

橡 膠 譯 叢

第 六 輯

化学工业部橡胶工业研究設計院 編

化学工业出版社

目 录

橡胶工业的新型化学原材料.....	[苏]M. C. 費尔特什田等	(1)
聚氨基甲酸酯橡胶.....	[美]W. G. 奥格登	(18)
丁二烯与2-甲基-5-乙基吡啶胶乳的制造及其 在輪胎浸胶中的应用.....	[苏]B. И. 蔡林哥利德等	(33)
橡胶工厂炼胶車間的生产能力(續完)...	[英]T. J. 达尼魯, W. C. 威克	(41)
耐热-耐油-耐寒橡胶.....	[苏]A. C. 諾維科夫等	(56)
用苯甲酸鹽防止橡胶胶料早期硫化.....	[苏]A. E. 格林貝尔格等	(68)
橡胶耐磨性及其提高方法.....	[苏]H. A. 薩赫諾夫斯基等	(79)
鄂木斯克輪胎厂改装PC-2密炼机主要部件研 究工作的总结.....	[苏]H. 別金	(94)
生胶塑炼时炼胶机功率的測定.....	[苏]H. A. 科祖林等	(102)
汽車輪胎翻修工艺的改进問題.....	[苏]B. И. 科瓦里楚克	(108)
前言		(108)
第一章 外胎翻修时穿洞损伤部位的合 理切割方法和切割角度的选择		(109)
第二章 外胎翻修部位的损坏过程		(135)
第三章 翻修輪胎平衡差度的消除		(141)

橡胶工业的新型化学原材料

〔蘇〕 М.С.費爾特什田 等

“Химическая наука и промышленность”, 1, 26~33(1959)

现代技术对橡胶材料，以及在較大的温度范围内、各种侵蚀的化学介质中和很大的动力负荷条件下使用的橡胶制品，提出了非常严格的和各种不同的要求。因此，橡胶材料是一种多成份的体系，其中加有使硫化胶具有必要技术性能的各种化学物质。轮胎工业和橡胶工业采用的化学药品中，也包括了可以大大加速橡胶加工和制造工艺过程的材料。

本文中只限于研究橡胶工业采用的主要类型的化学材料的特征。

硫化促进剂

通用橡胶的主要硫化剂是硫黄。近年来出现扩大生产一种变性硫黄——不喷霜的硫黄的趋势。随着合成橡胶品种和产量的增加，其他硫化剂越来越多地被采用。例如，硫化聚氯丁二烯和羧基橡胶是采用金属氧化物；硫化硅橡胶是采用过氧化二苯甲酰，以及其他过氧化物和各种金属氧化物。

硫化促进剂除了加速硫化过程外，还对硫化时形成的结构性质有重要的影响。同时在极大程度上决定了橡胶的物理机械性能。硫化促进剂在混炼胶中的作用是一个非常复杂的过程，促进剂除了与硫化剂互相作用使硫化剂转为活性状态，以便与橡胶互相作用，引起聚合现象外，还与混炼胶中其他的成份起反应，因此大大地影响了硫化动力学和硫化胶的性能。

根据近年来所发表的实验资料〔4—8〕，在硫化过程中促进剂分解成游离基。游离基与橡胶的分子链互相作用，抑或在双键处结合，抑或接受 α -甲基的氢。因此，在任何一种情况下都会产生聚合基。由于聚合基之间和聚合基与橡胶分子双键互相作用的结果产生

硫化胶^[4,8]的体形结构的键 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 。另一方面，由于游离基的作用，可使硫黄活化。上述根基与硫黄(S_8)的反应，就产生了随着硫黄双基分离而分解的多硫化物的中间络合物。接着由于 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - S_x - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 键的形成，可使橡胶分子键产生“交联”作用。

大家知道，有很多有机化合物可以促进硫化过程。但是对硫化体系的基本要求是：在混炼胶工艺加工的温度条件下，既有高度的硫化活性，又不致产生早期硫化。这样就限制了广泛应用于工业上的促进剂品种。普遍采用的硫化促进剂的品种有下列几类：1，噻唑类；2，二苯胍；3，二硫代氨基甲酸盐；4，秋兰姆；5，醛胺缩合物。在这五类化合物中，应用最广的是噻唑类。

