

橡膠譯叢

第四輯

上海橡膠工業製品研究所主編
上海市科學技術編譯館

橡 胶 译 丛

第 四 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 6 1/8 字数 189,000

1963年6月第1版 1963年6月第1次印刷

印数 1—2,000

編 号 : 6007·109

定 价 : 1.00 元

征 稿 啓 事

本譯丛自出版以来，深蒙讀者及有关单位关怀和支持，使它在短短年余期間获得成长。从第三輯起本譯丛已改为公开发行，这对我們是一大鞭策。今后如何提高它的质量将是編者、譯者和讀者的共同責任。为此，我們想借第四輯出版之际，提一提本譯丛的編譯方向和要求，并向广大讀者征求譯稿。

本譯丛以报道国外橡胶工业的技术成就为主，但須尽可能結合国内应用上的实际需要；为了支援农业，也着重介紹有关橡胶在农业生产应用方面的資料。本譯丛的内容是綜合性的，但为了配合特殊需要，也可能在某一輯中側重介紹某一方面。譯稿内容力求新穎，一般要求原文发表期限在二年之內。来稿文字力求通順，少用累贅、艰涩和生硬的語句。

为了欢迎广大讀者踊跃投稿，充实本刊内容，特拟訂征稿簡約如下：

1. 征稿内容：国外最新期刊上刊载的与橡胶工业有关的理論探討、研究报告、技术情报、新产品、新設備、新工艺及原材料应用、理化測試方法等的譯文，全譯或摘譯均可。

2. 来稿篇幅不限，但以不超过一万字为宜。

3. 来稿应用 500 字标准稿紙繕写清楚，并加标点。附图一律用黑墨水描清并依序編号。有画片的，应将原文或照片寄来，以便制图。

4. 来稿必須注明原文出处（卷、册、頁）及作者，以便查对。

5. 本刊对来稿保留删节及修改权。

6. 来稿一經刊登，即致稿酬。

7. 一般来稿如不刊用，概不退稿，必須退稿者請事先說明，并附邮資。

8. 来稿可用笔名发表，但务請写明眞实姓名、詳細通訊地址，以便联系。

9. 来稿請寄：上海市法华鎮幸福路 40 号上海橡胶工业制品研究所四室轉本譯丛編輯部。

目 录

1. 混炼胶早期硫化(焦燒)現象的研究	1
2. 早期硫化对橡皮性能的影响	9
3. 耐热橡胶	11
4. 合成纤维制合成胶布的性能	16
5. 合成纤维制合成胶布的应用	19
6. 合成胶布的制造技术(粘合)	21
7. 橡胶压出工艺的新发展	25
8. 連环滾式加热室的尼龙热伸張装置	27
9. 氯丁橡胶的最新发展	29
10. 某些有机化合物对氯丁橡胶硫化过程的影响	34
11. 高温混炼中配合剂的投加順序对硫化胶料物理性能的影响	38
12. 各类炭黑用途簡介	45
13. 炭黑的属性在橡胶混合料中的作用	48
4. 炭黑表面的有机性质	53
15. 炭黑在橡胶补强中的化学性	59
16. 棉及几种紡織纤维在高温下的比較試驗	69
17. 天然乳胶	73
18. 用分析法計算橡胶制品在硫化过程中的内部温度	77
19. 第聶伯罗彼特罗夫斯克輪胎厂的几个主要生产技術簡述	84
20. 汽車外胎胎面底部产生气泡的原因及其消除方法	87
21. 几种結構胶粘剂在低温中的应用	88
22. 硅橡胶与不同材料的粘合	97
23. 国外技术动态	98

1. 混炼胶早期硫化(焦燒)現象的研究

Б. А. Догадкин, А. В. Добромислова, Т. А. Голь-Назарова 等

一、无填料胶料和有填料胶料在加热时的結構变化

生胶料在开放式炼胶机、压出机及其他生产設備上預先加工时,会产生混炼胶的早期硫化(焦燒)現象。它表现为胶料的可塑性减小和溶解度降低。关于这种結構变化的产生原因,有二种推测:(1)产生了一般的硫化反应,并具有硫化过程中橡胶結聚作用的特征;(2)橡胶与填充剂相互作用,产生不可逆的橡胶-炭黑凝胶(結合橡胶)。

第一种推测的依据是:在早期硫化过程中,硫黄会与橡胶結合。早期硫化的速度也随着胶料中硫黄和促进剂的活性增加而提高。早期硫化的温度系数也和硫化的温度系数一样,約等于2。

Уорсон 等认为,胶料在炼胶机上加工时,橡胶的分子鏈会被机械扯断,产生游离聚合基。游离聚合基与炭黑粒子表面活性位置互相起化学作用,生成了橡胶-炭黑凝胶。炭黑对早期硫化过程的影响,通常与它們表面存在的含氧官能团有关。但現有的資料还不能充分解釋炭黑在早期硫化过程中的作用。

我們认为,有填料胶料的可塑性减小(早期硫化)的原因,可能与填充剂粒子之可逆触变結構的产生及发展有关。在多加德金及其同事們的論著中曾經确定,在有填料胶料中存在着这种結構。

本文主要闡述早期硫化过程中产生結構变化的基本原因,并探討各种因素对这一过程的影响。

試驗方法

我們用压出型可塑計研究了各种胶料加热时流动性能的变化。試驗是在 120°C 下进行的。这是胶料在預先加工时可能达到的温度。試驗时,先将胶料在可塑計內放置七分钟,然后在恒定負荷下通过毛细管压出。每隔二分钟取下胶料試样,称其重量。假定在既定負荷下胶料停止从毛细管流出的时刻为“早期硫化点”,那么,在既定条件下,从試驗开始到胶料完全停止从毛细管流出的時間,就是“早期硫化

時間”。試驗証明,在压出型可塑計上測定的早期硫化時間,与在門尼粘度計上所測試的結果相似。

无填料胶料在加热时的結構变化

我們在含有下列成份的无填料胶料中观察了胶料流动性的变化、硫黄結合的过程及胶料溶解度的改变:CKC-30A—100.0;硫黄—3.0;促进剂AZ—1.2;促进剂DM—1.2;氧化鋅—5.0;硬脂酸—2.0(以重量計算)。

从图1可以看出,在 120°C 下加热时,可塑計中胶料的流动性,开始时稍有增加,达到最大值后逐漸减小,最后完全停止流动,不再从毛细管流出。胶料在加热过程中,硫黄逐漸与橡胶結合(图1)。硫磺結合的动力曲綫不通过坐标原点,这是由于在CKC-30A中有少量結合硫黄($\sim 0.2\%$)的緣故。

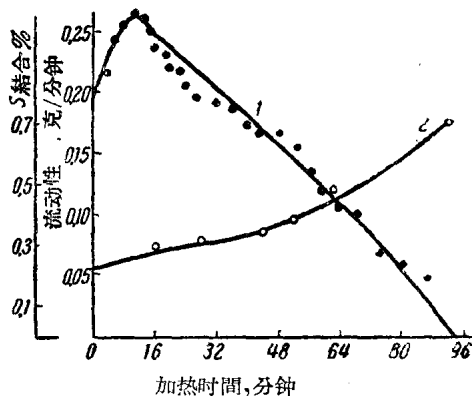


图1 BCK 无填料胶料在可塑計內加热时: 1—流动性的变化; 2—結合硫黃数量的变化

当可塑計內的胶料停止流动时,由于加热而生成的結合硫黃的最大量为生胶的 $\sim 0.5\%$ 。

在整个加热过程中,可塑計內的胶料試样完全溶解于苯,仅在停止流动的时刻,胶料的溶解度有所降低。这显然是由于硫黃的硫化作用,生成了橡胶的单一网状結構的緣故。

在加热初期,胶料的流动速度有所增加,这与橡胶分子鏈的氧化裂解作用有关。磺酰胺促进剂的作用活化了这个过程。

由于硫黄的結合及橡胶分子間交联的形成,胶料的流动速度,在继续加热时会降低。当与橡胶結合的硫黄量足以形成聚合物的单一网状結構时,胶料就会停止流动。

有填料胶料加热时的結構变化

在可塑計內加热不同成份的有填料胶料时,在早期硫化过程中,硫黄会逐渐与橡胶結合。含有雾取炭黑和槽法炭黑的胶料;及含有 HAF 炉法炭黑的胶料,在加热时,流动性会逐渐减小。含粗分散炉法炭黑胶料的流动性,在加热初期(10~12 分钟)会增大,然后逐渐降低。在加热过程中,胶料的溶解度差不多沒有变化。在試驗結束时,胶料的流动性会急剧下降,直至最后消失。

