

橡 胶 译 文

第 五 期

上海橡胶工业制品研究所主编

1965年8月

編 者 的 話

《橡膠譯文》自從創刊以來，已接連辦了五期，從每期發行數字遞增情況來看，說明它很受讀者支持和愛護，只是我們在選題、串編、出版、發行等各個環節上沒有配合好，致使它在內容和形式上尚存在一定問題，亟待改進。

在內容方面，我們採用尽可能與生產實踐相結合的譯文，即使採用一兩篇理論性文章也力求從實用出發以不脫離現實為前提，例如在本期中的“在大的溫度範圍內類橡膠聚合物併用體的應力松馳性能”一文即具有這樣的特點。另外在選題方面我們優先考慮的是跟當前行業生產關係較密的題材，如本期的“氯丁膠粘劑”“汽車輪胎中橡膠含量對其工作能力的影響”即是。另外我們還選取部分國外關於橡膠方面的新應用的文章，有利於業內外廣大讀者有選擇性地為我國的橡膠工業開辟更廣泛的天地，如本期所載的“圓筒形橡膠—金屬活動接頭”“機車中心支承橡皮錐體減震器”即屬於這一類。

總之我們的工作做得很不够，有待業內外廣大讀者不斷給我們提供寶貴意見，使其更好地發揮它應有的作用。

上海橡膠工業制品研究所

1965.

第五期 橡胶 译文

目 录

1. 氯丁胶粘剂	1
2. 矩形橡皮减震器的计算	12
3. 圆筒形橡胶—金属活动接头	32
4. 聚乙烯在胶料中的应用	48
5. 汽车轮胎中橡胶含量对其工作能力的影响	52
6. 机车中心支承橡皮锥体减震器	58
7. 测定炭黑在生胶胶料和硫化胶中分散度的方法	66
8. 在大的温度范围内类橡胶聚合物并用体的应力松弛性能	69
9. 应用二甲基胺苯二酰胺基甲烷作为第二硫化促进剂的可能性	77
10. 混炼过程中机械加工条件对混炼胶和硫化胶性能的影响	84
11. 用光度法测定橡胶工业中各种原材料颜色	92
12. 氧化锌与橡胶在密炼机中的混炼	98
13. 橡胶作为火箭燃料	107
14. 平齿形传动带的参数与规格	120

氯丁胶粘剂

氯丁胶粘剂可以概括分成“固化”与“不固化”两类，在工作温度很高，足以使不固化胶粘剂软化以致脱粘的情况下，就得使用固化氯丁胶粘剂。固化氯丁胶粘剂可以配用超速促进剂，在室温下硫化，或使用活性较小的促进剂，通过加热硫化。

凡用于室温或略高于室温条件下的氯丁胶粘剂，其未硫化薄膜即具高的内聚力，故不需要固化。通过使用某些树脂，还能制得在中、高温下仍保持高内聚力的不固化氯丁胶粘剂薄膜。

溶剂型氯丁胶粘剂可分成胶鞋胶粘剂及工业胶粘剂，胶鞋胶粘剂又可分暂粘型及永久型等两类。暂粘型氯丁胶粘剂用于钉鞋前使鞋跟定位；而永久型氯丁胶粘剂则用来粘合无钉鞋类。

工业用氯丁胶粘剂可采用固化或不固化型的，前者常用来粘合车门海绵条；后者用来粘合气球接缝。

一 氯丁胶类型选择

各类氯丁胶都能用作胶粘剂的基本材料，但随着类型不同，制得的胶粘剂性能也不相同。今一一介绍于后：

氯丁KNR—比其他任何类型容易增塑（通过化学或軋炼方法），但胶层内聚力较低，故使用较少。

氯丁GN及GNA—结晶慢，适用在要求粘性保持较长但内聚力要求不高的场合。其干膜能在室温或高温下迅速固化。GNA含有防老剂A（这是它跟GN唯一不同处），故不适用于在光照射下要求不变色的用途。