战后由于采用丁苯橡胶和高分散的炉法炭黑（pH 值呈碱性，因而能加速硫化过程），硫化促进剂硫醇基苯并噻唑的亚磺酰胺衍生物获得了很大的推广。关于各类硫化促进剂的比重，如美国^[9,10]，可以根据促进剂的生产资料来断定。美国噻唑类占促进剂全部产量的70%。其中大部分为次磺酰胺，主要是 N-环己基- α -苯基噻唑次磺酰胺促进剂，商品名称是山道丘（Сантокур）、夫尔卡弗尔（Вулк-афор）HBS、促进剂 OZ 等。二硫代氨基甲酸盐的生产有很大的发展，其中二乙基和二丁基-二硫代氨基甲酸锌盐获得了广泛的应用。此类促进剂的生产，由1951年到1953年底由2%增长到8.4%，即增加了3倍。醛胺缩合物用作硫化促进剂已逐年减少，它在美国的生产中只占促进剂总量的0.5%以下。

各种橡胶制品（根据其用途和使用条件）对硫化体系都有特殊的要求^[11]。

轮胎工业消耗的橡胶达70%，促进剂的消耗量（百分比）也是同样很大。轮胎胶的制造工艺、轮胎设计和使用的特点，正如动力强度高的多层制品一样，就对硫化剂系统，特别是硫化促进剂，提出了下列的基本要求：

1. 硫化动力曲线在初期应有感应期，硫化过程的后期速度应剧烈的增长。这样的硫化动力曲线可以使获得最好工艺性能的总时间不增加，避免了混炼胶在工艺加工时早期硫化的现象，这是由于混炼胶较长期处于粘化-流动状态的原因。

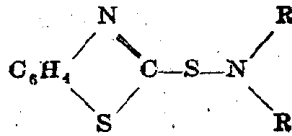
2. 具有平坦的硫化曲线；

3. 在高温条件下进行硫化，形成耐热的硫化结构。

4. 形成在多次变形（疲劳）时的耐氧化和热机械作用的硫化结构。

5. 能使各种生胶组成的胶料能共硫化，以便接触面上达到高度的密着力。

从目前所知的硫化促进剂中硫醇苯并噻唑的次磺酰胺衍生物完全可以满足上述要求，因此它是轮胎所用橡胶最有效的促进剂。加有次磺酰胺促进剂的胶料其硫化动力学可用具有明显硫化初期〔8〕（感应期）的S-形曲线来说明。同时感应期的时间在很大程度上决定于促进剂〔12〕分子的胺基中（R）基的性质，



含次磺酰胺促进剂的混炼胶的初期迟缓硫化，表现在硫化混炼胶处于粘化-流动状态的时间长。同时，次磺酰胺促进剂由于在硫化

条件下分解成游离基，除了促使形成 $-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$ 键，还有较牢

固的 $-\text{C}-\text{C}-$ 键〔8〕。采用这些次磺酰胺促进剂，特别是在丁苯橡

胶的混炼胶中，是大量增加多层橡胶〔13〕动力密着力的原因。

次磺酰胺促进剂中，在工业上取得最广泛的应用是N,N-二乙基-2-苯噻唑次磺酰胺（次磺酰胺BT；促进剂AZ）和环己基-2-苯噻唑次磺酰胺（山道丘）。天然橡胶和高分散炉法炭黑的快速硫化剂体系，宜于采用次磺酰胺促进剂，其硫化感应期比山道丘和次磺酰胺BT要大。这类促进剂有N-羟基乙烯-2-苯噻唑次磺酰胺（山道丘-

莫尔, 特种-納布斯), N-3-辛基-2-苯噻唑次磺酰胺 (夫尔卡弗尔BSO), N,N-二异丙基-2-苯噻唑次磺酰胺 (Дипс和Дипак) 和N,N-二环己基-2-苯噻唑次磺酰胺 (促进剂DZ)。此外, 生产各种不同的牌号——两种和三种促进剂的混合物。例如, 促进剂FZ是促进剂CZ和二苯胍的混合物; 山道丘RFI是山道丘与硫醇基苯并噻唑的二磺基苯基醚 (尤列卡) 的混合物; 山道丘DT是山道丘与二苯并噻唑和二苯胍的混合物。

橡胶工业硫化促进剂和其他化学材料制成什么形状的问题有很重要的意义。最近采用预先用表面活性剂处理过的硫化促进剂, 以及粒状和50%水分散液等促进剂。

在加速混炼胶创造和加工的工艺过程方面, 既是促进剂, 又是单独硫化剂^[14-17]的有机二硫化物和多硫化物很值得注意的。此类化合物中, 有N,N'-二硫代二氧氮杂苯烷——苏里法贊 (СульфазанВ) R。