加热时炭黑对于丁苯胶料結構变化的影响

为研究炭黑的类型对胶料在早期硫化过程中的影响,所选择的胶料必須能使炭黑获得最大范围的 pH 波动值和分散度。

我們在空气中将炉法炭黑以 500°C 进行氧化,从而降低它的 pH 值。为从槽法炭黑表面除去化学吸着的氧气,增大其 pH 值,我們在气流中将炭黑以 900°C 的温度加热。加热时炭黑粒子的大小和初級結構沒有显著的变化。表 1 表示所用炭黑的性质。

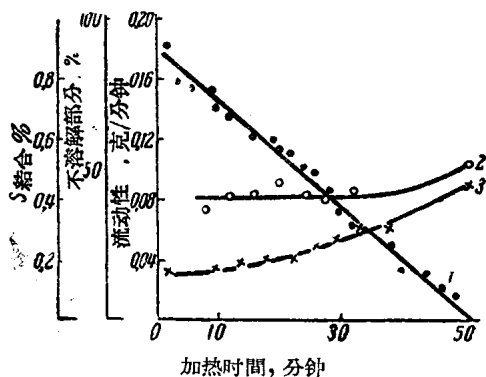


图2 胶料在可塑計內以 120°C 加热时:

1—胶料流动性的变化; 2—溶解度的变化; 3—結合硫黄数量的变化

胶料組成:

CKC-30A—100.0; 硫黄—3.0; 促进剂 AZ—1.2; 促进剂 DM—1.2; 氧化鋅—5.0; 松香—1.0; 矿质橡胶—3.0; 硬脂酸—1.0; 聚二烯—5.0; 雾取炭黑—40.0; 槽法炭黑—15.0(重量份)

。 炭黑对早期硫化过程中胶料結構变化的影响, 见图 4~6 及表 1。

表 1 炭黑的性质

炭黑的类型	炭黑的水-酒精悬浮体的 pH 值	比表面积 米 ² /克	早期硫化 時間, 分钟
槽法	3.2~3.3	90	94
槽法还原	8.4~8.6	—	62
炉法	8.0~8.2	30	62
炉法氧化	6.2~6.4	—	98
雾取法	7.4~7.6	25	70
热裂法	7.4~7.6	15	76

(1) 炭黑悬浮体的 pH 值对硫黄与橡胶結合动力学的影响

从图 4 可以看出, 硫黄与橡胶結合的速度随着炭黑 pH 值的增加而加快。胶料的流动性也会相应地发生变化。这样, 早期硫化以前的時間就会縮短。当槽法炭黑的 pH 值由 3.2 增大到 8.4 时, 胶料开始早期硫化的時間会由 94 分钟减少到 62 分钟。当炉法炭黑的 pH 值由 8.3 减少到 6.2 时, 胶料处于流动状态的時間就会由 62 分钟延长到 98 分钟(见表 1)。

未加工的工业用橡胶 CKC-30A 含有約 0.2% 的結合硫黄。它的动力曲线不通过座标原点即与纵軸相交(图 4)。含有炉法、热裂法和雾取法炭黑的生胶料中有相同数量的結合硫黄(約为胶料的 0.15%)。在含槽法炭黑的生胶料中結合硫黄的含量較高(为胶料的 0.24%)。这与在炼胶机上混炼时, 硫黄部分地与槽法炭黑或橡胶結合有关。

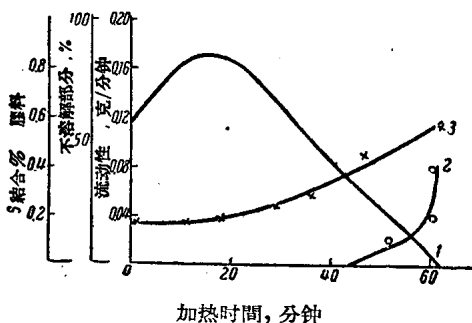


图3 胶料在可塑計中以 120°C 加热时:

1—胶料流动性的变化; 2—溶解度的变化; 3—結合硫黄数量的变化

胶料組成：

CKC-30A—100.0；硫黃—3.0；促进剂 AZ—1.2；促进剂 DM—1.2；氧化鋅—5.0；油酸—1.0；聚二烯—5.0；松香—1.0；矿质橡胶—3.0；炉法炭黑—40.0 重量份。

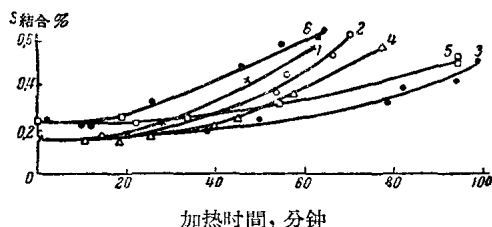


图 4 BCK 胶料中硫黃結合的动力学

1—含有炉法炭黑 (pH-8)；2—霧取法炭黑 (pH-7.4)；3—炉法氧化的炭黑 (pH-6.2)；4—热裂法炭黑 (pH-7.4)；5—槽法炭黑 (pH-3.2)；6—槽法还原的炭黑 (pH-8.4)。

当胶料停止从毛细管流出时，在含有炉法、热裂法和霧取法炭黑的各种胶料中，結合硫黃的最大量为胶料的 0.4~0.5%。在槽法炭黑胶料中，含有少量的結合硫黃（约为胶料的 0.25~0.30%），就会引起胶料的早期硫化。

(2) 炭黑类型对生成橡胶-炭黑凝胶的影响 (“結合橡胶”)

对含有各种配合剂的胶料进行硫化时，胶料的流动性在加热初期稍有增长，然后逐渐下降，最后就完全停止从可塑计的毛细管流出。

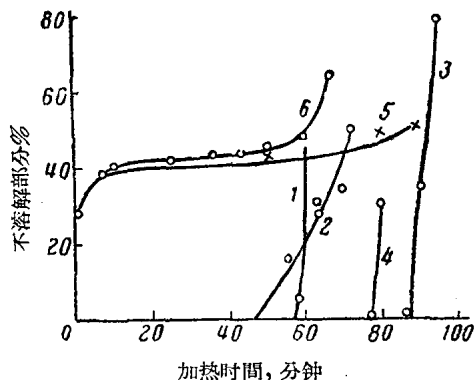


图 5 在可塑計內以 120°C 加熱时
胶料溶解度的变化
(标记与图 4 相同)

除含槽法炭黑 (原来的和还原的) 胶料外，所有的胶料都能完全溶解于苯。在整个加热过程中，胶

料的溶解度实际上沒有变化。但是在加热的最后几分钟，当胶料停止流动时，也就是开始早期硫化时，溶解度就会急驟下降。含槽法炭黑的胶料，在加热以前已經含有不溶解的成份——橡胶-炭黑凝胶。結合橡胶的数量，除在加热初期稍有增加外，继续加热直到开始早期硫化以前，几乎沒有变化，仅在胶料停止流动时，才会显著地增加 (图 5)。

