

橡膠譯叢

第 九 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 9 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

中华书局上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 4 1/2 字数 140,000

1965 年 4 月第 1 版 1965 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—2,300

編 号： 15·283

定 价：(科七) 0.65 元

目 录

1. 用有机硫化物改善丁苯橡胶	1
2. 微量金属对于橡胶老化的影响	6
3. 天然橡胶加工时的机械-化学现象	13
4. 合成胶加工时的机械-化学现象	16
5. 硫化促进剂——2-巯基苯并噻唑和它的衍生物	19
6. 炭黑的二重结构	24
7. 炭黑对硫化胶耐磨性的影响	28
8. 设计橡胶配方的方法——等高线图解法	32
9. 橡胶-织物板(运输带和平带)硫化时间的列线图算法	36
10. 橡胶弹簧设计的研究	39
11. 胶布工业的新技术及其用途	42
12. 橡胶压出制品的液体硫化法	46
13. 流体床硫化	50
14. 橡胶工业中的脱模剂	54
15. 氯丁橡胶工艺	56
16. 齿形传动带的生产	60
17. 混炼胶作业线上配合剂的自动称量	63
18. 天然胶乳的耐热配合	67
19. 聚合物中凝胶的测定	73

用有机硫化物改善丁苯橡胶

山本隆造, 古川諄二等

緒 言

当以无填料或轻质碳酸钙等惰性填料配合时, 丁苯硫化胶的物理性能非常差, 通常必须使用二氧化硅、炭黑、硬质陶土等活性填料作补强剂。此外, 丁苯胶的硫化速度比天然胶慢, 必须使用大量硫化促进剂, 这样虽然加速了硫化, 但是硫化胶的物理性能仍属有限。

在实用上, 丁苯胶的这些缺点成了大问题, 如果不加以改良, 就不能代替仅用惰性填料的天然橡胶。因此, 一直在研究改善丁苯橡胶性能的各种方法。例如有:

- 1) 在苯乙烯与丁二烯共聚时, 再与少量丙烯酸共聚, 以导入官能团;
- 2) 使其与马来酐(顺丁烯二酸酐)加成;
- 3) 使其与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等乙烯类化合物接枝的方法。

另外发现一种与上述不同的方法, 即采用具有 $R-X-C(=Y)-SH$ 结构的有机硫化物(含有 $X=C, O, N$ 或 S , $Y=C, O, N$ 或 S 的取代基)将丁苯胶处理, 不但加速硫化反应, 并提高硫化胶的性能, 特别是增加了抗张强度。

另外, 最近报道了一种新方法, 将甲硫醇与聚丁二烯的双键加成, 能改善聚丁二烯的低温性能和耐老化性。该法必须在隔绝空气和在催化剂偶氮二异丁腈存在下, 将占 50~90 克分子%的双键与大量甲硫醇反应 5~10 小时, 如果只添加少量甲硫醇的话则不起作用。

本文报道以少量有机硫化物在适当催化剂存在下, 与丁苯橡胶作短时间反应, 即可获得快速硫化性, 而且以大量有机硫化物进行了处理, 得到具有优良快速硫化性的丁苯橡胶。

实验方法及实验条件

丁苯橡胶的处理方法 将市售丁苯橡胶 SBR

1500(苯乙烯含量 23.5%)溶于正己烷中, 制成 10% 溶液, 并添加有机硫化物(0.014 克分子, 即对丁苯橡胶的不饱和基而论, 为 1% 浓度)、正丁基过氧化氢(*t*-butylhydroperoxide, 0.5 份)及三乙撑四胺(0.5 份)在常温下搅拌 1 小时, 然后不断往反应物中加入少量乙醇, 使橡胶部份完全沉淀。为了除去未反应试剂, 使其在正己烷中再溶解, 以乙醇进行再沉淀。沉淀出的橡胶在冷滚上薄通几次, 使溶剂挥发掉, 最后下片(厚度 0.5 毫米), 放置一夜干燥之。供对比的丁苯橡胶系未加试剂而进行了上述再沉淀过程者。

配合 由上面提及所得的橡胶按表 1 配方配合, 常温下在开放式炼胶机上进行混炼。混炼时间一律为 20 分钟。

表 1 基本配方

丁苯胶	100, 份
硬脂酸	1
古马隆树脂	5
氧化锌	5
硫黄	2.5
轻质碳酸钙	100
硫化促进剂 DM	1.0
硫化促进剂 D	0.3

硫化试验 上述胶料在 132°C 下硫化, 硫化胶作强力试验。在这一场合下, 用硫化时间和抗张强度的关系来判定硫化胶的物理性能。

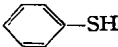
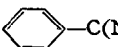
门尼试验 用门尼粘度计测定胶料的门尼粘度(测定温度 121°C)。由测定时间与门尼粘度绘得焦烧曲线。

用各种有机硫化物处理的效果

按上述的处理方法, 以各种处理剂处理丁苯橡胶。选用的处理剂列于表 2。

将处理过的丁苯橡胶作强力试验, 其结果示于表 3 及图 1。图 1 系由表 3 求得的硫化曲线。

表 2

試 剂 名 称	結 构 式	(沸点) 或 (熔点), °C
硫酚		(168.3)
硫代醋酸	CH ₃ COSH	(93)
甲基三硫代碳酸酯	CH ₃ SCSSH	(219~220)
硫代乙酰胺	CH ₃ C(NH)SH	(108)
硫代苯酰胺		(115~116)
甲黄原亚胺	CH ₃ OC(NH)SH	(43)

由图 1 可見, 經有机硫化物处理过的丁苯橡胶的硫化速度均加快, 而且抗張强度非常大。同时发现, 抗張强度的大小随处理试剂的不同而不同。

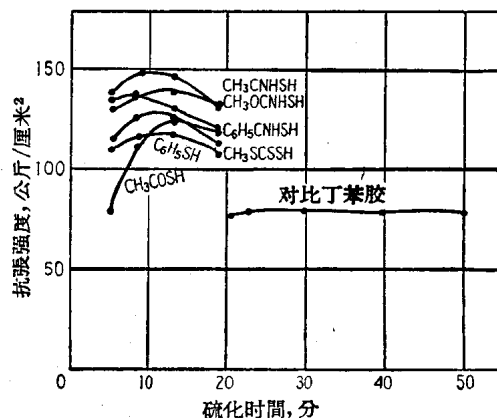
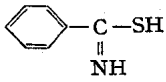
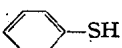


图 1 經不同处理的丁苯橡胶的硫化曲线

表 3

有 机 硫 化 物	硫 化 时 間, 分	400%定伸強力, 公斤/厘米 ²	抗 張 强 度, 公斤/厘米 ²	扯断伸长率, %	硬 度, 蕭氏
对比丁苯橡胶	20	28.8	77	565	60
	25	29.2	80	560	61
	35	32.0	79	535	62
	50	31.6	78	520	62
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{SH})=\text{NH}$	5	31.6	137	693	61
	7	31.9	146	675	62
	11	40.0	148	628	64
	19	43.5	132	625	66
	5	28.5	134	733	60
	7	32.0	138	690	62
	11	39.2	133	650	63
	19	43.2	120	588	65
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(\text{SH})=\text{NH}$	5	27.5	129	705	60
	7	30.9	131	675	61
	11	38.3	139	680	64
	19	44.7	132	580	65
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}(\text{SH})=\text{S}$	5	23.8	113	733	58
	7	28.3	125	680	60
	11	35.7	130	640	64
	19	38.1	114	585	64
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{SH})=\text{O}$	5	20.5	78	690	59
	7	22.7	103	738	59
	11	29.0	122	648	63
	19	34.0	117	605	64
	5	14.2	109	880	57
	7	18.4	110	790	60
	11	23.2	118	700	62
	19	28.1	107	625	63