其他促进剂中, 除了目前广泛采用的二硫代四甲基秋兰姆、二苯胍、硫醇基苯并噻唑和二硫化二苯基噻唑外, 某些二硫代氨基甲酸酯和一硫化四甲基秋兰姆也具有很重要的意义。后者秋兰姆是作用較慢的促进剂。还刊载过在高温进行硫化时采用这种促进剂 (特别是与山道丘并用) 合理性的指示。

二硫代氨基甲酸酯中特别值得注意的是乙基苯基二硫代氨基甲酸酯, 称为“超N促进剂P”。它属于超促进剂, 特别是由于有苯基不易早期硫化。二乙基和二丁基-二硫代氨基甲酸酯和一些其他二硫代氨基甲酸酯的特点是硫化活性高, 用于硫化工业用橡胶制品和胶乳胶料。

各种合成橡胶生产和应用的增长, 对生产促进剂和硫化剂提出了新的要求, 其中利用丁基橡胶时需要生产对苯醌二肟作为硫化剂和促进剂。随着有机硅、羧基和氟橡胶的应用无硫硫化剂得到很大的推广。加入混炼胶中的硫化剂系统, 除了硫化剂和促进剂, 还有活化剂, 在某些情况下有硫化迟延剂。硫化的活化表现在硫化过程的补充强化 (除了促进剂的作用) 和橡胶工艺性能的改进上。后者与金属氧化物对橡胶分子链交联成硫化物^[18-21]的体形结构。过

程的影响有关。金属氧化物中，用作硫化活化剂的主要是氧化鋅。但是对合成橡胶而言，其他金属氧化物亦是有效的活化剂^[20]。有机硫化活化剂，如阿克东(актон)(尿素和脂肪酸的絡合物)和分散-活化剂，有很明显的意义。分散-活化剂包括阿克季齐特(актицит) A-乙二醇和硬脂酸胺的混合物、阿克季齐特 B-仲胺的混合物。这些活化剂在天然橡胶胶料中次于氧化鋅的作用。但是其宝贵性能是，随着硫化温度的提高(143°C 以上)，硫化胶的强度指标亦提高，如加氧化鋅则降低。

为了預防早期硫化，胶料中加入硫化迟延剂，主要是有机酸、有机酸酐及其盐中人們所熟悉的一些化合物。它們可以迟延硫化，但是只有邻苯二甲酸酐〔里塔尔迭尔(Ритардер)РА，夫尔卡列特(Вукалент) В〕和 N-亚硝基二苯胺〔夫尔特洛尔(Вултрол)，夫尔卡塔尔特(Вулкатрд) А，夫尔卡列特(Вукалент) А〕得到了广泛的实际应用。由于采用新型的合成橡胶，其混炼胶的特点是极易早期硫化，寻求消灭这种现象的有效物质是迫切的任务。

防老剂

一些作者^[22—25]将防老剂作用的历程看作是聚合鏈根基氧化过程的阻化作用。聚合物发生的过氧化基使防老剂(阻化剂)分子除去最活动的氢原子，同时产生新的基，与聚合基互相作用，破坏氧化过程。

由于防老剂的效能不同，必需有各种各样的防老剂。因为其中一种是防橡胶疲劳很有效(防疲劳剂)，另一种是防热、防日光或臭氧很有效。

大部分防老剂属于下列种类的化合物：1. 芳香族伯胺和仲胺；2. 芳香族二元胺；3. 芳香族胍胺縮合物；4. 苯酚防老剂的效能决定于防老剂的化学结构^[27]和聚合物与氧^[28, 29]的反应程度。

在探寻新型防老剂方面的研究工作进行的方向^[30]如下：1. 制定黑色橡胶用的防老剂，其效能要比目前最广泛采用的苯基-β-萘胺(尼奧棕 D) 大。由于采用氧化反应程度較大的新型合成橡胶，更是必須解决的课题；2. 制定有色和白色橡胶(在日光作用下不变

色的橡胶)的防老剂; 3. 利用非稀有、較經濟和无毒的化合物, 扩充防老剂的品种。

大家都知道預防橡胶和硫化胶老化^[31]的几十种化合物。防老剂中有实际意义的, 应指出: 丙酮和二苯胺的縮合物〔生产牌号为克塔明 (Кетамин) D、BLE、諾諾克斯 (Нонокс) BL〕是良好的橡胶稳定剂和有效的防老剂。这种防老剂比尼奧棕 D 經濟。二- β -萘基对苯二胺 (ДНФДА、DNP、厄特日拉依特 (Эджерайт), 槐特 (Уайт)) 在防天然橡胶硫化胶的热老化效果方面优越于尼奧棕 D, 但在橡胶中的溶解度則較差。效果較好的着色防老剂, 适用于有色橡胶防热老化和防疲劳。邻甲苯基- β -萘胺 (尼奧棕 T) 作为合成橡胶硫化胶的防老剂时不亚于尼奧棕 D, 这是較便宜和易于获得的产品。苯基-2-萘胺 (尼奧棕 A 和諾諾克斯 AN) 用于黑色天然橡胶和丁苯橡胶硫化胶防热老化和防疲劳, 以及用于稳定聚氯丁二烯橡胶。