氯丁GRT—大体上与GN型类似，但结晶速度较慢，故粘性保持期长，内聚力特别低。

氯丁W—结晶速度>GN型，强力也较高，粘性保持性极佳（略逊于GN型），此外在老化过程中，其粘性的增减均比GN型稳定，它还能在室温下固化，虽固化速度不及GN型快。

氯丁WRT—与W型相似，但结晶较慢，内聚力较低。

氯丁WHV -与W型相似，但塑性大得多，粘度也较高，其薄膜具有高得多的内聚力。

氯丁CG -用于溶剂型氯丁胶粘剂，属于快结晶氯丁胶，用于鞋跟及汽车窗条的粘合。但有老化后变色，塑性下降及储存期短的缺点。

氯丁AC -是在CG型基础上改良的，故有氯丁CG的优点而无其缺点。它不变色，储藏期也长。

氯丁AD -是快结晶氯丁胶中最新的品种，性能大致与氯丁AC相似，但生胶稳定性（包括色泽及可塑性）均大大超过氯丁AC，能在70°C下曝晒数周而不产生色泽变化（氯丁AC在同样条件下经过七天即变成黑色）。

溶 剂

氯丁胶溶于芳香烃溶剂（如甲苯）、氯化物如四氯化碳、酮类如甲乙酮，但不溶于脂肪烃溶剂（如丙酮及乙醇），此外也溶于芳香溶剂与脂肪溶剂的混合溶剂中。氯丁胶还部份溶于某些酯类（如醋酸乙酯），并全溶于醋酸乙酯与烃类（包括单独使用不溶解氯丁胶的脂肪烃溶剂）的混合溶剂。又如环己烷与甲苯（85:15）的混合溶剂也能快速溶解氯丁胶。此外，氯丁胶在某种溶剂中虽不溶解，但在两种溶剂的混合液中却往往能有效地溶解，如丙酮+己烷即是。表1列示几种氯丁胶粘剂的二组份混合溶剂。

表1 氯丁胶用的双组份溶剂

组 份 A	组 份 B	组份A的比份（体积%）
丙 酮	环 己 烷	30~60
丙 酮	己 烷	30~60
丙 酮	庚 烷	30~60
丙 酮	煤 油	30~60
甲 乙 酮	己 烷	30~100
甲基异丁酮	己 烷	30~100
醋酸甲酯	己 烷	30~60
醋酸乙酯	己 烷	40~80
苯	己 烷	40~100
甲 苯	己 烷	40~100

凡采用丙酮混合溶剂的 G N 及 C G 氯丁胶粘剂都是不稳定的，有的在 82°F （室温）下存放一天即胶凝；在 121°F 下经 24 小时后则全部胶凝。凡以甲乙酮、醋酸甲酯及醋酸乙酯为组份 A 的氯丁胶粘剂均呈稳定。所有以 A C, A D, W, W R T, 及 W H V 氯丁胶为基料的胶粘剂在含丙酮的溶剂中均呈稳定。

由两种非芳溶剂或非芳 / 芳香溶剂组成的混合溶剂，它们的粘带性比芳香混合溶剂低，老化后的粘度下降亦较少。

溶剂的选择 随着溶剂不同，所得胶粘剂的物理特性亦不同，例如 G N 氯丁胶粘剂采用醋酸甲酯（30） / 乙烷（70）混合溶剂，由于醋酸甲酯挥发较快而首先逸失，留下不溶解氯丁胶的己烷，结果因氯丁胶所吸收的己烷为数极微，而使己烷也得以迅速挥发，得到高的粘合力。使用这样的溶剂也有缺点，即皮膜容易变糙，涂刷易于结块，故实用意义不大。

若以甲乙酮代替上述混合溶剂中的醋酸甲酯，则己烷变成了低沸组份，结果随着己烷的挥发，甲乙酮 / 己烷之比逐渐增大。如果甲乙酮的体积份保持 30~100% 的话，则残留的混合溶剂将始终为氯丁胶的溶剂，胶粘剂也将始终易于涂刷施工而不会出现纤维状物。

选择氯丁胶粘剂的溶剂时，首先取决于所需的挥发速度，若要求在几分钟内完成粘合，必需采用快挥发混合溶剂（例如：1/3 甲苯 + 1/3 己烷 + 1/3 醋酸乙酯）；如挥发速度不怎么重要，则可用挥发速度中等的甲苯单一溶剂。

在使用不同溶剂时，薄膜粘性在一定范围内亦会波动，以二甲苯为溶剂的胶粘剂的有效粘性期，比用甲苯溶剂者为长。

表 2 溶剂对于氯丁胶粘剂粘度的影响 (单位厘泊)