从图 1 看到, 以硫代乙酰胺 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NH})-\text{SH}$ 处理过的丁苯橡胶的强力性能最佳, 所以对以硫代乙酰胺处理过的橡胶进行了詳細的研究。

图 1 的硫化过程系在 132°C 下进行的, 为了观察对焦烧的影响, 将按表 1 配合的胶料进行焦烧試驗。图 2 为处理过的丁苯橡胶与对比丁苯橡胶的焦烧曲线的比較。

經硫代乙酰胺处理的丁苯胶与对比丁苯胶对比, 显示焦烧快, 属于快速硫化型。图 1 中清楚地比較了处理丁苯橡胶与对照丁苯橡胶的抗張强度硫化曲线, 为了闡明它們与丁苯橡胶 SBR 1500 的差别, 图 3 同样表示了抗張强度的硫化曲线。

由图 3 可見, 比起 SBR 1500 来, 处理过的橡胶具有非常快速的硫化速度, 而且硫化胶的物理性

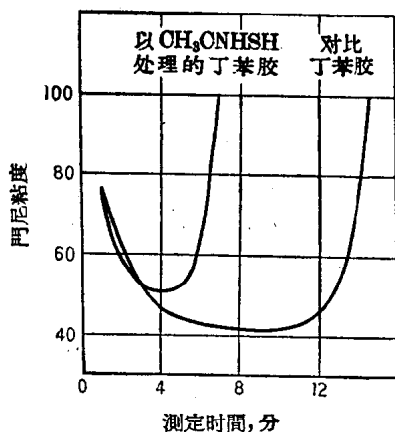


图2 处理的丁苯橡胶与对比丁苯橡胶的焦燒曲綫

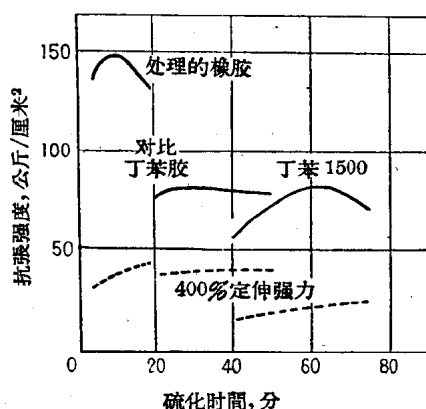


图3 处理的丁苯橡胶与对比丁苯橡胶及丁苯橡胶 SBR 1500 的硫化曲綫

能亦佳。

游离基引发剂的影响

本实验在用有机硫化物处理时，使用氧化还原系统试剂特丁基过氧化氢和三乙撑四胺作游离基引发剂。因此不饱和基可能与游离基发生加成反应或与空气中的氧反应生成过氧化氢物 (hydroperoxide)。

为了詳細研究游离基引发剂的作用，在用有机硫化物处理时，单独使用过氧化氢物、胺及不用引发剂进行了实验，結果示于图4。

由实验結果可見，即使不用引发剂，也有相当的效果。

其次研究了在沒有有机硫化物存在下，游离基引发剂对硫化的影响。結果示于图5。

由图5可見，只用过氧化氢物处理的丁苯橡胶，比采用其它处理方法的丁苯胶的硫化稍慢，但仍属

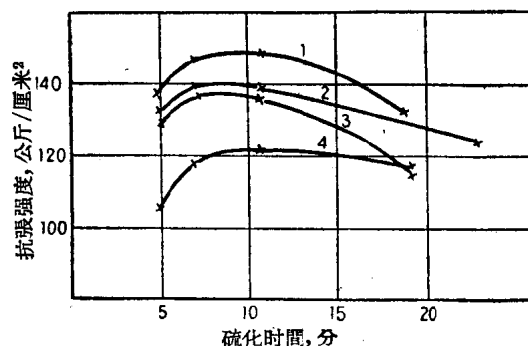


图4 游离基引发剂的影响(I)

1. 硫代乙酰胺+过氧化氢物+胺 2. 硫代乙酰胺
3. 硫代乙酰胺+胺 4. 硫代乙酰胺+过氧化氢物

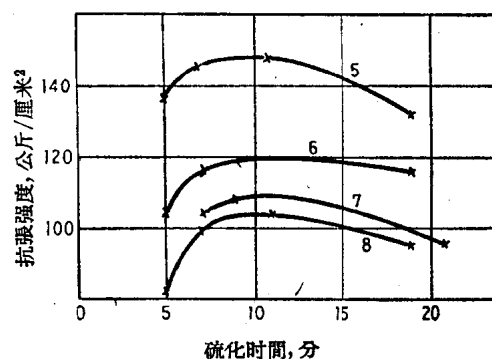


图5 游离基引发剂的影响(II)

5. 硫代乙酰胺+过氧化氢物+胺 6. 胺 7. 过氧化氢物 8. 过氧化氢物+胺

快速硫化。经过这样的处理亦显示一定程度的快速硫化性。

将图4与图5比較，从增大强力这一点着眼，有必要添加有机硫化物。故图4的抗張强度一般比图5大。

添加剂的变量試驗

在处理丁苯橡胶时，进行了两种添加剂的变量試驗：(1)硫代乙酰胺定量、游离基引发剂变量；(2)游离基引发剂定量，硫代乙酰胺变量。

为了研究游离基引发剂添加量对于1.1份(0.014克分子)硫代乙酰胺的影响，逐渐增加特丁基过氧化氢及三乙撑四胺的量，然后分别作各所得硫化胶的强力試驗。图6为在这情况下的抗張强度与添加剂用量的关系。图中的数字分别为其硫化时间。

由图6可見，即使增加游离基引发剂的用量，胶料的抗張强度仍几乎不变。

接着研究了当利用一定量游离基引发剂而逐渐

增加硫代乙酰胺的用量时, 抗張强度与硫代乙酰胺添加量的关系, 結果示于图 7。与图 6 相同, 图中的数字表示硫化時間。

由图 7 可見, 若硫代乙酰胺达到了一定濃度, 即使再增加其用量, 抗張强度仍不变。

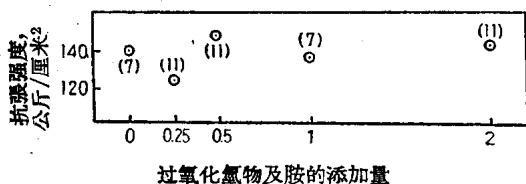


图 6 游离基引发剂量与抗張强度的关系

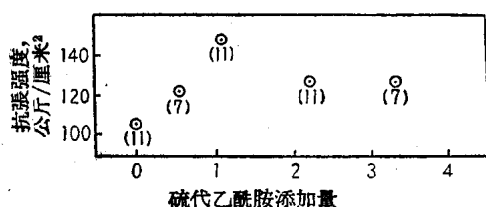


图 7 硫代乙酰胺添加量与抗張强度的关系

固相法与液相法的比較

上述处理法系液相法, 处理是在丁苯胶的 10% 正己烷溶液中进行的。但如能在炼胶机上进行处理

的話, 則將非常方便。为此, 研究了固相处理法, 即將这些試剂在炼胶时加入。并比較了这两种方法。

固相处理法是在滾溫为常溫的情况下, 分別加入所需添加剂混煉 20 分钟即得。

按基本配方进行配合, 在 132°C 下硫化, 然后將強力試驗結果与液相法处理的丁苯胶作比較 (見表 4 及图 8)。

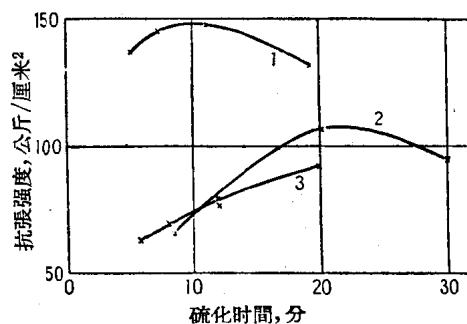


图 8 固相法的效果

1. 液相法, 硫代乙酰胺+过氧化氢物+胺 2. 固相法, 硫代乙酰胺 3. 固相法, 硫代乙酰胺+过氧化氢物+胺

由表 4 及图 8 可見, 以液相法处理的丁苯橡胶具有大得多的快速硫化性, 而且抗張强度及其他物

表 4

处理条件, 份	硫化時間, 分	400%定伸強力, 公斤/厘米 ²	抗張强度, 公斤/厘米 ²	扯断伸长率, %	硬 度, 氏
固相法	6	15.2	63	795	56
过氧化氢物 (0.5)	8	19.6	69	730	60
胺 (0.5)	12	28.6	75	618	62
硫代乙酰胺 (1.1)	20	33.2	93	590	63
固相法	8	13.0	67	840	52
	12	14.8	77	825	53
硫代乙酰胺 (1.1)	20	24.0	107	730	60
	30	25.2	95	700	62
液相法	5	31.6	137	693	61
过氧化氢物 (0.5)	7	31.9	146	675	62
胺 (0.5)	11	40.0	148	628	64
硫代乙酰胺 (1.1)	19	43.5	132	625	66