几乎混炼胶所有的成份对 (硫磺、硫化促进剂、补强剂) 对氧化过程都有影响。因此硫化胶的老化 (因而, 防老剂作用的性质) 与生胶老化大大不同, 在极大程度上取决于混炼胶的成份。通过尼奧棕 D、山道弗列克斯 (Сантофлекс) 和防老剂 4010 和 2246 作用的比較研究說明, 天然橡胶的炭黑硫化胶以胺类化合物較有效, 而在无填充的硫化胶中則为苯酚。防止橡胶老化的最有效方法是同时采用两种防老剂。作为非着色硫化胶的防老剂可以采用苯酚和硫化物类的化合物。但是在防护作用上, 这些化合物大大次于胺类化合物。有色和白色硫化胶則以丁基苯酚硫化物、苯乙烯苯酚縮合物特別适用。非着色防老剂中, 烷芳基亚邻酸盐 (类似 BLE) ^[34] 在防护作用方面效果最好。烃基苯酚中最好的防老剂是 2,4,6-三羟基苯酚^[35]类的化合物。此类化合物中, 2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯酚 (商品名称榮諾尔 (Инол)) ^[36] 和 2,2-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔-丁基苯酚)-防老剂 2246 得到了广泛的应用。除榮諾尔外, 3-叔-丁基苯酚 (П-23) ^[30] 在丁鈉和天然橡胶的硫化胶中亦有良好的效果。对于白色和有色硫化胶, 特別是天然橡胶, 亦采用硫醇基苯并咪唑啉 (MBI、MB)。

某些防老剂是有效的防疲劳剂, 可大大地提高橡胶在多次变形

条件下的强度。 N,N' -二苯基环己基- N -二苯胺(4010)和丙酮与二苯胺(格塔明, BLB諾諾克斯BL)的反应物是天然橡胶黑色硫化胶的有效防疲劳剂。 N,N' -二苯基- N -苯二胺(ДФФДА, 諾諾克斯ДРРД)³⁰对丁苯橡胶 GKC-30、天然橡胶和丁腈橡胶 CKH-26有良好的防护作用。

现代輪胎和橡胶工业任务之一是制造能在溫度 200°C 下使用的橡胶。根据这点, 寻求耐热橡胶有效的防止老化的研究工作, 具有很大的理論和实际意义。

塑炼促进剂

生胶塑炼是非常費力的生产过程, 并需要很大的生产面积。因此加速塑炼过程有很重要的意义。加速塑炼是在較高溫度下进行或采用化学塑炼促进剂才可以达到。但是第一种方法不合理, 因为提高溫度就会增加結聚现象和使增塑剂的质量变坏, 特别是丁苯橡胶塑炼时。采用化学塑炼促进剂不仅可以縮短時間(采用天然橡胶时的塑炼時間可以减少几倍), 还可降低塑炼溫度。

近年来找到了大量加速橡胶塑炼的物质。这些物质属于下列各类有机化合物^[38, 39]:

1. 硫醇及其衍生物;
2. 易于分解成基^[40, 41]的二硫化物;
3. 苯酚、萘酚等;
4. 某些二苯胍的衍生物;
5. 某些有机酸及其盐类;
6. 过氧化物。

根据最新的資料^[42, 47], 化学塑炼促进剂的效果主要决定于这些化合物在塑炼条件下产生游离基的程度, 游离基使聚合物分子中 α 双鍵上的氢除去, 产生聚合基。聚合基与氧反应, 产生过氧化基, 結果使聚合物^[48]破坏。

塑炼促进剂中只有少数物质取得了实际的应用。应该指出, 有些有效的塑炼促进剂非常毒, 生产应用上有很多的困难。例如, 硫代 β -萘酚(商品名称列納齐特(Ренацит)I, RPA №2)、三氯硫代苯酚(列納齐特II)、氯化鋅和苯胍复盐(RPA №1B)、二甲苯基硫醇(RPA №3)及其鋅盐(RPA №5)等。