基本配方：氯丁胶 100 氧化镁 4 氧化锌 5
 胶粘剂组份：基料 1.5 磅 溶剂 1 加侖以下

溶 剂	氯 丁 胶 型 别	AC	W	CG	GN
甲 苯		2,700	1,600	2,200	1,100
甲苯 (20) + 环己烷 (80)		3,000	1,700	3,900	1,000
甲苯 (20) + 醋酸乙酯 (80)		1,500	1,200	500	300
甲苯 (20) + 甲乙酮 (80)		1,500	1,100	400	300
甲苯 (30) + 醋酸甲酯 (70)		1,500	1,100	500	400
丙酮 (40) + 己烷 (60)		1,200	800	400	300

通常，以混合溶剂制得的胶粘剂的粘度比单一溶剂制得的为低，但采用环己烷 (80) + 甲苯 (20) 混合溶剂者例外。应慎防以芳香溶剂比份不足的混合溶剂制取低温下曝露使用的胶粘剂，但若芳香溶剂偏多时，则又可能发生氯丁胶凝结。低温 (-40°F) 胶粘剂的溶剂，以三组份构成的 (甲苯醋酸乙酯、汽油各 $1/3$) 为最理想。

三 氯 丁 胶 粘 剂 配 方

基本配方 氯丁胶粘剂配方跟其他氯丁胶配方一样，应包括氧化镁、氧化锌及适当的防老剂。这既适合于纯胶，亦适合于填充胶料，且能提供极好的薄膜性能。金属氧化物能起酸接受体作用，从而减少对织物的破坏。氯丁胶粘剂的基本配方如下：

氯丁胶	100
煅烧 MgO	4
防老剂 D	2
ZnO	5
溶 剂	根据需要

要使氯丁胶粘剂具有极佳的储藏性能，就得看用什么类型的氯丁生胶，或则采用不固化系统。氯丁胶粘剂的薄膜可在室温下缓慢固化，而采用何种类型的生胶则又取决于具体应用。A C或A D型氯丁胶粘剂因有快粘性最为常用，它们一与被粘表面接触即产生高粘力，原因是这两类氯丁胶具有高度结晶性。又知要求较长的粘性保持期，可单用W或WRT型，或使A C与A D型并用。

填充剂 常用填料如陶土、碳酸钙、炭黑等均可加入上述基本配方中，以降低成本，但都会影响薄膜的内聚力。它们也可用来补强，其中水合硅酸钙及沉淀白炭黑最有效。硅酸钙与陶土对薄膜强力作用的对比见表3。

胶料序号 配合剂	1	2	3	4
氯丁GN	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4
防老剂D	2	2	2	2
ZnO	5	5	5	5
硅酸钙	—	10	20	—
陶土	—	—	—	20
甲苯	25%(固)	25%(固)	25%(固)	25%(固)
内聚力(布与布)磅/时	9	26	33	7
胶粘剂在158°F 玻璃上的稳定度 (出现凝胶天数)	5	9	11	7

硅酸钙兼能改善薄膜的内聚力与稳定性；陶土则可略微改进胶粘剂在158°F下的稳定性，但使强力有所下降。硅酸钙还能增进GN型以外的各型氯丁胶粘剂的内聚力；然而在W或A型中即使使用2份也会引起触变，要消除这种触变现象，可加用10份左右的酚醛（不管是热塑性还是热反应性的）树脂。

防老剂 各种氯丁胶均应使用一种良好的防老剂，如不计较变色，可以采用防老剂A或D；要求不变色时，则应采用不变色剂。

老剂，如 Zal ba (一种化合酚)。

树脂 为了获得较长期的粘力，较大的内聚力或对特种表面的粘力，常在氯丁胶粘剂中配用树脂，其中有的是低熔点热塑性树脂；有的是能与氧反应获得高耐热性的改性树脂（亦称热反应树脂）。低熔点热塑性树脂包括某些酚醛树脂及改性萘烯、古马隆印及氢化松香等。所有此类树脂均能延长氯丁胶粘性期；但其中只有酚醛树脂对金属、玻璃及其它硬质表面有特殊粘力，使用各该热塑性树脂均会降低干膜的耐热性，但对室温下的内聚力并无显著影响。

某些酚醛树脂（如丁基酚醛）原来是低熔点热塑性树脂，它们能与某些氧化物（如 MgO ）反应生成高熔点改性树脂，有时熔点可 $>500^{\circ}F$ ，氯丁胶粘剂若含有此类改性树脂能很快地把溶剂挥发掉；并且无论在室温或高温下都能获得高的内聚力，这种改性树脂能溶于溶剂，与氯丁胶也是相溶的，因此常用在氯丁胶浆中。