理性能都佳。因此可得到結論, 在炼胶机上配合, 效果不佳, 但若以液相法处理时, 則有很大的效果。这可能是乙酰胺不仅与丁苯胶混合, 而且还和丁苯胶直接加成。

对各种硫化促进剂的影响

如表 1 所示, 上述实验均以硫化促进剂 D 与 DM

併用配合。发现在这些促进剂配合中, 硫化速度可与天然橡胶比美, 因此研究了一下其它单独硫化促进配合时的影响。

所用的硫化促进剂及用量如表 5 所示, 除硫化促进剂以外, 其他配合剂如表 1 所示。

硫化試驗及焦燒試驗条件与上述試驗相同, 对比丁苯橡胶的处理法同上(經正己烷、乙醇再沉淀)。

图9及表6表示配合硫化促进剂M时的焦烧曲线及强力试验结果。

由图9可见,配合硫化促进剂M时,焦烧加快,系属快速硫化型,抗张强度亦增加。

表5

硫化促进剂	剂量, 份
硫化促进剂M	0.8
硫化促进剂D	1.5
硫化促进剂TT	0.3

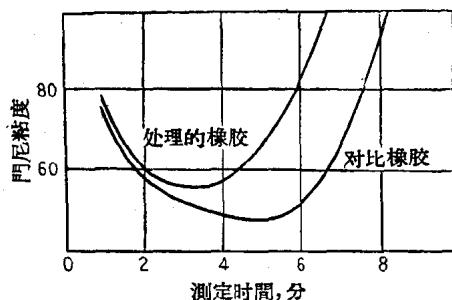


图9 配合硫化促进剂M时的胶料焦烧曲线

表6

配合	硫化时间, 分	400%定伸强力, 公斤/厘米 ²	抗张强度, 公斤/厘米 ²	扯断伸长率, %	硬度, 蕭氏
对比 丁苯橡胶	10	16.0	102	775	60
	12	18.7	118	775	60
	16	22.2	102	680	61
	24	23.5	126	675	63
处理 丁苯橡胶	7	17.8	121	870	58
	10	20.5	127	810	59
	16	25.0	137	750	61
	28	29.1	130	670	63

表7

配合	硫化时间, 分	400%定伸强力, 公斤/厘米 ²	抗张强度, 公斤/厘米 ²	扯断伸长率, %	硬度, 蕭氏
对比 丁苯橡胶	40	9.7	53	980	49
	45	11.9	67	850	54
	55	12.7	62	800	54
	75	21.4	54	600	54
处理 丁苯橡胶	25	12.5	41	760	55
	30	11.3	58	740	56
	40	17.6	60	760	58
	60	21.4	67	570	60

配用硫化促进剂D时的焦烧曲线示于图10, 强力试验示于表7。实验结果发现, 配用硫化促进剂D时, 焦烧及抗张强度几乎不变。

配用硫化促进剂TT时的焦烧曲线示于图11, 强力试验结果示于表8。

表8

配合	硫化时间, 分	400%定伸强力, 公斤/厘米 ²	抗张强度, 公斤/厘米 ²	扯断伸长率, %	硬度, 蕭氏
对比 丁苯橡胶	10	21.3	51	570	60
	12	23.4	54	510	62
	16	25.0	53	525	63
	24	26.5	46	485	64
处理 丁苯橡胶	5	40.8	147	605	65
	7	42.2	133	580	66
	11	43.1	119	550	68
	19	48.6	108	520	69

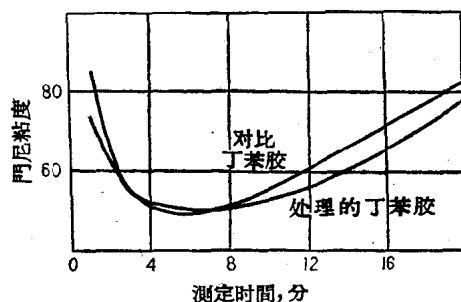


图10 配合硫化促进剂D时的胶料焦烧曲线

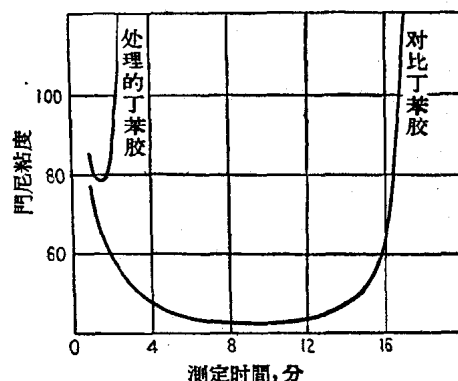


图11 配合硫化促进剂TT时的胶料焦烧曲线

由图11可见, 配合硫化促进剂TT时, 焦烧快得惊人。快到几乎难以确定正硫化点, 抗张强度亦非常大(由表8可见)。

讨论

本实验所用的试剂系具有 $R-X-C(=Y)-SH$ 结构的试剂, 它们各自的位置如表9所示。

用表9及图1比较试剂的结构及其作用的大小时, 按Y上所含的元素依N、S、O的顺序减少。

另外还有一个特点, 当硫化促进剂为二硫化物型时, 经处理的丁苯橡胶的焦烧及硫化速度都特别快。其原因可能是因为存在处理剂的存在下, 促使二

(下转第15页)

微量金属对于橡胶老化的影响

水野裕介

緒 言

橡胶的老化一般是因氧、热、臭氧和紫外线等引起的，实用上以氧老化为最重要。而在氧老化现象中因微量金属而产生橡胶老化的现象更为突出。早在70年前就已发现这个老化现象，虽然这一课题曾为许多研究者研究，但直到现在还有许多不清楚之处。仅仅0.001%左右的铜、锰就可使橡胶受到破坏。本文收集了微量金属使橡胶老化的有关文献并予以综合论述。