目前有一些无毒而有效的塑炼促进剂: 五氯硫代苯酚(列納齐

特V)、五氯硫代苯酚鋅盐(列納齐特IV)、2-邻-二硫代苯基苯并咪噻(別布东(пептон)22)及其鋅盐(別布东65)。上述塑炼促进剂实际上不影响未硫化混炼胶的性能和硫化速度,以及硫化胶^[39]的物理机械性能和耐热性。

对于某种或某类橡胶有效的塑炼促进剂,但对其他橡胶可能效果很小。如, α, α -二甲基苯基苯酚和人所共知的二甲基苯酚对甲酚(ДМФПК), 对于丁苯橡胶、丁腈橡胶^[49]和聚异戊二烯橡胶(СКИ)^[50]都是良好的塑炼促进剂,但是不能加速天然橡胶³⁸的塑炼。別布东22和別布东65在低温塑炼下较有效,而列納齐特IV和列納齐特V在高温下活性很大。在混炼胶的制造过程中,塑炼促进剂可使橡胶在密炼机中連續和同时进行塑炼和混炼。这当然只有在混炼胶中所加的配合剂不防碍塑炼过程时才可以。也应该指出,在某些情况下,同时采用两种以上较弱的塑炼促进剂比单用一种强的促进剂效果好。这就再一次说明了必需扩充塑炼促进剂的品种。在这方面进一步研究的方向是寻求高活性、无毒的塑炼促进剂,并在混炼胶中加入任何配合剂时都不减弱使用效果。

增塑剂

增塑剂(軟化剂)加入混炼胶中的作用是提高混炼胶的可塑性,使混炼胶易于加工,改进补强剂粒子在橡胶体内的分散作用,同时在一些情况下改进硫化胶的某些性能。很多研究工作者^[51-53]在研究大部分增塑剂的作用。

各种增塑剂对混炼胶工艺性能和硫化胶物理机械指标的影响不同。如含酸和非极性化合物的增塑剂妨碍硫黄和橡胶的结合,因而有削弱早期硫化(焦烧)降低硫化速度的效能,芳香族胺类的增塑剂则可加速硫化过程^[54]。某些增塑剂能提高未硫化胶料的粘度,提高硫化胶的耐寒性。橡胶工业采用的增塑剂品种很广,同时在逐年增加。

增塑剂可采用来源和化学成份不同的物质^[55]。

石油产品 这些产品是增塑剂最广泛的品种,其中包括瀝青物质^[56]和石油。石油精炼的产物对橡胶工业有很大的意义,这些产

物按化学成份是由芳香族和烷环族碳氢化合物组成的复杂混合物，广泛地用于制取填油橡胶和作为混炼胶的增塑剂。加大量的低温液体碳氢化合物及其衍生物，可以大大改变生胶、混炼胶和硫化胶的性能。

润滑油苯酚提纯物[58]——阿罗布拉斯特(аропласт)或ПН-6适宜作增塑剂。阿罗布拉斯特可保证丁苯胶胶料工艺性能良好和使硫化胶有很高的强度指标。最近广泛采用氯化石蜡(生产牌号赫洛罗伐克斯(хлоровакс) 40, 赫洛罗伐克斯70和塞列克洛尔(сереклор)制造天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和聚氯丁二烯橡胶的耐火胶和耐火胶布。

煤的精制产品 煤焦油被采用作丁腈和聚氯丁二烯橡胶混炼胶的增塑剂。

可以制取白色橡胶的苯腈呋喃萘树脂具有特别的意义。

林业化工产品 松焦油和松香经过适当加工，可制成非常宝贵的增塑剂。例如，普通的松香对橡胶抗大气老化的性能有不良的影响，然而变性(水化)的松香在这方面则会起良好的作用。采用水化松香可改善胶料的工艺性能，提高粘着性和减少硫化胶多次变形时的生热量。

由松焦油可制得具有良好塑炼性能和不渗出的产品——“文佐里”(“ВИНСОЛЬ”)；它特别适用于丁腈橡胶⁵⁹。

有机合成产品 由各种醇和酸互相作用生成的各种酯是特级增塑剂，它们具有良好的塑炼性能，并且能提高硫化胶的耐寒性。这种物质可与极性(丁腈和含氯的)生胶[55]很好地混合。此时由于酯和极性基相互作用而消除通常在使用。烃基增塑剂时，所见到的增塑剂渗出现象。

发表了一些有关制造各种牌号成份不详的增塑剂[61-63]——比苏符列克斯(бисофлекс) 103、ВД-8、德拉别科斯(драпекс)等的资料，这种增塑剂可与耐油生胶很好地混合，并能使其具有高度的耐寒性。