将槽法炭黑在氮流中加热，会减少炭黑表面的含氧基团。但这对結合橡胶的生成并没有明显的影响 (图 5)。为阐明炭黑与橡胶相互作用的结果能否在早期硫化过程中引起結聚作用，必須測定炭黑在加热胶料时生成橡胶-炭黑凝胶的能力。为此，我們在炼胶机上将 40 份 (以生胶的重量为 100 份計算) 炉法炭黑 (粗分散的) 或槽法炭黑加入 CKC-30A 胶料。結果含炉法炭黑的胶料可以全部溶解于苯。無論在炼胶机上加工，或在 120°C 下加热，都沒有生成显著量的結合橡胶。含炉法炭黑胶料的流动性除加热初期稍有增加外，在整个加热过程中 (約七分钟) 都沒有变化。在捏炼含槽法炭黑的胶料时，则会生成結合橡胶，其含量为胶料的 42%。加热初期，結合橡胶的含量稍有增加，以后很少变化。含槽法炭黑胶料的流动性，在加热初期 (最初 30 分钟) 显著减少 (图 6)，继续加热 3 小时，則变化甚少，也沒有停止流动的现象发生。也就是說，在含槽法炭黑的胶料中，如沒有硫黃和其他配合剂，就不会生成单一的空間网。

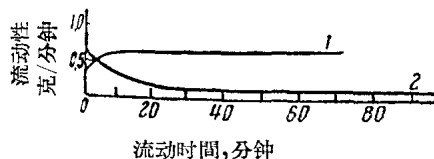


图 6 胶料在可塑計內以 120°C 加热时：
1—橡胶与炉法炭黑混合胶料的变化；
2—橡胶与槽法炭黑混合胶料的流动性的变化。

(3) 炭黑对于天然胶料結構变化的影响

为阐明炭黑在天然胶料中的影响，及橡胶-炭黑凝胶的生成对早期硫化过程的影响，我們对下列各种炭黑进行了研究：工业用細分散的酸性 HAF 炉法炭黑 (1) 和碱性炉法炭黑 (2)；槽法炭黑；以及为改变其 pH 值而在氮流中以 730°C 处理过的炉法炭黑和槽法炭黑 (表 2)。結果表明，在丁苯胶料中所确定的規律，对含炭黑的天然胶料也同样适用。炭黑在氮流中加热时，如果它的結構不发生根本变化，就会导致炭黑 pH 值的增加以及早期硫化速度 (表

2)和硫黄与橡胶結合速度的加快。

表2 炭黑的性质

炭黑的类型	pH	按氮計算的 比表面积 米 ² /克	吸油量 毫升/克	早期硫化 時間,分钟
槽法(原来的)	4.0	162.7	0.78	74
槽法(还原的)	7.7	159.7	—	34
HAF 炉法(原来 的)(1)	4.4	151.4	1.25	60
HAF 型(还原的)	8.0	157.7	—	48
HAF 型碱性(原 来的)(2)	8.0	62.9	1.1	44

含有細分散炭黑(HAF 炉法炭黑和槽法炭黑)的胶料,在捏炼时,会生成結合橡胶。炭黑在氩流中的热处理并不影响結合橡胶的数量。在可塑計中加热时,結合橡胶的数量实际上沒有变化。含有上述炭黑的天然胶的混合胶料,与含有槽法炭黑的 BCK 胶料一样,它的流动性仅在加热初期显著减少,以后就很少变化。含炭黑(指善于生成橡胶凝胶的炭黑,如槽法炭黑及細分散炭黑)的混合胶料在开始早期硫化时,結合硫黄的最大量比无填料胶料要少得多。

討 論

橡胶与硫黄或其他硫化剂相互作用,能在橡胶分子鏈間形成交联,从而使混炼胶在早期硫化过程中发生結構变化,同时,胶料的可塑性也会降低。在早期硫化条件下,对硫黄(或其他硫化剂)与橡胶結合动力学有影响的一切因素,也同样能影响早期硫化过程中胶料的結構变化动力学。

在胶料中加入pH值較大的炭黑,会加快硫黄与橡胶結合的速度,加剧胶料的早期硫化傾向。反之,减少胶料中炭黑的 pH 值,就会降低硫黄与橡胶結合的速度,同时,早期硫化过程中結構变化的速度,也会相应地降低。这些情况,一方面与橡胶和硫黄相互作用时炭黑表面催化活性的增大有关(活性的增加则是由于炭黑表面含氧官能团减少的緣故);另一方面也与炭黑表面羧基含量的减少有关。随着羧基含量的减少,硫化剂所引起的結聚过程的阻化效应

有所降低。

在胶料中,即使炭黑的比表面积比較大,橡胶-炭黑凝胶的形成也能在早期硫化过程中产生根本的影响。

数据表明,胶料以 120°C 加热时,橡胶-炭黑凝胶(它是在捏炼时产生的)的数量不会有显著的增加。而在加热时,有少量的結合硫黄就能使这种胶料停止流动。无填料胶料和在混炼时不会生成橡胶-炭黑凝胶的含炭黑胶料,在結合硫为胶料的 0.4~0.5% 时,即失去流动性。在捏炼时会生成橡胶-炭黑凝胶的炭黑填料胶料,在結合硫为胶料的 0.25~0.30% 时,便失去流动性。这就是說,不仅在硫鍵的参与下,而且也在橡胶与填充剂間形成的交联的参与下,产生了网状結構。这种网状結構能使胶料失去流动性。

結 論

1. 在混炼胶的早期硫化过程中,会发生硫黄与橡胶的結合。以 120°C 加热时,无填料胶料中的結合硫黄为胶料的 ~0.5%,就会使它丧失流动性能。

2. 在含炭黑的胶料中,当炭黑的 pH 值增加时,硫黄与橡胶結合的速度就加快;而当胶料处在流动状态时,結合的速度就要减慢。

3. 含有細分散炭黑的胶料,在炼胶机上加工时,会生成橡胶-炭黑凝胶。胶料在可塑計內以 120°C 加热时,凝胶的数量实际上沒有变化;在胶料停止流动时,胶料的溶解度就会显著降低。

4. 就結合硫黄的最大数量而論,当胶料停止流动时,在炼胶机上加工过程中能生成橡胶-炭黑凝胶的有填料胶料,比不会生成橡胶-炭黑凝胶的胶料要少一些。

5. 炭黑表面含氧官能团数量的改变,对橡胶-炭黑凝胶量沒有影响,但却会改变硫黄与橡胶結合的速度和胶料的早期硫化傾向。

6. 早期硫化現象主要是由于橡胶与硫黄或其他硫化剂相互作用而引起的。当胶料在炼胶机上加工时,橡胶-炭黑凝胶的生成,对有細分散炭黑的胶料来讲,也是非常重要的。

二、延緩剂(防焦剂)对硫黄与橡胶結合动力学的影响

为阻滞早期硫化,在混炼胶中可加入各种硫化延緩剂(防焦剂)。这些物质的选择只能凭經驗,它們的作用和机理还不清楚。

有这样的假設:延緩剂与硫的促进剂能生成絡合物。它在胶料加工温度下很稳定,而在較高的硫化温度下(約 140°C)就会分解,釋放出促进剂。

Крейн认为, 防焦剂的延缓作用能在硫化初期使橡胶分子链解聚。

橡胶与硫黄的相互作用是早期硫化过程中产生结构变化的主要原因。为阐明延缓剂在早期硫化过程中的作用, 本文研究了許多硫化延缓剂在含各种促进剂的胶料中对硫黄与橡胶作用速度的影响。

硫化延缓剂对橡胶与硫黄作用速度的影响 我们对一些較常用的苯甲酸和邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐和 *N*-亚硝基二苯胺 (HДФА) 等早期硫化延缓剂的作用进行了研究。它們都以一份的比例加入下列組成的胶料中: CKC-30A—100.0; 硫黄—3.0; 促进剂 AZ—1.2; 促进剂 DM—1.2; 氧化鋅—5.0; 硬脂酸—2.0 (以重量計算)。这种硫化剂的組成在炭黑胶料中能引起显著的早期硫化效应。关于延缓剂对早期硫化時間和对硫黄与橡胶結合速度的影响, 見表 1 和图 1。在可塑計內加热的整个过程中, 所有胶料都能完全溶解于苯。仅在胶料停止从可塑計流出时, 它們的溶解度才有所降低。所研究的全部延缓剂都能延长胶料处于流动状态的时间 (表 3)。