微量金属对各种橡胶老化的影响

吸氧与老化的关系 早已肯定橡胶老化的主要原因是氧老化，显而易见促使这种氧老化的原因之一就是生胶与硫化橡胶的吸氧量。

如图1所示各种橡胶之间的吸氧量是不同的，一般吸氧量大的橡胶其老化也快。吸氧量与氧弹老化的关系如图2、3所示，它们的关系非常一致。

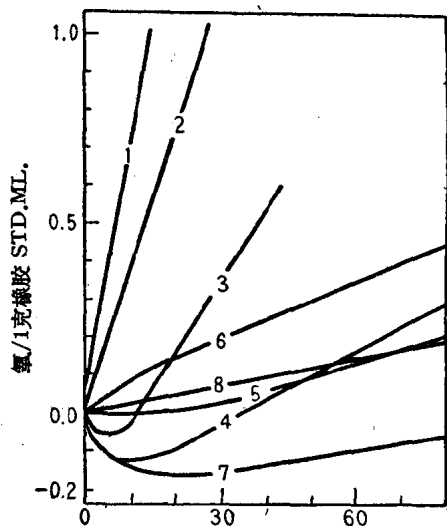


图1 在120°C时的吸氧率

1, 2, 天然胶 3, 4, 氯丁胶 5, 丁苯胶
6, 丁腈胶 7, 丁基胶 8, 聚硫胶

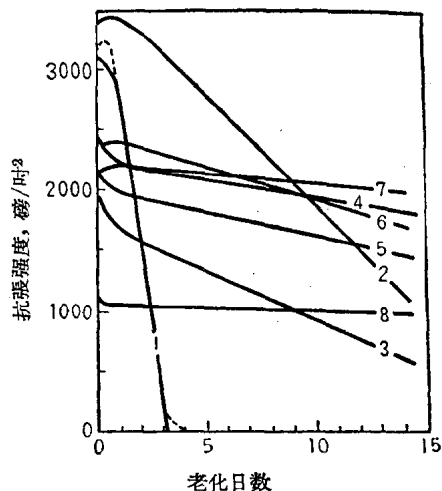


图2 由氧弹老化而引起的抗張强度变化
70°C, 300 磅/吋²

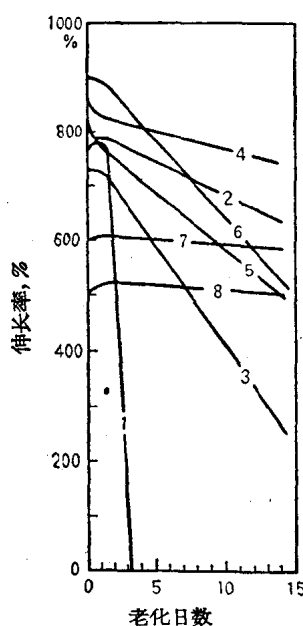


图3 由氧弹老化所引起的伸长率的变化
70°C, 300 磅/吋²

微量金属对各种橡胶老化的影响

微量金属对各种橡胶老化的影响 当各种生胶和硫化橡胶中含有微量金属及这些金属的无机和有机盐时，有关吸氧速度与老化的关系问题在许多文献中已作了介绍。当生胶中含有各种金属和金属盐时，各种橡胶的吸氧量如图4所示。天然胶中所含的铜为铜-硬脂酸盐，从图上可以看出铜含量增加吸氧速度也随着增加，铜含量为20 p.p.m*时吸氧

* 百万分之一，下同

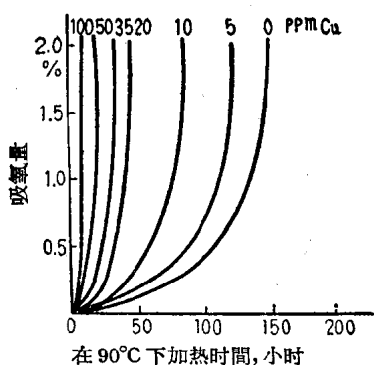


图4 含有各种铜-硬脂酸盐配量的糊片胶的氧化

速度极快。在天然胶中可以想象铜和锰也有同样的倾向。最近注意到铁的影响虽然不及铜和锰严重,却也不能忽视。在天然胶中所含的铁为铁-硬脂酸盐,其吸氧速度增加很大,与铜有同样的倾向(见图5)。

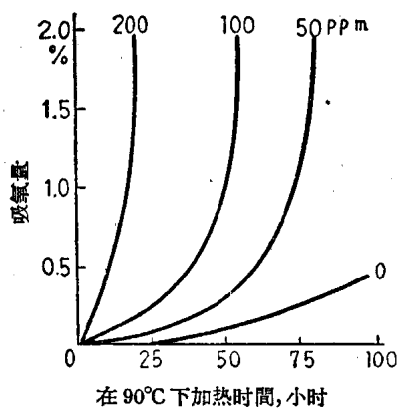


图5 含有各种铁-硬脂酸盐配量的糊片胶的氧化

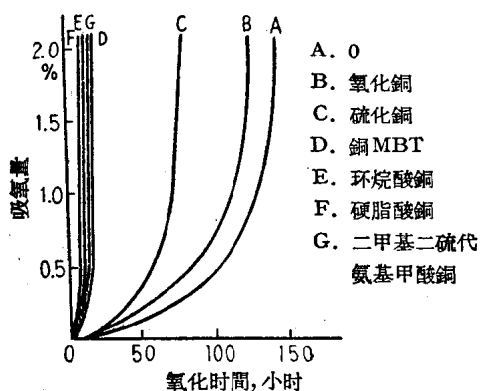


图6 含有50p.p.m.的各种铜盐的糊片胶的氧化

图6所示为糊片胶中含有50p.p.m.的各种铜盐的吸氧量。有机铜盐与无机铜盐的含铜量如相同,则前者的吸氧速度大。这个差别是由于铜盐混入橡

胶时容易溶解于橡胶中。容易离子化的铜盐更为有害,不仅对于生胶如此,对于硫化橡胶也如此。表1为天然胶的MBT硫化胶在各种铜盐老化下而引起的抗张强度的下降率。

表1 含有各种铜盐的混炼胶的抗张强度下降率
老化12天,硫化促进剂为MBT

试 剂	不含铜	含铜0.02%	含铜0.06%
—	16	—	—
硫化亚铜	—	25	32
氧化铜	—	26	31
硫化铜	—	26.5	33
氧化亚铜	—	28	34
铜粉	—	28	37
氯化亚铜	—	35	42
醋酸铜	—	36	46
铜-树脂	—	38	57
氯化铜	—	41	53
硫酸铜	—	47	57
铜-硬脂酸盐	—	47	59
铜-苯二甲蓝素	—	12	—
铜DC	—	9	14

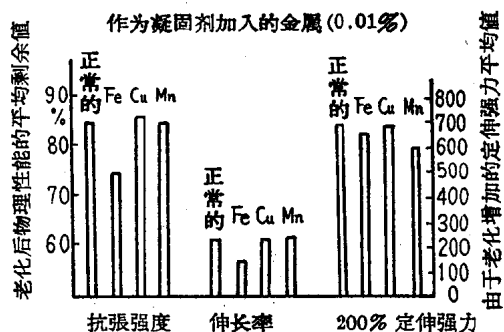


图7 铁、铜、锰对丁苯硫化胶的老化影响
空气弹老化 250°F, 80 磅/时², 老化 10 小时后

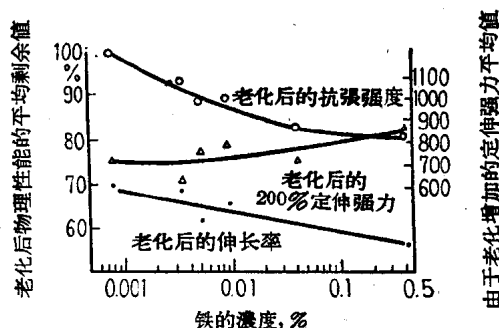


图8 铁的浓度对丁苯硫化胶的老化影响
防老剂: 2% 防老剂D
空气弹老化 260°F, 60 磅/时², 老化 10 小时后

在天然胶中铜和锰引起的老化比铁大，但在丁苯胶中铁的老化较大(生胶比硫化胶更显著)。

图7比较了铁、铜、锰对于丁苯硫化胶老化影响。铁比铜、锰的影响大。图8为含铁量对老化的影响，在丁苯胶中含铁量增加时，结果与在天然胶中含铜量的增加相同，都能引起剧烈的老化。

如图1所示，丁基胶对氧化非常稳定，几乎不受多量的铜、锰、铁、镍、钴、铅、镉、铝、锌、锡、铋、钼、锆等的粉末或金属盐影响。表2为含有铜、锰金属盐的丁基胶硫化胶的抗张强度和伸长率的下降情况，几乎都不引起老化，而显示优良的稳定性。