工业中广泛应用的增塑剂有各种聚合物的低分子分馏物。这一类包括：1. 丁二烯-丙烯腈共聚物[64]——哈依卡尔(хайкар) 1012 x

41. 哈依卡尔1312 (加入少量这种液体共聚物, 可大大提高胶料的可塑性、縮短混炼时间和保証获得扯断力很高的耐油硫化胶; 2. 聚硫橡胶 TP-90B^[65]——低温增塑剂, 这种增塑剂可与天然橡胶、丁苯、丁腈和氯丁橡胶很好地混合; 3. 液体丁二烯^[66], 如使混炼、压出和压延操作易于进行的增塑剂; 4. 熔点为 102°C 的聚苯乙烯, 适用于天然橡胶和各种合成橡胶胶料^[67]; 5. 磺化树脂——包里列茲^[68](полирез)。卢布列金(рубрезин)和雅尔列金(яррезин)类羟基酚醛树脂作增塑剂和补强剂使用时也有一定的意义。这些树脂可提高粘着性, 稍微增加可塑性, 降低胶料收缩率 and 使硫化胶有較高的扯断力。

如上所述, 工艺技术人员可以大量采用各种不同的增塑剂, 以改善胶料加工工艺过程和制得具有某些宝贵技术性能的硫化胶。今后随着新型合成橡胶的应用, 增塑剂的品种将有更多的增加。

补 强 剂

在胶料中加入补强剂可显著地提高橡胶的性能: 扯断力、耐磨耗、抗撕裂和橡胶的定伸强力。在丁腈、丁苯和丁腈橡胶胶料中采用补强剂可使硫化胶的强力提高9~11倍。

补强剂包括各种炭黑、合成树脂和无机填充剂, 其中也包括合成硅酸盐和金属氧化物。橡胶主要的补强剂是炭黑。根据一些研究工作者的意见^[69-72], 补强是生胶和炭黑粒子之間拉力(这会使生胶分子定型在补强剂表面上)和炭黑粒子之間相互作用的力(可使炭黑生成链状结构)加和作用的结果。也有资料指出, 可能是生胶和炭黑之間发生直接的化学作用^[73-75]。

为了获取具有各种技术性能的橡胶, 可采用不同种类的炭黑。橡胶中加入炭黑所能获得的补强效应取决于下述性能: 1. 表示粒子大小和单位表面积的分散度; 2. 炭黑粒子的结构和形状; 3. 粒子表面的性质(表面层的结构和成份); 4. 表示基本聚结体大小和形状的炭黑结构。

根据硫化胶强力指标提高的程度, 炭黑分为高活性(瓦斯槽法、粗萘和液体燃料高分散炉法炭黑), 半活性(瓦斯炉法和喷雾炭黑)

和低活性的炭黑(热裂)。每一种炭黑的工艺性状都不同。例如,槽法炭黑分为以下几种: HPC—难加工的; MPC—较难加工的和EPC—易加工的。

战前槽法瓦斯炭黑是胎面胶所用炭黑⁷⁷的主要品种。近年来槽法炭黑逐渐为高分散的炉法炭黑^[8,80]所代替,这种炭黑在很多指标上和槽法炭黑相同^[81,82],但pH值较高,并且基本结构较发达^[83,88]。pH值高则可加快硫化速度,而基本结构较发达便可使胶料易于加工和使橡胶获得较高的定伸强力^[86]。

由液体燃料可制取分散度不同的炉法炭黑。近年来下述高分散炉法炭黑得到了广泛的应用:高耐磨炭黑HAF—可斯莫斯(космос) 60、季克西(дикси) 60、菲里布雷克(Фильблэк) 70、弗尔坎(вулкан) 3等;中超高耐磨—菲里布列克 I、可斯莫斯 70、季克西 70、可列克斯 6、弗尔坎 6)。分散度最高的是超高耐磨 SAF,最低的是HAF^[80]。加用HAF的橡胶的耐磨性^[87]比加用EPC槽法炭黑约高30%。此外,HAF炭黑在丁苯橡胶中比EPC容易分散。

炭黑SAF和ISAF的分散性超过槽法炭黑。炭黑ISAF的分散性较SAF小,因此作为原料使用的出路较大,同时也较便宜。含有炭黑ISAF的胶料比含炭黑SAF的胶料易于加工,但在这方面稍差于含炭黑HAF^[88]的胶料。加用炭黑SAF制成的胎面胶的耐磨性约比加用炭黑HAF的胎面胶高40%。加用炭黑SAF橡胶的导电性比加用乙炔炭黑^[89]的橡胶要高。