表 3 延缓剂对胶料早期硫化時間的影响

胶 料	120°C 的早期硫化時間, 分钟
对比胶料	90
有苯甲酸的胶料	104
有邻苯二甲酸的胶料	110
有邻苯二甲酸酐的胶料	140
有 <i>N</i> -亚硝基二苯胺的胶料	140

从所列举的数据中可以看出, 邻苯二甲酸酐和 HДФА 是最有效的延缓剂。其余的一些效果較小。所研究的全部延缓剂都能减低硫黄与橡胶結合的速度。它們延长胶料处于流动状态時間 (早期硫化時間) 的能力愈强, 就愈能减缓硫黄与橡胶結合的速度 (图 7)*。

在下列有填料胶料組成中加进 1 份 HДФА: CKC-30A—100.0; 硫黄—3.0; 促进剂 AZ—1.2; 促进剂 DM—1.2; 氧化鋅—5.0; 松香—1.0; 矿质橡胶—3.0; 硬脂酸—1.0; 聚二稀—5.0; 雾取法炭黑—40.0; 槽法炭黑—15.0 (以重量計算)。胶料的早期硫化点会从 80 分钟延迟到 120 分钟 (指对比胶料), 而

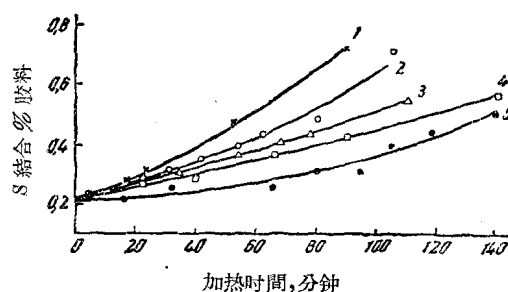


图 7 无填料胶料中的硫化延缓剂在 120°C 时对硫黄結合动力学的影響

1—对比胶料; 2—含苯甲酸的胶料; 3—含邻苯二甲酸的胶料; 4—含 *N*-亚硝基二苯胺的胶料; 5—含邻苯二甲酸酐的胶料

硫黄与橡胶結合的速度也会显著地减缓。

为阐明延缓剂的作用与胶料中硫化促进剂类型的关系, 我們在純胶料 (生胶—100.0; 硫黄—3.0 份) 及下列組成的胶料中各加进 1 份 HДФА: 生胶—100.0; 硫黄—3.0; 硬脂酸—1.0; 氧化鋅—1.0; 防老剂 D—1.0 (以重量計)。促进剂的用量等于 2 份促进剂 AZ (以等分子量計)。所用的促进剂是: 促进剂 CZ, 促进剂 D, 促进剂 M, 促进剂 TMTD, *N*-氧化二乙烯苯基噻唑磺酰胺和硫醇苯基噻唑二硝基苯醚。試驗用丁苯橡胶 CKC-30AM-15 进行。工业用 CKC-30AM-15 中含有油类, 这可能会对橡胶与硫黄的作用产生影响。为消除这个影响, 将生胶在氮流中用乙醇与甲苯 (容量 7:3) 的混合物进行 60 小时的冷抽提。

沒有促进剂时, 工业用 CKC-30AM 的硫化速度很慢。在生胶被抽提过的胶料中, 硫黄的結合速度要快得多。在这两种情况下, 在胶料中加入 HДФА, 会使硫黄与橡胶結合的速度显著地减缓 (图 8)。

在胶料中含有所有上述促进剂时, 加进 HДФА 就会引起硫黄結合速度的减缓。在含有促进剂 CZ 的胶料中, 硫黄結合动力学的特征是, 初期的結合速度較慢 (图 9), 而加入 HДФА 后, “誘导” 期就会增加。当 120°C 的胶料中含有 *N*-氧化二乙烯苯基噻唑磺酰胺及硫醇苯基噻唑二硝基苯醚等促进剂时, 硫黄的結合速度便非常慢。因此, 含这类促进剂的胶料只好以 130°C 加热。在上述温度下, HДФА 会大大地减缓硫黄与橡胶結合的速度, 以致在含 HДФА 的胶料中加热二小时后, 結合硫黄的数量仍

* 图 7 和其他动力曲线都不通过坐标原点, 这是因为 CKC-30 胶料中含有某些数量的結合硫黄。

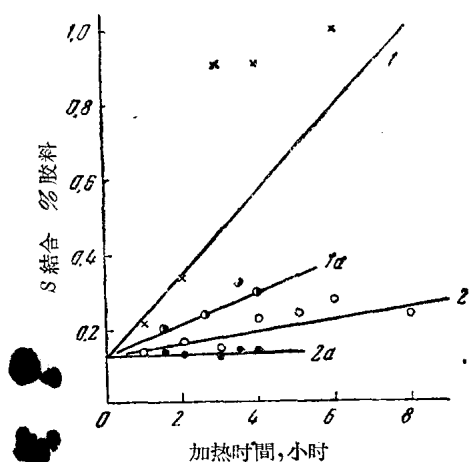


图 8 120°C 时在工业用 (1, 2) 及抽提过的 (1a, 2a) CKC-30 AM-15 胶料中, H₂ΦA 对硫黄结合动力学的影响

1-1a—生胶+硫黄的胶料;
2-2a—生胶+硫黄+ H₂ΦA 的胶料

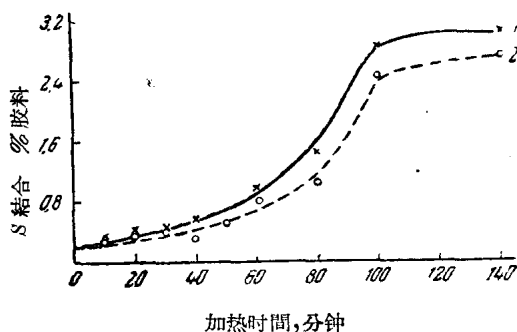


图 9 120°C 下, 在工业用 CKC-30AM 胶料中 H₂ΦA 对硫黄结合动力学的影响 (促进剂 CZ)

1—对比胶料; 2—含 H₂ΦA 的胶料

旧很少(图 10)。

有延缓剂存在时温度对硫黄与橡胶结合动力学的影响

有 H₂ΦA 存在时, 温度对硫化动力学的影响是以已抽提过的下列组成丁苯胶进行研究的: 生胶—100.0; 硫黄—3.0; 促进剂 D—2.0; 氧化锌—5.0; 硬脂酸—1.0; H₂ΦA—1.0 (以重量计算)。胶料在硫化平板上, 分别以 100°C, 120°C, 140°C 及 160°C 加热。在所研究的各种温度下, H₂ΦA 都能使硫黄与橡胶结合的速度减缓。这种情况在硫化初期表现得最明显(图 11a 和 b)。经过一定时间后 (时间的长短根据硫化温度来决定), 这种减缓了的速度就又会加快。硫黄与橡胶相互反应级数的计算表明, 对

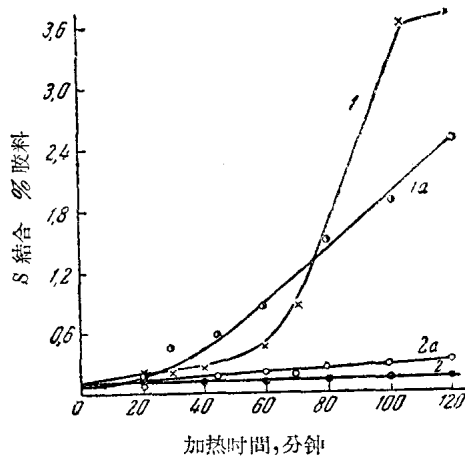


图 10 130°C 时, 在已净化过的丁苯胶料中, 有促进剂 N-氧化二乙烯苯基噻唑磺酰胺 (1, 2) 及硫醇基苯基噻唑二硝基苯醚 (1a, 2a) 存在时, H₂ΦA 对硫黄结合动力学的影响