表2 金属盐对于丁基胶老化的影响

金属盐	老化条件	抗张强度, 磅/吋 ²		伸长率, %	
		老化前	老化后	老化前	老化后
—	烘箱老化, 95°C, 7天	2110	1880	1000	1000
1铜-油酸盐	同	2070	2380	1000	1000
0.5锰-硫化苯酚	同	2250	2000	950	1020
同	Bierer氏氧弹老化, 70°C, 92小时	2250	2140	1050	1070

图9为在丁苯胶、丁基胶、丁腈胶中含有200 p.p.m 铜的铜-硬脂酸盐时的吸氧速度，可知丁基胶对氧化的抵抗性很大，几乎连铜都不能促进老化。丁腈胶也同样不受铜的促进老化作用。

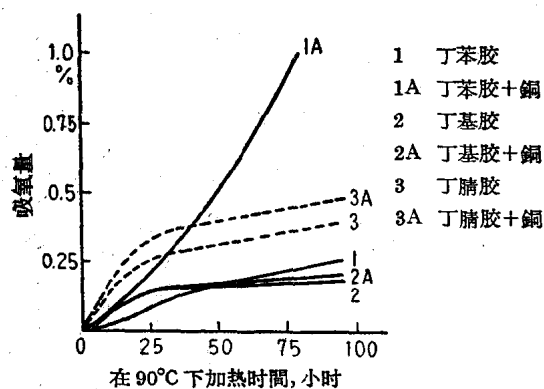


图9 含有200p.p.m 铜的硬脂酸盐对各种合成橡胶的氧化影响

氯丁胶与丁腈胶、丁苯胶相同，能被铜、锰等的微量金属促进老化。

表3为铜对氯丁硫化胶的老化影响，从表上可以看出它的老化程度不象丁腈胶那样严重。加入铜

抑止剂 X-872-L 后的含铜胶料的老化倾向与不含铜的胶料大致相同，清楚地表示铜抑止剂有防止铜害的效果。

表3 含有铜-硬脂酸盐的氯丁硫化胶在氧弹老化时的铜抑止剂 X-872-L 的效果

氯丁胶混炼胶料			
铜-硬脂酸盐 X-872-L	—	2.00	2.00
	—	—	1.00
老化前特性			
抗张强度, 磅/吋 ²	1,650	1,625	1,525
伸长率, %	565	630	600
硬度, A	74	70	71
氧弹老化14天后			
抗张强度, 磅/吋 ²	1,180	900	1,180
伸长率, %	300	255	390
硬度, A	76	77	73
氧弹老化28天后			
抗张强度, 磅/吋 ²	1,200	790	1,050
伸长率, %	205	80	235
硬度, A	81	85	82
氧弹老化49天后			
抗张强度, 磅/吋 ²	1,280		1,080
伸长率, %	100	在第38天溶化	90
硬度, A	83		85

在橡胶中加入各种金属粉，从伸长率的下降中求出活化能为21.5千卡/克分子，这个值不因加入的金属不同而变化，但老化速度常数却由于金属种类不同而变化很大。在200°C下加入各种金属粉时，所求得值如表4。

表4 橡胶中加入各种金属粉时的老化速度 (在200°C时)

金属粉的种类	加入量, 份	速度常数, 1/小时
无	—	6.93×10^{-4}
Cu	4.0	1.58×10^{-3}
Pb	4.0	7.08×10^{-3}
Zn	4.0	1.27×10^{-3}
Sb	4.0	1.19×10^{-3}
Sn	4.0	1.23×10^{-3}
Cd	4.0	9.44×10^{-4}
Cr	4.0	1.00×10^{-3}
Ni	4.0	1.04×10^{-3}
Al	1.0	9.40×10^{-4}
Fe	4.0	1.24×10^{-3}
Se	2.0	1.41×10^{-3}

从上表可以看出,橡胶与铜、铅接触而促进老化。在活化能不发生变化的情况下也可从速度論的触媒作用来理解。

温度与湿度的影响 早已知道橡胶混入金属及金属的无机、有机盐会促进吸氧,使老化速度增大。对于温度和湿度的影响也有了各式各样的报告。图 10 是测定天然胶在 40~70°C 时的吸氧量,可以清楚地看到温度升高时吸氧速度增加。另外使用 2% 的非污染性防老剂时,可明显看出抑止铜害的有效作用。图 11 是长时间湿度老化的试验结果。由此可见,相对湿度在 65% 时的老化速度最大。原因是铜盐容易溶解于橡胶中,越容易离子化的,老化越剧烈。可以理解在湿度高时,水溶性铜含量增加对橡胶能产生很大影响。当湿度超过 65% 时老化就稍为迟缓,因随着湿度的增加,铜盐反而起剧烈的抑止作用,这两种作用是交错的,所以在 65% 附近出现老化倾向的最大值。

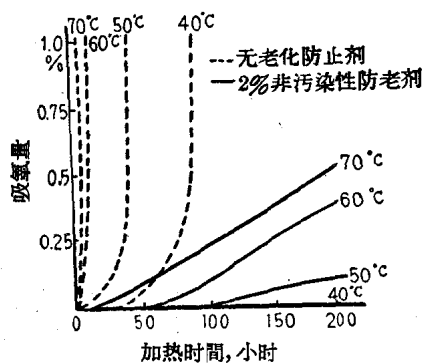


图 10 配有 D.P.G. 含有 200p.p.m 铜的硬脂酸盐的白色硫化胶在 40~70°C 范围内的氧化

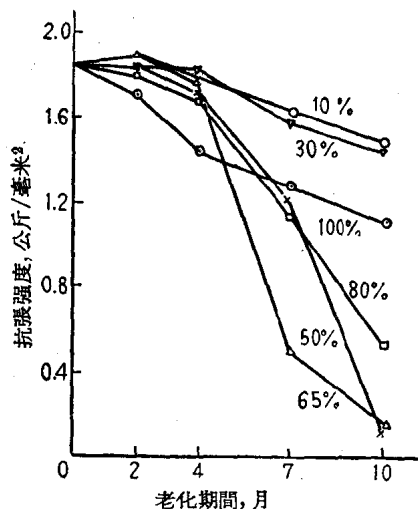


图 11 在天然胶中含有 1.0 份铜时湿度对老化的影响

不同硫化系统和促进剂的影响 在橡胶中微量金属的作用由于橡胶的硫化系统和硫化促进剂的不同而各异。图 12 中所表示的生胶与 MBT 硫黄硫化胶的吸氧量可以清楚地证实两者的差别。