除了液体原料高耐磨炉法炭黑以外,使用极普遍的是中耐磨炉法炭黑FEF、MAF(可斯莫斯50、季克西50、菲里布列克A),同时这种炭黑能使胶料具有良好的工艺性能——迅速压出。

所用炭黑的品种一年一年扩大,目前正在积极地进行由液体原料制取新型高活性炭黑方面的工作。

有机补强剂^[32,90]是饱和度不同的热塑性高分子物质。这些物质的补强性能与其和硫黄或促进剂的反应能力有关,而在某些情况下直接与生胶起反应,引起类似硫化的效应。这类补强剂中包括:苯乙烯聚合物、某些合成树脂等。特别是极性生胶大量应用的补强剂有:酚醛树脂、环氧树脂、聚氯乙烯树脂等。在很多情况下生胶

补强剂采用有机树脂，这可使橡胶具有高度耐磨耗性能。

制取高质量有色橡胶制品时，采用白色补强剂意义是很重大的。这种补强剂和炭黑比较有某些特殊的优越性，特别是采用这种补强剂可制取现代航空和火箭技术所要求的耐热橡胶。解决这个问题主要有两个方向：研究制造新型弹性体（特别是硅橡胶和氟橡胶）和探讨化学和物理性能相适应的补强剂。

特种生胶补强剂中首先应当指出的是各种牌号的二氧化硅，其中具有重大意义的是表面经过加工的补强剂。用硅烷氧衍生物处理硅酸补强剂和不用二氧化硅处理比较，前者可使聚合物与补强剂的结合力提高数倍。目前硅酸补强剂用于制造耐热硅、氟、丙烯和腈橡胶硫化胶⁹²。硅酸补强剂可分为以下几类⁽⁹³⁾：1. 艾罗格里（аэрогели），2. 沉降的，3. 蒸汽相制成的，4. 特别加工的。

第一类补强剂的代表是山道切尔（санточет）OS。沉降硅酸补强剂^(94—98)中包括二氧化硅，一般称作“哈依细尔”（хайсил）。哈依细尔 303——高频率水化二氧化硅——适用于制造硅橡胶硫化胶。哈依细尔 202 用作耐热氟橡胶补强剂，哈依细尔 233 和 101 用于通用生胶。沉降硅酸有以下几种牌号：乌里特拉细尔（ультрасил）VN 3 杜罗细尔（дуросил）、乌尔卡细尔（вулкасил）С、米克罗细尔（Микросил）S。乌里特拉细尔是纯硅酸。采用适当的制造方法可使乌里特拉细尔的颗粒减小到活性瓦斯炭黑⁽⁹⁹⁾粒子的规格。在罗细尔主要是由二氧化硅制成，粒子规格为 20 毫微米。米克罗细尔——纯度很大的高分散二氧化硅⁽¹⁰⁰⁾，含 SiO_2 85%。

汽相制造的硅酸补强剂的特点是质量均匀、分散度和纯度大。这一类补强剂的代表是艾罗细尔（аэросил）。不久以前制成了纯度特别大的（ SiO_2 —99.99%）新品种艾罗细尔，粒子大小为 4~15 毫微米⁽¹⁰¹⁾。这一类包括二氧化硅，商品牌号为卡包细尔（Кабосил），这类补强剂的分散性比炭黑 SAF 大。

特别加工的（憎水的）硅酸补强剂，包括表面用高分子醇和芳香胺处理的二氧化硅。表面用这种物质处理的目的是防止细分散粒子结团和使二氧化硅具有憎水性，因而，二氧化硅就有可能很好地与生胶混合。

除了白炭黑(二氧化硅)以外,还广泛应用硅酸鈣、硅酸鋁、硅酸鋅。硅酸鈣和硅酸鋁用于制造丁腈耐热橡胶¹⁰³。目前也生产了耐热性特别高的硅橡胶硫化胶所用的补强剂硅酸鋅苏别尔巴克斯(Суперпакс)。采用金属硅酸盐可使橡胶具有高度的抗多次变形性能和生热量小。除了二氧化硅和金属硅酸盐以外,制造耐热橡胶时使用相当广泛的还有各种高分散金属氧化物(鋁、鈦、鉄和鋅)。有的資料介紹可用金属氟化物,特别是氟化鈣作耐热补强剂。