1-1a—对比胶料; 2-2a—H₂ΦA 胶料

比胶料和含 H₂ΦA 胶料的反应都属于一级, 即游离硫浓度的对数与加热时间成一直线关系(图 12)。根据一级方程式, 可计算出反应速度的常数(表 4)。有 H₂ΦA 存在时, 硫黄结合速度的减缓程度在 120~160°C 范围内 ≈ 2 , 并随着温度的提高而稍有减少。H₂ΦA 胶料的减缓强力在 100°C 时最强, 它的反应速度常数为对比胶料的七分之一。胶料中的硫黄结合速度也大大地减缓, 以致动力曲线没有曲折点。而当温度为 120~160°C 时, H₂ΦA 胶料反应速度的常数要按动力曲线曲折以后的时期计算。

无论在什么温度下, H₂ΦA 胶料中单一空间网结构的生成, 都要对比胶料开始得迟一些。H₂ΦA 胶料以 100°C 加热四小时, 仍能完全溶解于苯。继续加热到八小时, 在苯内的试样会生成疏松的剧烈溶胀了的凝胶, 因而无法测定它的最大溶胀值。对比胶料在加热二小时后就已有限地溶胀了(图 11a)。在 120°C 时经过 120 分钟加热后, 对比胶料的空间网结构差不多就已经完全形成, 而 H₂ΦA 胶料加热 90 分钟后却仍能完全溶解于苯。对含有 H₂ΦA 的胶料来讲, 在 140°C 和 160°C 时, 橡胶分子间交联的阻滞作用较缓和。

N-亚硝基二苯胺对硫化促进剂与橡胶结合动力学的影响

防焦剂的减缓效应可能是通过生成“防焦剂-促进剂”络合物产生的。上述数据表明, 有各种促进剂

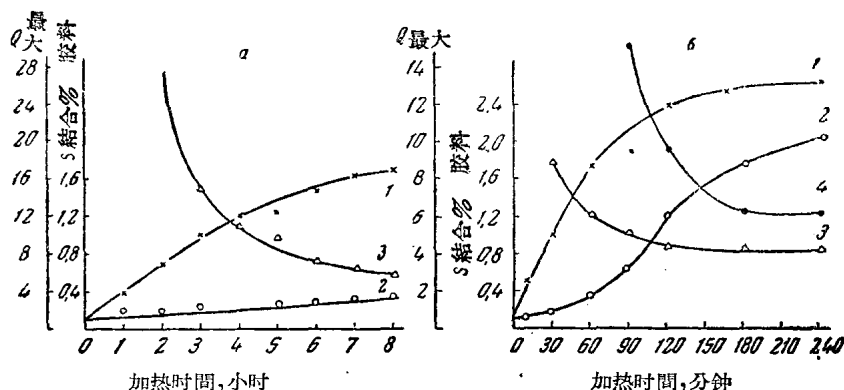


图 11 HDA 对硫化动力学的影响：a—100°C 时 b—120°C 时

1—对比胶料中的硫黄结合动力学；2—HDA 胶料中的硫黄结合动力学；
3—对比胶料的最大溶胀变化；4—HDA 胶料的最大溶胀变化

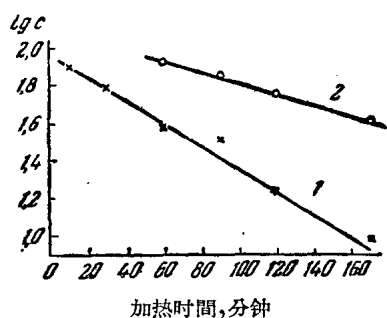


图 12 120°C 时游离硫浓度的对数与加热时间的关系 (促进剂 D)

1—对比胶料；2—HDA 胶料

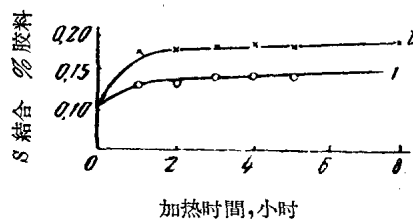


图 13 120°C 时 HDA 对促进剂 CZ 结合于净化过的丁苯胶的动力学的影响

1—对比胶料；2—HDA 胶料

表 4 硫黄与橡胶的反应速度常数与温度的关系

温度 °C	$K_1 \times 10^4, \text{秒}^{-1}$	$K_2 \times 10^4, \text{秒}^{-1}$	K_1/K_2
100	0.386	0.053	7.3
120	2.3	1.05	2.2
140	10.6	5.5	1.93
160	29.2	16.3	1.8

附注： K_1 —对比胶料中硫黄与橡胶的反应速度常数
 K_2 —有 1 重量份 HDA 时的硫黄与橡胶的反应速度常数

存在时，HDA 能减缓硫黄与橡胶结合的速度；在没有硫化促进剂时，也是如此。因此，可作推论：HDA 能减缓硫黄与橡胶直接的相互作用。为了弄清在胶料加热时防焦剂对促进剂的束缚作用，我们研究了 HDA 对橡胶与硫化促进剂相互作用的影响。使用的促进剂是：促进剂 CZ 和促进剂 TMTD。它们作为独立的硫化剂加入已经抽提过的丁苯胶料中。胶料的组成如下：

抽提过的 CKC-30 AM	100	100	100
促进剂 CZ	10	10	—
促进剂 D	—	8	—
促进剂 TMTD	—	—	3
防老剂 D	1	1	1
氧化锌	—	—	5
硬脂酸	—	—	1

每 100 份生胶加入 1 份 HDA (以重量计算)

加热时，促进剂 CZ 和秋兰姆与橡胶结合，引起橡胶的结聚。HDA 不仅不会减缓促进剂 CZ 和秋

兰姆与橡胶结合的速度，反而使该速度稍有增加 (图 13)。HDA 在胶料中，并不影响各促进剂元素结合动力曲线的形状。

秋兰姆与橡胶的结合是以带最高点的曲线来表示的。胶料中 HDA 的存在只能增加秋兰姆中硫黄与橡胶结合的数量，并不能改变动力曲线的形状。邻苯二甲酸酐对促进剂与橡胶的相互作用与秋兰姆相似 (图 14)。

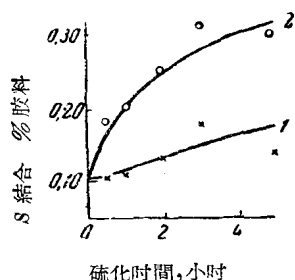


图 14 120°C 时邻苯二甲酸酐对促进剂 CZ 与净化过的丁苯胶的结合动力学的影响
1—对比胶料； 2—邻苯二甲酸酐胶料

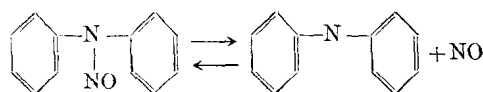
讨 论

各种不同类型的延缓剂，如有机酸和它们的盐类、酸酐、氯(替)亚胺和其他酸类的衍生物、酚类、含氮化合物、硝化酒精、N-亚硝基二苯胺及其他许多化合物等，在硫化过程中的作用机理都不相同。

所有延缓剂的作用，主要是减缓硫黄与橡胶结合的速度。它们影响硫黄结合速度的方式，随着延缓剂的类型和配合剂的差异而不同。如有机酸及其盐类，在有碱性杂质的胶料中（例如在CKB中有NaOH, Na₂CO₃），可能生成中性产物，从而延缓硫化过程。这类延缓剂也能与硫化促进剂的分解产物相互作用，生成对硫化速度有较小活性影响的化合物。