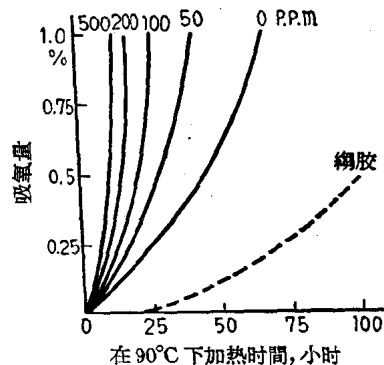


图 12 含有各种配合量的铜-硬脂酸盐、铁-硬脂酸盐对 MBT 硫化橡胶的氧化

图 13 为 DZC 硫黄硫化系统与 MBT 硫黄硫化系统的比较,也可以看出两者的差别。TMT 硫黄硫化系统与 DZC 硫黄硫化系统相同,虽然与 MBT

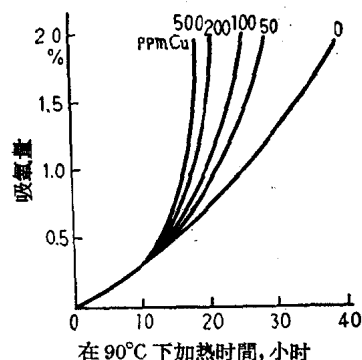


图 13 当硬脂酸盐含有各种配合量的铜时对 ZDC 硫化胶的老化影响

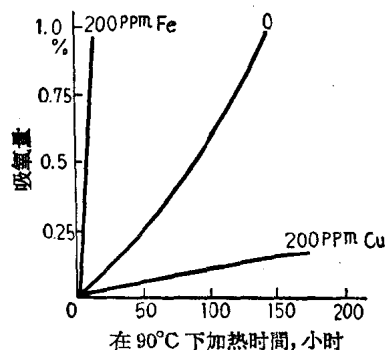


图 14 铜、铁-硬脂酸盐对 TMT 无硫硫化胶的影响

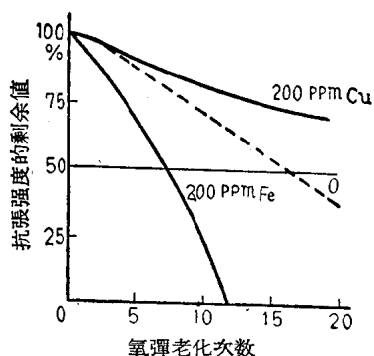


图 15 无硫化胶在氧弹老化时的老化情况

硫黄硫化系统比较,其吸氧速度较小,但是 TMT 和 DZC 作为硫黄硫化的促进剂使用时吸氧速度也不会减慢。反而在使用 TMT 无硫化系统时可以显著减少吸氧。图 14、15 是无硫化系统的吸氧与由氧弹老化的关系图。曾有报告讲到 TMT 无硫化系统能起氧老化反触媒作用。在含铜的情况下反可作为防老剂使用,但在存在铁的情况下,却对氧老化具有触媒作用。

微量金属在橡胶中的老化促进作用机理

对于橡胶中的微量金属为什么对氧老化会有重大的影响问题,很多研究者已进行了研究,最获支持的說法是接触氧老化学說。亦即铜、锰等微量金属起着吸氧的触媒作用。图 16 表示老化试验后试料的抗张强度的剩余值。这些曲线群与橡胶中铜的有无无关。随着氧化的进程,物理性能连续下降,从它们曲线形状相同一点来推论氧化机理也属相同。

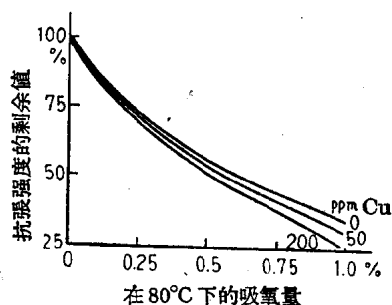


图 16 MBT 白色硫化胶在 80°C 下的氧化

有人认为橡胶分子氧化反应中存在铜、锰等微量金属,并象如下所示那样进行接触氧化。 Cu^{++} 将橡胶的 α -次甲基脱氢,使 $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{R}-\text{H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}\cdot$, Cu 减少了原子价,生成活性氢和碳氢游离基。这些反应从开始到进行过程中均生成过

氧化物。这时,铜不仅作为生成促进氧化的初生氧的媒介物,而且使初生氧在更有利的状态下进行氧化反应,促进橡胶分子解聚。越易溶于橡胶成离子状态的铜盐,就越易起解聚的触媒作用,从而促进过氧化物的生成,对老化有重大的影响。

防止老化法

防止老化法 由铜、锰、铁等微量金属引起的老化,是由于金属极易溶解于橡胶中,并易成为离子状态所致,因而如果能使这些金属离子非活性化则可以防止老化。事实上,可以由酞花青与铜形成络合物而使其非活性化,犹如把它当作橡胶颜料使用时那样。若将金属离子诱导成络合物,就比形成络合物时难以离子化因而不能与橡胶碳氢氧化物起作用,也得不到良好的结果。将有害金属衍生成络合物虽能做到对橡胶无害,但在有铁共存时却能使其活化而促进老化。无论如何使金属离子钝化总是可以解决大部份老化问题的。

防老剂的效果 关于防老剂怎样才算最有效的問題已经有过很多实验和报告。根据这些实验结果,用一般的防老剂对金属造成的老化大部份无效,在一般防老剂中有效的为对二乙-萘基-对苯二胺和苯酚聚合物(非污染性)。从图 17 可以知道有些防

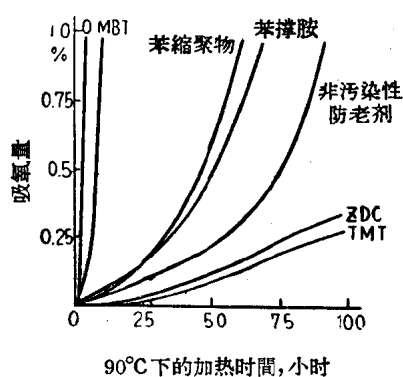


图 17 铜-硬脂酸盐(其所含的铜在胶料中的浓度为 200 p.p.m)对含有 2 份防老剂天然胶料的防护效果

老剂的效果比一般作为硫化促进剂的 TMT、ZDC 更差。我们知道作为促进剂使用的二硫代氨基甲酸盐(即 ZDC)是良好的稳定剂。而用 TMT 时,因其结构与二硫代氨基甲酸盐类促进剂相似就能产生同样的防老效果。另外以 TMT 与 MBT 比较也可以推测,因其容易生成金属盐而没有效果。图 18 是将非污染性防老剂用于 TMT 硫化胶中效果的研究。

在这种情况下与加入铜-硬脂酸盐、铁-硬脂酸盐时几乎有同样的老化倾向。在加入金属盐时，吸氧量较大，配入防老剂则有明显的防老效果，但这种明显效果只限于使用铜盐，若使用铁盐的话，就不那样有效。

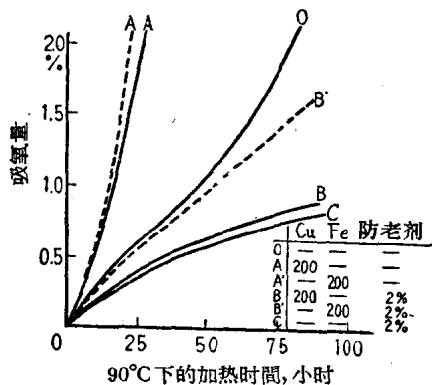


图 18 非污染性防老剂对天然硫化胶(内含 200p.p.m 硬脂酸铜或铁盐中的铜或铁)的影响

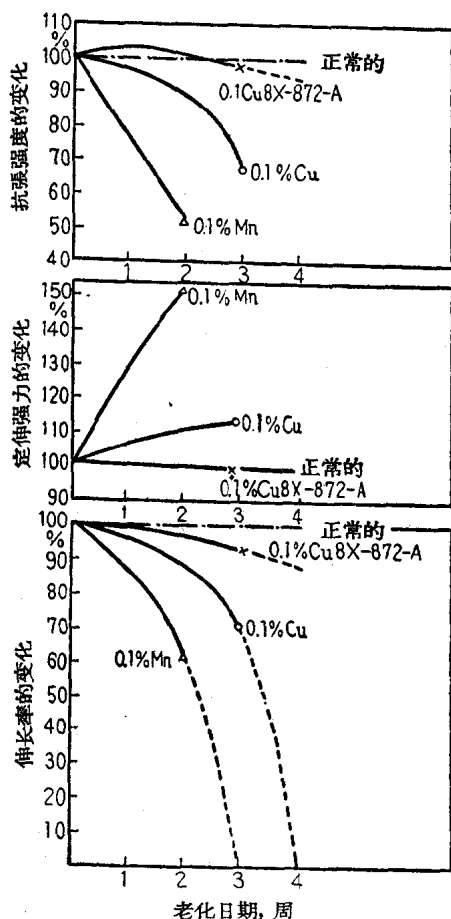


图 19 铜、锰对于丁苯胶的氧弹老化的影响

丁苯胶中配有苯基-β-萘胺(防老剂D)防老剂对防止铜、锰老化有效而对铁无效。除了苯酚缩聚物苯基-β-萘胺之外，对甲苯磺酰基对苯二胺和一硫化二甲苯酯也有一定效果。但大部份一般防老剂是没有效果的。