氧化镁将在室温下以两种方式跟树脂反应：或先与溶剂混成浆状；或树脂本身中即含有氧化镁。在没有水的情况下，树脂将不与氧化镁反应。如果 100 份胶粘剂中含 1 份水时，反应需历时 30 分钟或不到一些。为说明酚醛树脂与氧化镁之间的反应情况，曾作过不同用量比（树脂 / 氧化镁）的胶浆试验，并测定所得改性树脂的灰份（%）和熔点，结果载如下表：

表 4 不同氧化镁用量对氯丁胶粘剂中灰份和熔点的影响

热反应树脂		45
苯		450
氧化镁		变量
氧化镁	灰份 (%)	熔点 ($^{\circ}C$)
0	0.05	85
0.5	1.25	111.6
1.0	2.17	147.4
1.5	3.1	153
2.0	4.0	156
2.5	4.8	196 分解
4.0	7.2	265 分解
8.0	7.0	260 分解

可見氧化鎂的最宜用量应为树脂用量的 10%，这一比值在氯丁胶粘剂中不可再少，又树脂跟氧化鎂在室温下的反应需历时 1 小时完成。这一反应在甲苯+己烷的等量两组份溶剂或甲苯+醋酸乙酯+己烷的等量三组份溶剂中均能迅速完成；但在酮、酯或酯+甲苯的溶剂中不能迅速进行。所得胶粘剂的耐热性均随熟成程度而不断改善。

如前所述，溶剂会影响改性氯丁胶粘剂薄膜的耐热性，其差别与不同溶剂中氧化鎂跟树脂的反应速率有关，下表说明：不同溶剂组份对老化前后粘力值的影响：

表 5 溶剂对氯丁胶粘剂薄膜耐热性能的影响

配 合 物 \ 配 方 序 号	5	6	7	8	9
氯丁 A C	100	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4	4
ZnO	5	5	5	5	5
热反应酚醛树脂	45	45	45	45	45
甲 苯	600	-	120	-	120
醋酸乙酯	-	-	-	300	-
甲乙酮	-	300	240	-	300
工业汽油	-	300	240	300	300
老化前粘合力 (布层/布层) 140° F 测得 磅/时	20	7	5	6	9
老化后粘合力 75° F×30 天后测得 磅/时	24	18	16	17	18

此外，热反应树脂的用量也能影响薄膜的耐热性能，见表 6。

表 6 树脂用量对A C氯丁胶粘剂薄膜
耐热性能的影响

配 方 序 号 配 合 物	10	11	12	13
氯丁胶 A C	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4
ZnO	5	5	5	5
热反应酚醛树脂	—	10	20	40
甲 苯	其用量使整个胶粘剂的固形物保持20%			
老化前布层间粘合力磅/时	3	7	9	17

在 75° F 和 140° F 的测试条件下，老化前后的粘力差异不大，但在 176° F 下，前后粘力相差 5 倍，详见下表。

表 7 不同老化条件对胶粘剂耐热性的影响

氯丁 A C	100	
MgO	4	
ZnO	5	
热反应酚醛树脂	45	
甲 苯	462	
粘合力 磅/时	老化 24 小时	老化 6 星期
75° F	52	51
140° F	18	22
176° F	3	15

有时，氯丁胶粘剂会分成两相，其中澄清的一相浮在上面，呈絮凝状的 ZnO 和其他填料沉底。若把 MgO 和树脂先放入溶剂反应，然后再将基料溶解即可防止在甲苯或甲苯/汽油混合溶剂中产生相分离。

W 型氯丁胶粘剂比 A C 或 A D 型容易产生相分离（不经轧炼的

更甚)。凡不經軋煉的 W 型氯丁膠和 MgO、ZnO、樹脂等一起加入溶劑時，尽管攪拌均勻，1 小時後即沉淀 70%；相反，若按上法（即先使 MgO、樹脂、溶劑三者製成漿，然後再加氯丁膠與 ZnO）行事，30 天內將不產生相分離。因此，為了減少相分離，最好在投加基料前先使樹脂與 MgO 預反應。如果膠料中原來含 5 份 ZnO 和 4 份 MgO 的話，則基膠混煉時需另再加 4 份 MgO，以防焦燒，這樣 MgO 的總用量將不是 4 份而是 8 份。增加 MgO 用量對氯丁膠粘劑的質量無損，反有助於提高內聚力。

