化胶大于丁腈橡胶 (SKN—26) 硫化胶大于丁腈橡胶 (SKN—40) 硫化胶^[3]。

如上所述, 在丁腈橡胶硫化胶中石蜡的栖移速度比在非极性橡胶中的速度慢得多。很可能是由于高密度的丁腈橡胶的湿强度 (green strength energy) 的关系。该种胶的湿强度 (生胶强度) 是随丁腈18至丁腈40而增加, 即自 $87\text{cal}/\text{cm}^3$ 增至 $100\text{cal}/\text{cm}^3$ 。

(而非极性橡胶的湿强度则为 $70\text{cal}/\text{cm}^3$)^[4]。生胶湿强度的高能, 阻碍石蜡烃扩散到橡胶表面。在这种情况下, 具有低分子量的正规结构的烃类要比其它烃类容易喷霜, 而异链烷烃的栖移速度则低得多。

根据相同栖移时间 (五天) 覆盖在硫化胶表面的蜡的有效保护功能排列的橡胶顺序与根据保护膜形成的速度的排列顺序多少有所不同^[3] (表1)

石蜡在丁腈橡胶 (SKN—18) 硫化胶中尽管其保护膜的厚度较薄 (图1), 但显示出最大的防护作用。为了弄清这个原因, 经过对该保护膜的结晶结构进行了研究之后, 后者 (指较薄的保护膜—译者) 显示出晶体具有均匀和密集的特性 (图2a)。可以看出在非极性橡胶的硫化胶中, 即丁苯橡胶 (SKMS—30RP) 的老化系数 (Protection coefficient) 最高, 这可用石蜡的喷出速度高来解释 (图1), 然而, 在这种情况下, 保护膜的结晶结构是很疏松而粗造的 (图2b)。

表1

在不同硫化胶中石蜡的防护作用

橡胶类型	大气老化 (莫斯科地区)	臭氧老化 (臭氧浓度 1×10^{-3} 体积%)
	老化系数 $K = \frac{\text{被防护硫化胶出现龟裂的时间}}{\text{未被防护硫化胶出现龟裂的时间}}$	
异戊橡胶SKI-3	10.3	7.7
丁苯橡胶SKMS-30RP	30.0	21.0
丁腈橡胶SKN-18	50.0	30.0
丁腈橡胶SKN-26	32.0	16.6
丁腈橡胶SKN-40	13.0	8.5

鉴于上述情况, 由此得出在开发使用于中等温度下丁腈橡胶硫化胶的有效蜡类时; 必须考虑该石蜡主要应具有较低分子量 (350—500) 的正链烷烃。

为了增加对非极性橡胶硫化胶的保护效能, 必须使用含有占优势的异链烷烃的石蜡, 它将形成微晶与密集结构的膜。

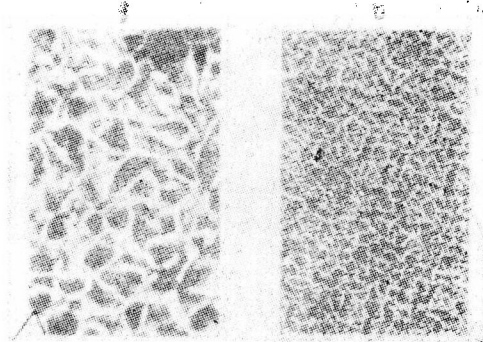


图2 取自橡胶表面的石蜡膜结晶结构

(偏光放大190倍)

a—丁腈橡胶 (SKN—26)；b—丁苯橡胶 (SKMS—30RP)

蜡类的臭氧防护作用与老化温度的关系

蜡类的防护作用的温度范围取决于蜡喷至橡胶表面的温度⁵⁾。

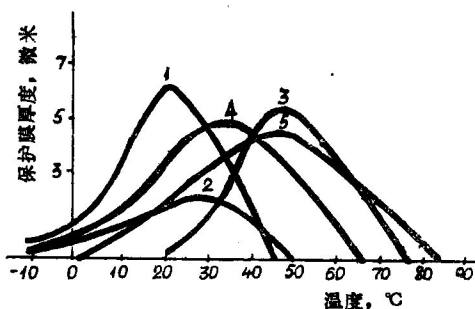


图3 不同温度下, 各种蜡在丁苯橡胶 (SKMS—30RP) 硫化胶中喷出的曲线图

1—石蜡; 2—SVOZ—60; 3—地蜡; 4—Paralite 17; 5—Parazon II[对羟基联(二)苯]

在图3中给出蜡喷出与温度的极值曲线, 此极值的出现, 来自两个因素的挑战—蜡在橡胶中的溶解性和扩散性。这两个因素都因温度的升高而增长, 但它们对喷出过程(工艺)产生相反的效果。

不同的蜡是以最佳温度相关连的最大成膜厚度, 保护膜的形成速度和成膜温度区来区分的。

由此推断, 不同的蜡只有不同的温度下才有效。因此具有从 -10°C 至 $+50^{\circ}\text{C}$ 喷霜范围在 $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ 喷出最大的蜡类, 在中等温度下是有效的, 而具有自 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 喷霜范围, 且在 55°C 喷出最大的蜡类, 在高温下是有效的(表2)。即前者在温和气候下有效, 后者则在炎热气候下有效, 外露(展现)(reveal)分馏物最有助于保护膜的形 成和提高各种温度条件下橡胶的抗臭氧性能, 根据不同溶化温度进行精馏, 地蜡(Ceresin 80)有13种馏份, 而石蜡则有6种馏份。

在研究喷霜与这些馏份的防护作用中, 发现地蜡—80的烃类数量最高, 包括具有最佳