有优异效果的防老剂:

Agerite White (N,N'-二乙萘基-对苯二胺)

粉状防老剂 BLE (65% 二胺基芳香烃与酮类或和醛类的反应生成物及 35% N,N'-二苯基-对苯二胺的混合物)

铜抑制剂 X-872-L (80% 二水杨酰丙二胺与 20% 芳香族溶剂的混合物)

从表 3 看出，氯丁胶中含有铜-硬脂酸盐对 X-872-L 防老效果很好。图 19 为将 X-872-L 加在含有铜、锰的丁苯硫化胶老化后的抗张强度、定伸强度、伸长率的剩余值。X-872-L 在氯丁胶中同样可

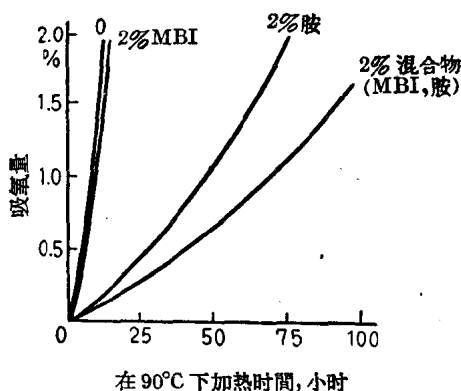


图 20 当硬脂酸盐中含有 20p.p.m 铜时对于 DPG 硫化胶中 MBI、胺的并用效果

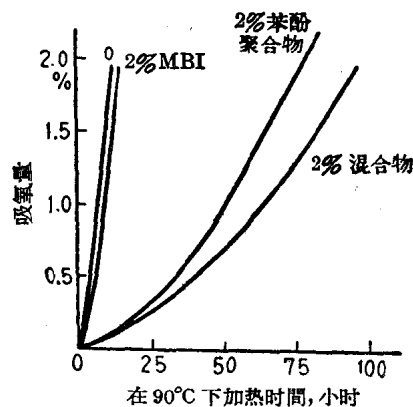


图 21 当硬脂酸盐中含有 200p.p.m 铜时于 DPG 硫化橡胶中的 MBI/苯酚聚合物的并用效果

作铜害防止剂, 另外对锰也有很好的效果。与 X-872-L 有同样结构的二水杨酰乙二胺也有优异的防老效果。

防老剂的并用 一般橡胶在并用几种防老剂时比单用更有效, 因此 Agerite White、BLE 粉、铜抑止剂 X-872-L 等优异防老剂与一般防老剂并用时效果更好。图 20、21 是对于 MBI、胺单用及其两

者并用, MBI、苯酚聚合物单用及其两者并用的研究, 从图可以看出有明显的并用效果。

表 5 是表示作为优秀防老剂二水杨酰乙二胺单独使用时及与污染性防老剂苯基-β-萘胺并用时, 对于天然硫化胶的效果, 可以看出并用效果明显。从此效果考虑, 把一般防老剂与优异的金属防老剂并用时, 可以得到更好的效果。

表 5 二水杨酰乙二胺与苯基-β-萘胺混合物对含铜硫化胶 (促进剂 DPG) 的防老化作用

混 合 物	铜	老化前抗张强度, 公斤/厘米 ²	Geer 烘箱老化 12 日后抗张强度, 公斤/厘米 ²	老 化 后 抗 张 强 度 的 剩 余 值, %
正 常 的	0	310	74	25
	硬脂酸盐 0.02%	265	溶解	0
0.5%二水杨酰乙二胺	0	240	72	30
	硬脂酸盐 0.02%	238	37	15
0.5%二水杨酰乙二胺 + 0.5%苯基-β-萘胺	0	231	172	75
	硬脂酸盐 0.02%			

結 語

橡胶中混入铜、锰、铁等的微量金属后会引引起氧化。老化程度虽因橡胶种类的不同而有差别, 但吸氧速度大的易受老化。

金属及金属盐混入橡胶中时, 越是易被橡胶溶解的和易离子化的则越是形成触媒而促进氧化。此外这个作用还受温度与湿度的影响。

金属作为触媒作用的机理可以理解为金属离子将橡胶分子的α-次甲基的氢脱除而生成碳氢原子团

和初生氧而促进橡胶过氧化物的形成。若单独为金属时便不能成为初生氧的媒介物。

为了防止金属的触媒老化, 宜使用能使活性的金属离子反应生成不活性而稳定的络合物的防老剂。用一般防老剂大部份无效, 非污染性防老剂虽有效, 但比已知的优异防老剂 Agerite White、BLE 粉、铜抑止剂 X-872-L 等差。然而这些优异的防老剂与一般的防老剂并用时可得到更好的效果。

洪声钲译 王振庭校

译自《ゴム協会誌》

Vol. 35, No. 5 (1962) 370~377

(上接第 35 页)

配方人员可在图形的空白区域中, 根据物理性能的容许范围, 进一步选择成本最低的硫化系统用量, 借以降低成品的成本。

以上仅说明如何选择硫化系统的用量, 以获得具备所需物理性能的胶料; 由此类推, 其他影响胶料物理性能的配合剂为黑白粉剂以及各种软化剂的用量, 均可按此进行系统试验绘出等高线图, 选择用量。

通过上述科学方法及系统实验, 便能取得正确的数据和图形。因此在设计新配方时, 便能迅速准确地获得答案, 省却繁复的数学计算, 而且能简易分

析配合剂变量对物理性能的影响。

最后还须明确指出: 系统的实验数据积累得愈多, 那么绘得的等高曲线也就愈多也愈准确, 答案的准确度也就愈高。但配方人员必须具备配合剂变量对胶料性能影响的基本知识, 才能将实验范围缩至最小。例如, 在考虑硬度、强力和伸长率时, 应首先考虑到黑白粉剂与软化剂的效果; 对于老化性能和压缩变形, 则应先考虑防老剂和硫化系统的效果。

余秋牧译 赵光贤校

译自《Planned Experiments In Compounding Polysar Krynol 651 Curative Study》polysar Technical Report, No.62:8A

天然橡胶加工时的机械-化学现象

Е. В. Резцова, Г. Л. Слонимский 等

对加工生胶时所产生的机械-化学现象,至今尚无完整的资料。文献中仅有个别资料提及此问题。

混炼是一种机械-化学过程。本文试图分别探讨(加工有配合剂存在的天然胶混合胶料时)机械与化学作用对未硫化胶料性质的影响。

曾研究了加工时间与介质(氧、氮、氩)对天然胶未硫化胶料的影响。

实验部分

试验方法 为了比较准确地评价机械加工对未硫化混炼胶性质的影响,在沒有机械作用下制备生胶与配合剂的未硫化胶料。

在2%的烟片胶苯溶液中,每百份生胶加入50份槽法炭黑,5份氧化锌,3份硬脂酸,3份硫黄,1份促进剂M。这些物料在溶液中分散以后,用蒸发和真空抽提法小心地从胶膜中除去溶剂。根据胶片的重量来鉴定溶剂是否除净。在某些情况下也制备了无炭黑的未硫化胶料。在滚距为0.2毫米的实验室微型炼胶机上,于不同条件下使胶片受到机械加工。速比为1:1.125的微型炼胶机(滚筒长度145毫米,直径为40毫米)装有惰性气体操作棚。

按照样品加工(通过滚隙的次数)的周期数来计算加工的影响。加工的时间相当于5, 20, 40, 165, 200和更多薄通次数的时间,直至接近于标准胶料的加工时间为止。