N-亚硝基二苯胺(НДФА)在有各种硫化促进剂存在时(促进剂 CZ, 促进剂 M, 促进剂 D, 促进剂 TMTD, N-氧化二乙烯苯基噻唑磺酰胺及硫醇基苯基噻唑二硝基苯醚)，或没有促进剂时(纯生胶-硫黄-НДФА体系)，都能减缓硫黄与橡胶结合的速度。因此，它的减缓效应与硫黄和橡胶直接作用速度的减缓有关。这一速度的减缓不会生成一定的“促进剂-延缓剂”中间化合物。此外，在胶料加热过程中，如促进剂被延缓剂束缚，则促进剂与橡胶结合的速度在硫化初期也会降低。然而，НДФА不仅不会减缓促进剂 CZ 和 TMTD 与橡胶结合的速度，而且会使与橡胶结合的硫化促进剂数量略有增加。

当加热到 100°C 以上时，НДФА 按下式分解：



加热含有 НДФА 的橡胶溶液所分解出来的一氧化氮，可能对橡胶与硫黄的反应产生影响。一氧

化氮对脂肪族的醛类、酯类及其他碳氢化合物的分解能起阻化作用。

有人认为，有许多硫化促进剂存在的硫化过程，就是经过游离基阶段的过程。游离基是在促进剂分解时，以及促进剂与橡胶或硫黄相互作用时产生的。反应的结果，可以生成多硫氢基和硫氢基。它们积极地参与了橡胶的结聚作用。鉴于 НДФА 能加速促进剂元素与橡胶的结合，并减缓硫黄结合的总速度，因而 NO 的阻化作用与它的含硫基团的相互作用有关。

НДФА 分解时所产生的第二个基团(联苯氮)对硫化作用的影响，在于它取代聚合键中的氢而生成了联苯胺。联苯胺能加速硫黄与橡胶结合的反应。为验证这一推测，我们在混炼胶中用等分子量的四苯胺代替 НДФА。四苯胺在 80°C 时已经易于分解为联苯氮的基团，从而对硫黄与橡胶结合的反应起了一些加速作用。但是这种加速作用，表现得很微弱，而且不能根本影响来自 NO 的阻化效应。

温度升高时，НДФА 的阻化活性就会降低。在 100°C 到 120°C 之间有 НДФА 存在时，硫化温度系数改变很大。НДФА 有效作用的变低可能与 НДФА 基、硫基和含硫化合物之间浓度的比例不同有关。因为温度升高时，多硫化合物会分解为具有较少硫原子数的活性粒子。当有 НДФА 存在时，胶料中横缝合效应的减缓，不仅可能与硫磺结合速度的减缓有关，而且也可能与 НДФА 对橡胶的裂解作用有关。

结 论

1. 硫化延缓剂能减低硫黄与橡胶结合的速度。
2. N-亚硝基二苯胺(НДФА)在所研究的各种硫化促进剂(促进剂 CZ, 促进剂 M, 促进剂 TMTD, 促进剂 D, N-氧化二乙烯苯基噻唑磺酰胺和硫醇基苯基噻唑二硝基苯醚)存在时，能减缓硫黄的结合速度，在没有硫化促进剂存在时，也是如此。
3. 在有 НДФА 存在的情况下，促进剂(促进剂 CZ 和 TMTD)元素的结合速度会提高。
4. 硫化温度升高后，硫化延缓剂 НДФА 的效应就会减小。

朱 敏译 谢世傑校

Высокомолекулярные Соединения 4,
497~504, 10, 1572~1579 (1961)

2. 早期硫化对橡皮性能的影响

А. С. Кузьминский, Р. Ш. Френкель

胶料的早期硫化,与正常硫化一样,会形成交联。硫化网的密度也会在很大范围内发生变化。

在滚筒上加工,会破坏任何密度的硫化网。应当指出,在交联破坏的同时,会产生解聚和分子链的歧化。这必然要影响橡皮的物理机械性能。

本文主要阐述测定胶料早期硫化所允许达到的程度,即早期硫化达到这个程度时,并不引起硫化胶物理机械性能的显著降低;此外,还试图阐明被破坏的单硫键和多硫键特性对混炼胶的工艺性能和橡皮物理机械性能的影响。

本文选用以天然橡胶为基础的无硫带秋兰姆的硫化胶及含硫黄和二苯胍的硫化胶为研究对象。混炼胶采用下列成分(对 100 重量份胶料的重量份),能获得含单硫键或多硫键的硫化胶:

单硫键硫化胶:

烟胶片	100.0	氧化锌	5.0
秋兰姆	3.0	硬脂酸	1.0

多硫键硫化胶:

烟胶片	100.0	二苯胍	1.0
硬脂酸	1.0	氧化锌	5.0
硫黄	5.0		

为了获得空间网状稠度不同的硫化胶,需将胶料按不同时间进行硫化。然后将获得的硫化胶在冷炼胶机上捏炼。交联密度可以根据平衡模数法测定。图 1~3 为网状稠度不同的硫化胶在炼胶机上加工时的卡列尔可塑度变化情况。

平衡模数为 3~4 公斤/厘米²的单硫键或多硫键硫化胶,在炼胶机上能很快地解聚并立刻收缩成坚固的“生皮”。平衡模数较大的硫化胶,同样也能转变成可塑状态。但是,空间网的稠度越大,则捏炼时间越长,因而单硫键硫化胶的塑化速度,比多硫键硫化胶要快。

采用再生胶重新制备混炼胶料,需要分别在单硫键硫化胶中加入氧化锌、秋兰姆和硬脂酸,和在多硫键硫化胶中加入氧化锌、二苯胍硫黄和硬脂酸。

为求得不同再生胶料与原始胶料正硫化时间的

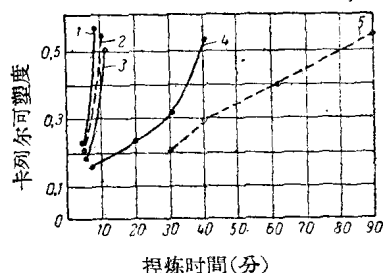


图 1 捏炼时单硫键硫化胶可塑度的变化

1—原始平衡模数为 1.7 公斤/厘米²的硫化胶; 2—2.0 公斤/厘米²; 3—3.0 公斤/厘米²; 4—6.0 公斤/厘米²; 5—11.0 公斤/厘米²

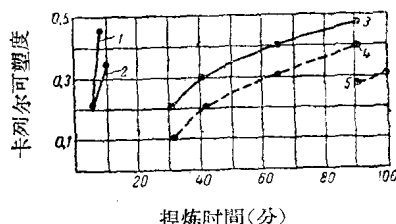


图 2 捏炼时多硫键硫化胶可塑度的变化

1—原始平衡模数为 1.7 公斤/厘米²的硫化胶; 2—3.0 公斤/厘米²; 3—6.0 公斤/厘米²; 4—11.0 公斤/厘米²; 5—18.8 公斤/厘米²

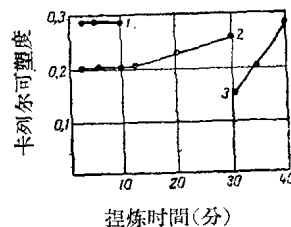


图 3 捏炼时碳键硫化胶可塑度的变化

1—原始平衡模数为 1.7 公斤/厘米²的硫化胶; 2—3.0 公斤/厘米²; 3—4.0 公斤/厘米²

一致,需要加入上述各种配合剂,其用量为它们在原始胶料中含量的 20%~50%。这样,在平衡模数为 3~4 公斤/厘米²的再生胶制备的混合物中,需加入配合剂 20%;而在平衡模数大于 4 公斤/厘米²的再生胶制备的混合物中,则需加入配合剂 50%。