合成无机补强剂中应用很广泛的是沉降的和活化的碳酸鈣。各种牌号的化学碳酸鈣有布列卡尔(пурекал) SC、M. T. 卡尔齐克斯(калтикс)、卡里欽(кальцен) TM、木尔齐非克斯(мультификс) MM、卡里万(кальван)等),它們之間的主要区别是分散度不同。沉降碳酸鈣可使橡胶具有高度的扯断力、抗撕裂和耐磨耗性能。但加用沉降碳酸鈣将提高胶料的强韌性。为了消除这一缺点,沉降碳酸鈣要用表面活性物质来处理。作这种处理不会改变沉降碳酸鈣的主要性能(保持很高的分散性)而会得到能在胶料中很好分散的补强剂。

苏联共产党中央委员会五月全体會議通过“关于加速化学工业、特别是合成材料和合成材料制品生产的发展,以满足人民和国民經济的需要”的決議,給橡胶和輪胎工业提出了制造能满足现代需要的各种不同的橡胶制品。順利完成这项任务的一个条件是大大增加橡胶制品所用化学材料的品种。

参 考 文 献

1. E. Hauser, J. Brown, Ind. Eng. Chem., 30, 1291 (1938); 31, 1224 (1939).
2. M. Selker, A. Kemp, ibid., 36, 1, (1944).
3. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоид. ж., 15, 5, 347 (1953); ДАН СССР, 95, 5, 1069 (1952).
4. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, А. В. Добромыслова, В. В. Шкурина, М. Я. Каплунов, ДАН СССР, 92, 1, 61 (1953).
5. W. Scheele, O. Lorenz, W. Dummer, Kautschuk u. Gummi, 7, 12, WT 273 (1954).

6. D. Craig, A. Jove, *Rubb. Chem. Techn.*, 24, 2 (1951); 26, 1 (1953).
7. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, Э. Н. Тарасова, А. В. Добромислова, М. С. Фельдштейн, М. Я. Каплунов, *Коллоид. ж.*, 17, 3, 215 (1955).
8. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Д. М. Певзнер, *ЖПХ*, 28, 5, 533 (1955).
9. G. Whitby, *Synthetic Rubber*, N. Y., 1954. p. 391.
10. *Rubb. Age*, 79, 3, 459 (1956).
11. *Ibid.*, 79, 3, 461 (1956).
12. М. С. Фельдштейн, Б. А. Догадкин, И. И. Эйтингон, Г. П. Щербачев, Н. П. Стрельникова, *Труды НИИ шинной промышленности, сборник 5*, Госхимиздат, 1959.
13. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Д. М. Певзнер, *Сборник докладов «Прочность связей многослойных резиновых изделий»*, Госхимиздат, 1956, стр. 118.
14. D. Beaver, M. Throdahl, *Rubb. Chem. Techn.*, 17, 4, 896 (1944); 18, 1, 110 (1945).
15. R. Sibbey, *ibid.* 24, 1, 211 (1951).
16. М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон, Д. М. Певзнер, Б. А. Догадкин, *Коллоид. ж.*, 20, 3 (1958).
17. W. Stevens, *Rubb. a. Plast. Age*, 36, 12, 7 (1955).
18. B. Barton, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 4, 671 (1950), *Rubb. Chem. Techn.*, 26, 3, 510 (1953).
19. H. Adams, B. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1539 (1953).
20. М. С. Фельдштейн, П. Н. Орловский, Б. А. Догадкин, *Кауч. и рез.*, 1, 22 (1957); *ЖПХ*, 30, 6, 917 (1957).
21. Б. А. Догадкин, И. Бениска, *Коллоид. ж.*, 18, 2 (1956).
22. L. Morgan, W. Naughton, *Rubb. Chem. Techn.*, 12, 2 (1939).
23. I. Bolland, *Trans. Farad. Soc.*, 42 3—4 (1946); 45, 1 (1949).
24. L. Bateman, *Trans. Inst. Rubb. Ind.*, 26, 3, 246 (1950).
25. А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, *ДАН СССР*, 71, 2, 319 (1950).
26. I. Shelton, W. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 4, 816 (1954).
27. А. С. Кузьминский, Л. Г. Ангерт, *ДАН СССР*, 86, 6, 1147 (1954).
28. Б. А. Догадкин, *ЖОХ*, 15, 177 (1945).
29. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, *ДАН СССР*, 70, 6, 1021 (1950).
30. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, *Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах*, Госхимиздат, 1957.
31. C. Davis, I. Blake, *The Chemistry and Technology of Rubber*, N. Y., 1937.
32. Ф. Ф. Кошелев, Н. С. Климов, *Общая тех-*