固化劑 各種配制膠粘劑用的氯丁膠都能在室溫下固化，不同固化系統的選擇及用量取決於生膠類型及使用條件，單是 ZnO+MgO 系統只能提供緩慢的室溫固化。

W 型氯丁膠粘劑的固化速度較慢，加用 NA-22 等促進劑可以加速固化，但不利於貯藏穩定性。二苯基硫脲對於 AC 型氯丁膠粘劑來說，是有效的熱固化促進劑，通常加入甲乙酮中使用，其效果見如表 8：

表 8 二苯基硫脲為促進劑對 AC 型
氯丁膠粘劑的固化促進效果

硫化條件	140° F 下的粘合力 (磅/時)	
	不加二苯基硫脲	加 2 % 二苯基硫脲
82° F×1 天	4.0	4.0
82° F×1 天	4.0	10.0
82° F×1 天	4.0	10.0
82° F×1 天	4.0	12.0
158° F×1 小時	3.5	3.5
158° F×1 小時	3.5	22.0
212° F×15 分	5.0	12.0
212° F×30 分	5.5	23.0

含二苯基硫脲的氯丁胶粘剂的稳性很好，如原来粘度为2000厘泊的，經82° F × 6星期后仅增加到3600厘泊。

氧化鉛与促进剂808的混合物或促进剂833可供室温固化的CG、GN及KNR型氯丁胶粘剂应用。用来固化AC、AD等型氯丁胶粘剂亦同样有效，惟速度略慢而已。但若另加4份硫黄速度即可大大加快。氧化鉛通常以球磨浆状加入。由于808、833活性大，应与氧化鉛分別加入。又鉴于使用快速固化系統有碍貯藏寿命，故必需在临前配制。

表9 808对GN氯丁胶粘剂室温硫化的效果

基本配方

氯丁GN	100
MgO	4
ZnO	5
甲 苯	327
	436

配 方 序 号 促 进 系 統	14	15	16	17
氧化鉛 (置于50%甲苯中)	—	20	20	20
促进剂808	—	2	4	8
基 料	436	436	436	436
	布层粘合力 (140° F下测得单位磅/时)			
75° F老化1天后	0	2	3	7
老化2天后	0	3	7	12
老化4天后	0	6	11	21
老化8天后	0	10	18	30

最后，三乙醇胺单用或与氧化铅并用也能固化氯丁 AC、AD 和 W 型胶粘剂，其效果如下表：

表 10 三乙醇胺对氯丁胶粘剂的固化促进效果

配合物 胶料序号	18	19	20
氯丁 AC	100	100	100
MgO	4	4	4
ZnO	5	5	5
防老剂 D	2	2	2
硫 黄	—	—	2
氧化铅	—	20	20
三乙醇胺	4	4	4
甲 苯	400	400	400
内聚力 (140° F 下测得磅/时)			
82° F 下固化 1 天后	8.0	11.00	15.0
固化 2 天后	15.0	17.00	17.0
固化 4 天后	20.0	24.0	24.0