表1 用单硫磺硫化胶制成的橡皮的物理机械性能和耐热老化性能

混 炼 胶 料 类 型	在 4 大 气 压 下 硫 化 时 间 (分)	抗 张 力 (公 斤 / 厘 米 ²)	相 对 伸 长 率 (%)	永 久 变 形 (%)	500% 定 伸 强 力 (公 斤 / 厘 米 ²)	平 衡 模 数 (公 斤 / 厘 米 ²)	100°C×24 小时耐 热 老 化 系 数	
							按 抗 张 力 计 算	按 相 对 伸 长 率 计 算
原始混炼胶料	15	228	800	4	50	11.3	0.95	0.93
平衡模数为 1.7 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 7 分钟后	9	157	700	6	55	10.1	0.94	0.87
平衡模数为 3.0 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 7 分钟后	15	150	700	6	50	9.0	0.82	0.85
平衡模数为 6.0 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 40 分钟后	20	135	710	4	35	8.1	0.71	0.87
平衡模数为 11 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 40 分钟后	25	120	735	5	23	6.8	0.67	0.90

表2 用多硫磺硫化胶制成的橡皮的物理机械性能和耐热老化性能

胶 料 类 型	在 4 大 气 压 下 硫 化 时 间 (分)	抗 张 力 (公 斤 / 厘 米 ²)	相 对 伸 长 率 (%)	永 久 变 形 (%)	500% 定 伸 强 力 (公 斤 / 厘 米 ²)	平 衡 模 数 (公 斤 / 厘 米 ²)	100°C×24 小时耐 热 老 化 系 数	
							按 抗 张 力 计 算	按 相 对 伸 长 率 计 算
原始混炼胶料	15	265	770	12	30	18.8	0.66	0.85
平衡模数为 1.7 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 7 分钟后	17	250	620	16	39	19.3	0.6	0.89
平衡模数为 3.0 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 10 分钟后	14	195	590	12	31	14	0.5	0.8
平衡模数为 6.0 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 40 分钟后	14	160	590	14	32	13	0.21	0.44
平衡模数为 11.0 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 40 分钟后	8	155	580	20	34	12	0.13	0.34
平衡模数为 18.8 公斤/厘米 ² 的硫化胶制造的混炼胶料 捏炼 90 分钟后	8	92	570	12	22	16	0.1	0.18

用单硫键和多硫键硫化胶制成的橡皮的物理机械性能和耐热老化性能如表 1、2 所示。

从表 1 和表 2 中可以看出,随着单硫键或多硫键硫化胶中网状稠度的增加,用以制成的橡皮的物理机械性能便相应降低。用单硫键硫化胶制成的橡皮的耐热老化性能实际上并不因硫化胶的网状稠度增加而改变;而用多硫键硫化胶制成的橡皮的耐热老化性能则会急剧地下降。

結 論

含有交联的硫化胶,在炼胶机上加工,能变成塑性状态的胶料。

平衡模数不大于 3~4 公斤/厘米²的硫化胶,在

炼胶机上捏炼时,能很快解聚,并能立即形成坚固的“生皮”。随着硫化胶网状密度的增加,变成塑性状态所需的加工时间也应相应增长。

单硫键硫化胶变为塑性状态胶料的速度比多硫键硫化胶为快。

用单硫键或多硫键硫化胶制成的橡皮的物理机械性能,将随着这些硫化胶网状密度的增加而相应降低。在网状密度增加时,用单硫键硫化胶制成的橡皮的耐热老化性能并不发生变化,而用多硫键制成的橡皮则急剧地下降。

張士齐譯 梁星宇校

Каучук и Резина, No. 11, p. 18 (1960)

3. 耐 热 橡 胶

E. R. Bartholomew, G. R. Eykamp, W. E. Gibbs

前 言

在高温下橡胶制品能否有用,是个很复杂的问题。这不仅与温度有关,而且与使用条件关系很大。一般要考虑到燃料,潤滑剂,傳压液体,特殊的化学药品,臭氧,阳光,核辐射等不利因素的影响,还要考虑到热与一种因素或与几种因素的混合影响。为使制品具有足够的技术性能,还要注意各种物理性能,如扯断力,伸长率,应力松弛,压缩变形,硬度,磨耗,不透性,弹性,撕裂,附着力及其他能影响使用寿命或橡胶组成的技术要求。近年来,特种高聚物弹性体或橡胶的发展趋向,以温度要求而言,已发展到由低温 -185°C 以下至高温 550°C 以上的范围。本文介绍的耐热橡胶,在 177°C 或更高的温度,于空气或一种液体中,經长时间老化(500 小时或以上)后,仍然能保持橡胶的主要性能,即硬度在 50~80 之間,伸长率不低于 100%,扯断力不低于 34 公斤/厘米²,永久变形低,經老化后表面无裂纹或明显的破损现象。

温度对于橡胶的影响

在高温下,橡胶的有效性能及用途受两种不利因素——热的降解作用和物理性能的“可逆”损失——的影响。

1. 降解作用

第一种因素表明橡胶本身的性能低劣,軟化或硬化,碎裂或应力松弛。这种降解作用是由一个或几个历程所引起的。聚合物的断裂有以下几种可能性:(1)键的破坏;(2)聚合物中无規則分布的弱键首先受到破坏;(3)随着(1)或(2)的历程,由破坏键的活性端基分裂为一个个的单体;(4)可逆的聚合作用,由活性端基开始引发,繼續作用,直至活性作用消失;(5)某些聚合物不是在主架上断裂,而是在主架和侧基之間发生键断裂,这些断裂作用与(3)和(4)不同。聚合物进行(1)(2)(3)和(4)类型的降解作用时,加热至一定高温就要气化,而(5)的降解却遺留一部分残渣。在不同温度下某些聚合物的高温分解如图 1。

解聚或交联作用按配合剂或橡胶受热的条件而改变。空气或液体中的氧,胺类化合物,液体或潤滑脂中所分解的自由基,殘存的硫化剂等,在高温下可能是活性的,都能影响降解的历程和速度。

2. 可逆损失

另一个影响橡胶物理性能的因素是在高温下的可逆损失。对于热引起的性能的可逆损失机理,可以說沒有研究。热与范德华(Van de waal)力、聚合物键的蠕变、結晶度的损失、共价键力及其他类似的因素,均互相牽連。由于近来对高聚物的结构

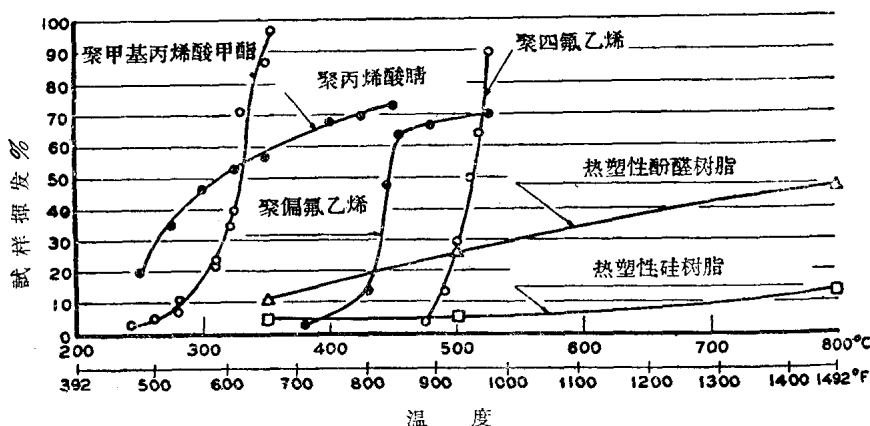


图1 某些聚合物的真空高温分解

有較深的了解，特别是近来补强理論的发展，人們对这些决定橡胶在高温下的現象将获得更多的了解。

通用和特种橡胶的耐热极限

1. 天然橡胶

对天然橡胶的硫化剂、防老剂、减活化剂及填充剂所进行的研究結果表明，天然橡胶胶料在 100°C 温度下經 56 天，或在 125°C 温度下經 14 天老化，能够保持原来的物理机械性能。有四种配方可作为不同耐热制品的基本配方(見表 1)。