为研究在不同条件下加工的未硫化胶片的性质,利用了一些辅助的研究方法来测定未硫化胶片的强度、弹性和膨胀,画出蠕变和还原曲线,还采用了热机械研究试样的方法。

在测定未硫化胶料的强度与弹性时,为使它具有一定的厚度和平滑表面,使2~3克重量的胶片样品通过严格规定的滚隙。停放(不少于2小时当胶片厚度实际上已无变化时)后将它制成规格为12.5×4毫米的哑铃形试样;样品厚度的波动范围

控制在1毫米之内。

用波里揚(Полян)强力试验机或张力试验机上进行样品的强度和弹性的测定。膨胀试验是按未硫化胶料所用的方法于汽油溶液中进行的。

蠕变与还原曲线是用盖普列尔(Гешпелер)仅将试样在10分钟加荷(负荷1公斤/厘米²)和10分钟松弛的条件下绘制的。热机械性质用卡尔金(Каргин)天平测定。

薄通次数对天然胶的原料混合胶性质的影响

在加工天然胶的未硫化胶料时,它们的强度与弹性起很大的变化。

当进行到第10次薄通时,胶料的强度提高至原值的7~9倍,达15~18公斤/厘米²(图1)。

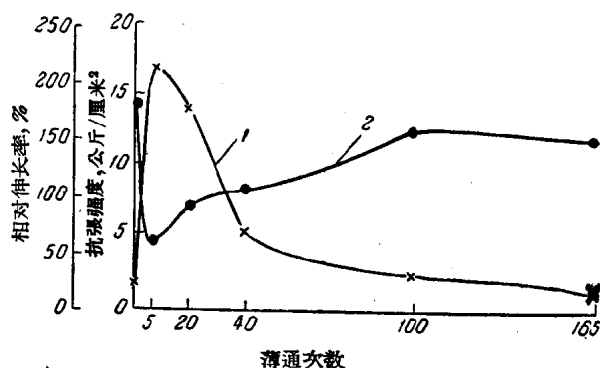


图1 天然未硫化胶料的强度和弹性变化与在炼胶机上薄通次数的关系曲线

1. 抗张强度; 2. 相对伸长率

当加工周期数增加至40~50时,胶片的机械强度显著降低。再进一步加工时,样品强度减小至未加工时的值,并且更低,往后实际上没有变化。

随着加工后胶片强度的改变,其弹性亦相应地跟着改变。在5~20个加工周期内,发现了样品相对伸长率的极小值(小于100%)。进一步薄通时,样品的弹性稍有提高,通过100次薄通后实际上保持恒定(相对伸长率在140~150%之间)。

在不含炭黑的烟片胶(相当于无填充的混合物组份)胶片中也同样发现样品的强度与弹性变化的类似曲线。这些资料表明,在加工情况下发生的机械-化学现象不仅和生胶与炭黑间的作用有关,而且跟其他配合剂的作用有关。

加工后的胶片在汽油溶液中的行为是很特殊的。加工后强度达最大值时,样品在溶液中分裂为直径1.2毫米的絮状物。甚至在长期储存后溶液也不呈混浊。通过炼胶机20次薄通后,样品分裂为许多小的组织,溶液呈混浊状。进一步加工(40次或更多的薄通)时,样品完全分散于溶剂中。

介质对天然胶的未硫化混合物性质的影响

在惰性气体中(氮或氩)加工时,未硫化胶料的性质变化不同于在空气中加工时。在无氧情况下,胶片的强度与弹性的最大最小值比较显著,并且向大的薄通次数方向移动(图2)。无氧条件下加工样品时生胶跟其他物质相互作用比较大,并在胶片中有牢固的结构组织。样品抗张强度绝对值的增长证实了这点。胶片的抗张强度最大值达26~28公斤/厘米²,比在空气中加工所得到的值高10~12公斤/厘米²。

引人注意的是,在多次薄通的情况下(200次或更多),于氮气中加工的样品的抗张强度绝对值始终高于空气中加工的样品,并且保持在4~5公斤/厘米²范围内。在氩气中加工薄通200次以后的胶料,在汽油中的性能是很特殊的。样品能很好地保持着自己的形状,且一点不溶解,但膨胀90~100%。此时样品再于空气中加工,经100次薄通后就完全分散于溶液中,并成为黑色的不透明溶液。

在空气和氩气中加工的未硫化胶料样品,其蠕变性与还原性的变化曲线示于图3。这些资料表明,在惰性介质中加工时,保证生胶与混炼胶中的配合剂有较大

的相互作用。这些资料跟在强度、弹性、膨胀方面得到的结果是相符的。

在加工过程中,未硫化胶料的热机械曲线变化

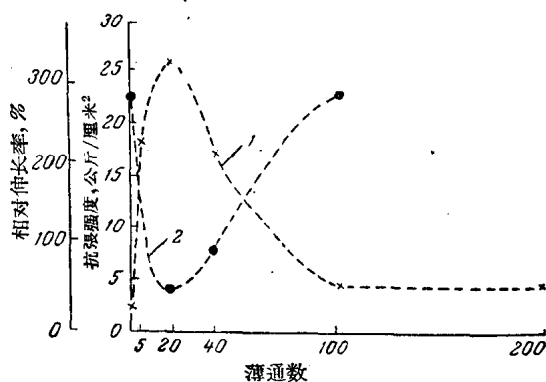


图2 天然胶未硫化胶料的强度与弹性跟在惰性气体中加工的薄通数的变化关系

1. 抗张强度; 2. 相对伸长

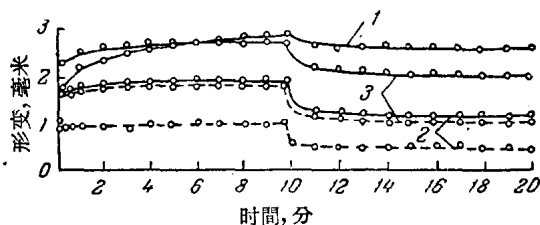


图3 在空气中加工的(—)和在氮气中加工的(---)天然胶未硫化胶料的蠕变性与还原性的曲线

1. 未薄通; 2. 薄通20次; 3. 薄通40次

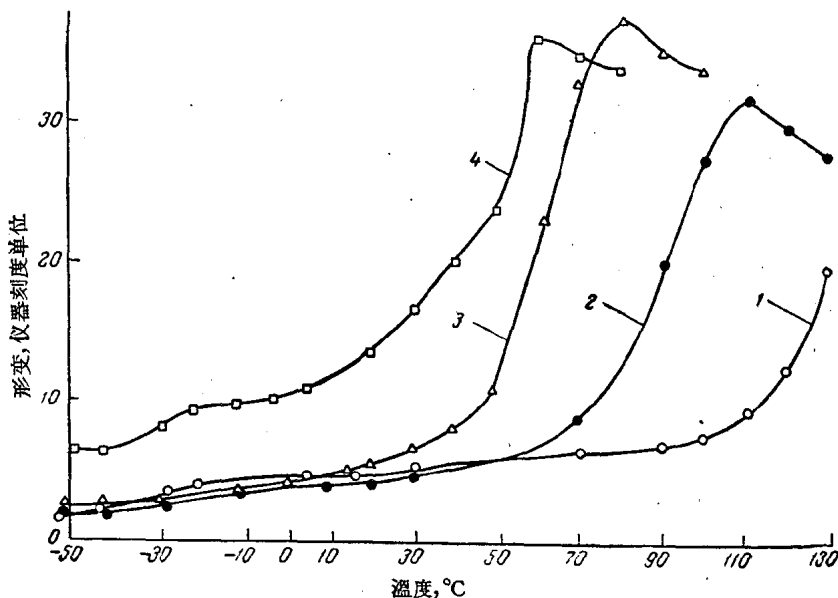


图4 在炼胶机上加工的天然胶未硫化胶料的热机械曲线

1. 未薄通; 2. 薄通5次; 3. 薄通40次; 4. 薄通100次