氯丁胶粘剂的储器选择

氯丁胶粘剂的储藏稳定性，常受装储容器的影响，同时各种不同储器材料又跟氯丁生胶的类型有关，制造运输和使用单位都不能忽视这一点。

(1) 铁，易使大部份氯丁胶粘剂色泽变黑（由 W，WHV，WRT 及 AD 型氯丁胶制取者例外），但目前大容积容器都采用铁质，其内涂衬复树脂后可以克服变色问题。

(2) 铜，与铁相仿，但变色速度更快，在一小时内能使胶浆变成暗红色，故很不适宜。

(3) 玻璃，在 158° F 下会导使氯丁胶粘剂胶凝，估计系玻璃中

所含的微量碱引起。

(4) 鉛，易使胶浆胶凝

(5) 鋁，作为氯丁胶粘剂的容器，最为理想。

(6) 錫，較好，但比鋁略差。

赵光賢摘自《Handbooks of Adhesive》P.268-285 顾廷和校。

矩形橡皮減震器的計算

(一) 剪切与压缩特性

計算矩形橡皮減震器剪切特性的公式可直接由剪切时的虎克定律一般表示式得出。因为減震器的横截面积

$$F=ab$$

式中 a 和 b —— 橡皮支承面的寬与长，所以剪切力 Q 表示式为 (见图 7)。

$$Q = G a b \frac{f}{h} \quad (22)$$

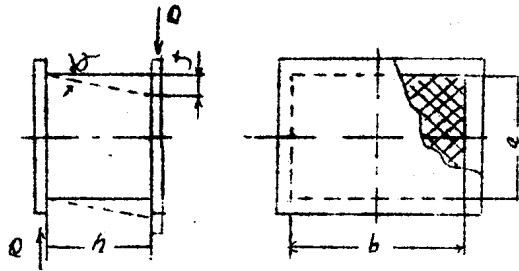


图 7 矩形橡皮板內剪切

式中 f —— 綫剪切变形

h —— 橡皮层的厚度

为了計算矩形橡皮板的压缩特性，可以直接应用公式 (14)，此式可写为

$$P = E a b k \frac{\Delta h}{h - \Delta h} \quad (23)$$

式中 P —— 压缩力

h —— 自由状态时的橡皮厚度

Δh — 压缩变形的绝对值

根据公式 (16) 形状系数 k 等于

$$k = 1 + m \frac{ab}{2h(a+b)}$$

在边长为 a 的正方形减震器的特殊情况下，形状系数的表示式改写为

$$k = 1 + m \frac{a}{4h}$$

形状系数表示式中之系数 m 根据第四章中之建议决定。

В. Л. Бидерман

近似地解决了带有固定于附件支承面上的橡皮元件受压缩的问题，这个问题是根据古典弹性理论线性方程，在假定变形很小虎克定律为正确的条件下，用近似能量方法来解决的。同时

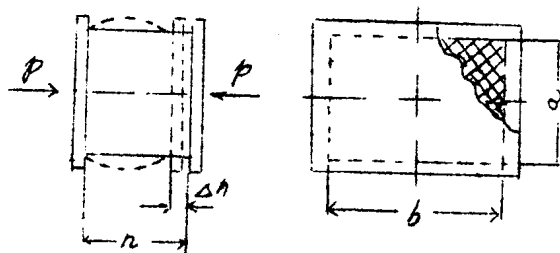


图8 矩形橡皮板的压缩

还补充地假定在变形时横截面仍保持为平面形。这一假定是有条件性的，因为侧表面出现《旋转》现象时，橡皮在压缩时之截面不复为平面形。所得出的减震器变形 Δh 和压力 P 之关系为

$$\Delta h = \frac{Ph}{Gab} \frac{1}{4(1+\beta^2-\beta)} \left(1 - \frac{fR \frac{ah}{2}}{\frac{ah}{2}} \right) \quad (24)$$

式中 $G = \frac{1}{3}E$ G — 橡皮之剪切模数

β 和 α — 参数；并且

$$a^2 = \frac{1}{b^2} \frac{48(1+\beta^2 - \beta)}{\beta^2 \left(\frac{a}{b}\right)^2 + (1-\beta)^2}$$

而对于参数 β 采取这样一个值，即在該条件下按公式 (24) 計算的 Δh 达到最大值。这一条件为确定参数 β 得出的复杂方程式是：

$$\begin{aligned} (1-2\beta) \left(1 - \frac{\frac{th \frac{ah}{2}}{\frac{ch}{2}}}{\frac{ch^2 \frac{ah}{2}}{\frac{ah}{2}}}\right) - \left(\frac{1}{ch^2 \frac{ah}{2}} - \frac{th \frac{ah}{2}}{\frac{ah}{2}}\right) \left[\frac{1}{2}(2\beta-1) - \right. \\ \left. - (1+\beta^2 - \beta) \frac{\beta \left(\frac{a}{b}\right)^2 + \beta - 1}{\beta^2 \left(\frac{a}{b}\right)^2 + (1-\beta)^2}\right] = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

由于参数 β 和 a 对每一減震器均为常数。公式 (24) 給出 p 和 Δh 之間的直綫关系

$$p = EK ab \frac{\Delta h}{h} \quad (26)$$

式中

$$k = \frac{4(1+\beta^2 - \beta)}{\frac{ah}{th \frac{ah}{2}} \cdot 3 \left(1 - \frac{\frac{ah}{2}}{\frac{ah}{2}}\right)} \quad (27)$$

是压缩时減震器的形状系数。

用作图法解方程 (25)，算出按 (27) 式計算之形状系数 k 和横截面 $\frac{a}{b}$ 比例不同，并固定于減震器端部的直角胶板面积之比例的关系 (见图 9 上)。