表 1 天然橡胶耐热配方

配 方	(1)	(2)	(3)	(4)
烟片	100	100	100	100
氧化鋅	25	2	2	—
硬脂酸	2	2	2	—
促进剂 TMTD	1.5	3	3	—
硫	3	—	—	—
过氧化异丙基苯	—	—	—	3
促进剂 ZDMDC	—	—	—	3
促进剂 ZEDDC	3	—	—	—
促进剂 ZBDC	—	—	3	—
促进剂 DM	0.5	—	—	—
石灰	—	—	—	2
防老剂 H	2	2	2	2
防老剂 ZMBI	2	—	2	2
防老剂 Agerite white	—	1	—	—
易压出炉法炭黑	25	50	50	50
硫化条件 140°C × 時間(分)	30	60	60	60

注：ZDMDC, ZEDDC, ZBDC——分别为二甲基、二乙基及二丁基氨基二硫代甲酸鋅
ZMBI——硫醇基苯駢咪唑鋅盐
Agerite white——NN'-二-2 萘基-对-苯基二胺

表 2 天然橡胶配方的老化性能

	在 100°C 下天数	配方(見表 1)				在 125°C 下天数	配 方 (3) (4)
		(1)	(2)	(3)	(4)		
扯断力 (公斤/厘米 ²)	0	178	214	202	177	0	227 178
	28	146	65	134	99	7	130 111
	56	67	脆	71	脆	14	75 67
伸长率 (%)	0	620	485	470	350	0	440 350
	28	500	285	285	245	7	260 345
	56	370	脆	140	脆	14	180 230
100% 定伸强力 (公斤/厘米 ²)	0	91	19	17	27	0	18 27
	28	13	12	37	26	7	18 16
	56	13	—	44	—	14	17 15
压缩变形 (%)	28	劣	56	75	78		
	56	劣	65	81	86		

上述研究結果指出了天然橡胶在高温下的有效時間。此外，曾研究过天然橡胶在高温短時間内的老化情况。例如，某一典型配方在 102°C 温度下，經 8 小时后，原扯断力損失 25%；在 176°C 左右，經 8 小时后，已基本失去使用价值(見图 2)。这项試驗可作为在高温下主要要求强力或伸长率的参考。

用不同配方进行的試驗表明，使用防老剂可以改善耐短時間热老化的性能。但这些防老剂所改善的性能在高温下效果还是不大。其他的方法，如采用不同硫化剂和填充剂，甚至掺用馬來樹胶以保持結晶的状态等，均无多大帮助。改进天然橡胶在高温下的强力及耐老化性能的研究还将繼續进行，目前尚未获得明显的效果。在室温下，天然硫化胶的高强力与引伸时部分結晶有关。但在 149~204°C 温度以上，天然橡胶的結晶就要消失了。

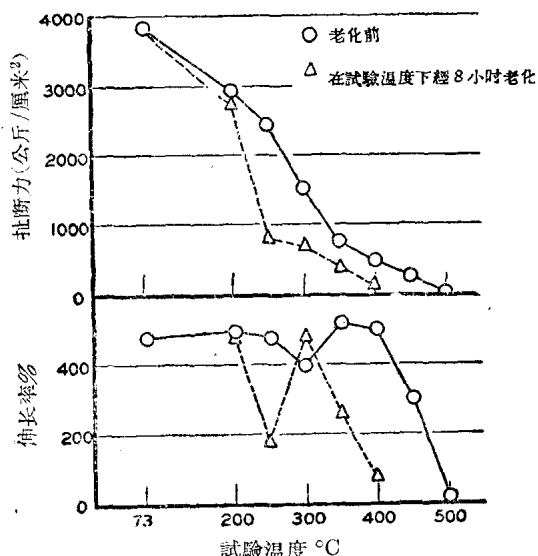


图2 天然胶配方在高温下的性能

2. 丁苯橡胶和丁二烯改性聚合物

丁苯硫化胶的耐热规律与天然橡胶相同。丁苯胶在 121°C 温度下经 8 小时后仍能保持扯断力，而在 149~177°C 温度之间，伸长率的损失却较为严重。不同配合剂对改进高温时的强力没有多大作用。因此，研究的方向转到已知高聚物的改性方面，即引进能使橡胶应用新工艺硫化的官能团。最早采用引进羧基的方法。用特殊硫化法，可以改善在 204°C 温度下的扯断力。但由于羧基橡胶操作困难，尚未实际使用。后来研究重点转到 70:30 丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。用金属氧化物和氢氧化物作为硫化剂，可以使较好的硫化胶在 204°C 温度下具有 123 公斤/厘米² 的扯断力（配方及性能见表 3），但比特种耐高温橡胶还差得多。因此，还需要继续寻找在高温下具有各种机械物理性能的均衡性良好的橡胶。最近发表的一种聚丁二烯甲基硫醇加成橡胶具有耐高温老化和其他特殊性能。用石灰及过氧化异丙基苯硫化的加成橡胶的耐热性能超过丁苯橡胶，其物理机械性能也比较均衡。但从 149~232°C 温度下的性能损失来看，加成橡胶肯定还不能置于特种耐高温硅橡胶或氟橡胶之列。

3. 丁腈橡胶

对丁腈橡胶耐热方面的研究，一般在 93~121°C 温度范围内。丙烯腈含量较高的丁腈橡胶已能满足耐液体要求，但在 121°C 温度以上，将它浸于合成液体中，经较短时间，表面即呈现龟裂。由于新型飞机引擎要求橡胶制品能耐 177°C，现正研究改进在

表 3 70:30 丁二烯-甲基丙烯酸甲酯橡胶的性能

聚合物	100	
Ba(OH) $\cdot$ 8H ₂ O	20	
氧化钡	10	
Epon 828 树脂	5	
高耐磨炭黑	40	
松焦油	5	
防老剂 N-苯基- α -萘胺	2	
硫化条件	160°C $\times$ 30 分	
老化前的性能		在 204°C 温度下老化后的性能
扯断力(公斤/厘米 ²)	240	123
伸长率(%)	230	370
200% 定伸强力(公斤/厘米 ²)	226	69

177~288°C 温度范围内能耐长时间（1,000 小时以上）老化的性能。从研究资料来看，能耐 121°C 的橡胶可从配合剂的选择中获得明显的效果。在 177°C 温度下，浸于二酯类液体中，经 168 小时老化后，硫化胶的性能无大变化。而这与硫化方法无关。甚至将许多不同种类常用或新型防老剂的研究用量提高至 10~20 份，亦不能显著增加耐 177°C 温度老化的性能。其他如对增塑剂及硫化条件等不同变化的研究，亦未获得结果。但从上述研究工作中却获得了对高温老化性能有显著影响的两个因素：一个是，炭黑（40~80 份）会降低老化性能，在屈挠时能增加老化所引起的龟裂；另一个是，要获得既耐油又耐热老化的最好的平衡性配方，宜选用含有 40~45% 丙烯腈的丁腈橡胶。因此，进一步的研究重点是如何替代炭黑的問題。由研究结果可以看出，含有 100 份氧化镁（对生胶 100）的配方，具有突出的优越性能。用炭黑的配方，在 177°C 温度下，在机油中经 168 小时老化后，其扯断力低于 70 公斤/厘米²；而用氧化镁的配方，在同样老化条件下，扯断力在 140 公斤/厘米² 以上（配方与性能见表 4）。

此种配方在高温液体中还是要发生龟裂，加以氧化镁特别难于操作，所以尚未推广生产。试验证明，在丁腈橡胶中使用白色填料，比使用炭黑具有更优越的耐热性能。此外还发现，氧化铝、含水硅酸钙、含水硅铝酸钠、含水的二氧化硅和煅烧的氧化镁等在喷气机燃料及其他芳烃燃料中具有良好的老化性能。

表 5 是用过氧化物硫化，在 204°C 温度下老化后，具有较好的物理性能和低体积膨胀，可作为在高温燃料中短时间使用的另一种配方。