

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88103011.2

[51]Int.Cl⁵

C08L 23 / 28

[45]授权公告日 1995 年 1 月 11 日

[24]颁证日 94.10.30

[21]申请号 88103011.2

[22]申请日 88.5.21

[30]优先权

[32]87.5.22 [33]JP[31]123665 / 87

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 东条哲夫 冈田圭司

中原隆 菊地义治

C08L 23 / 02

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

C08K 5 / 18

标事

代理人 孙令华

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 可硫化的橡胶组合物

[57]摘要

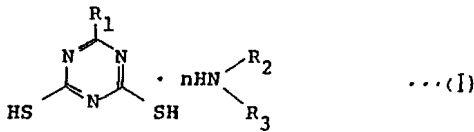
本发明公开了一种可硫化橡胶组合物，它包括 (i) (A) 含氯橡胶和 (B) 三噻硫醇胺盐，或 (ii) (a) 含氯橡胶，(b) 用作硫化剂的三噻硫醇和 (c) 硫化助剂，该助剂包括 (c-1) 芳族羧酸胺盐，(c-2) 脂族羧酸胺盐和 (c-3) 酚胺盐。

权利要求书

1.一种可硫化的橡胶组合物,该组合物包括:

(a) 至少一种饱和的含氯橡胶,所述橡胶选自氯化的乙烯- α -烯烃共聚物橡胶,表氯醇橡胶和氯化聚乙烯;和

(b) 用作硫化剂的具有通式(I)的三噻硫醇胺盐,



式中, n 为 1 至 3 的整数;

R_1 代表 $-\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $-\text{OR}_4$ 或 $-\text{SR}_4$, 其中 R_4 和 R_5 各自代表氢原子、未取代或取代烷基或者未取代或取代的芳基;

R_2 和 R_3 各自代表氢原子、未取代或取代烷基或者未取代或取代芳基,另外, R_2 和 R_3 可相互连接形成一个环。

2. 权利要求 1 所述的橡胶组合物,其中含氯橡胶是氯含量为 5 至 45%(重量)的氯化乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶。

3. 权利要求 1 所述的橡胶组合物,其中含氯橡胶是门尼粘度 $\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 为 20 至 150 的表氯醇橡胶。

4. 权利要求 1 所述的橡胶组合物,其中含氯橡胶是氯含量为 20 至 50%(重量)的氯化聚乙烯。

5. 权利要求 1 所述的橡胶组合物,其中硫化剂的用量以 100 克含氯橡胶(a)为基准为 0.001 至 0.025 摩尔。

6. 权利要求 1 所述的橡胶组合物,其中 R_2 和 R_3 各自代表具有 1 至 20 个碳原子的未取代或取代烷基或者具有 6 至 20 个碳原子的未取代或取代的芳基。

本发明涉及含氯橡胶(例如氯化乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯)的可硫化

橡胶组合物。

含氯橡胶通常需硫化并广泛地用作汽车部件、电子部件、建筑材料和通用工业部件。

采用三噻生物作硫化剂对这类含氯橡胶进行硫化加工的工艺是已知的(日本专利公开(kokoku)No48-36926 和 53-10099)。当按已知的现有技术方法用三噻生物制作硫化剂时,会产生储贮稳定性方面的缺陷,例如硫化速率降低,并由此产生橡胶产品的制备难以进行这一问题。

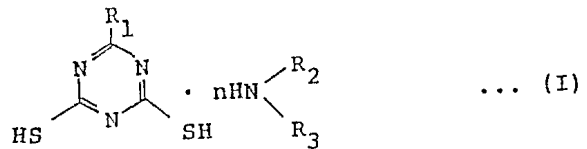
因此,本发明的目的是解决现有技术的上述问题,并提供含氯橡胶的可硫化组合物,该组合物能提供具有极好性能(如强度、耐热性和老化性)、极好的储贮稳定性且无如硫化性降低这类问题的硫化产品。

本发明的其它的目的和优点可从下列具体描述中明显看出。

本发明提供了一种可硫化橡胶组合物,该组合物包括:

(a) 一种含氯橡胶;

(b) 用作硫化剂的具有通式(I)的三噻硫醇胺盐,



式中, n 为 1 至 3 的整数;

R_1 代表 $-\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $-\text{OR}_4$ 或 $-\text{SR}_4$, 其中 R_4 和 R_5 各自代表氢原子、未取代或取代的烷基(最好具有 1 至 20 个碳原子)或者未取代或取代的芳基(最好具有 6 至 20 个碳原子);

R_2 和 R_3 各自代表氢原子、未取代或取代的烷基(最好具有 1 至 20 个碳原子)或者未取代或取代的芳基(最好具有 6 至 20 个碳原子),另外, R_2 和 R_3 可相互连接形成一个环。

本发明还提供了另一种可硫化橡胶组合物,该组合物包括:

(a) 一种含氯橡胶;

(b) 用作硫化剂的具有通式(II)的三噻硫

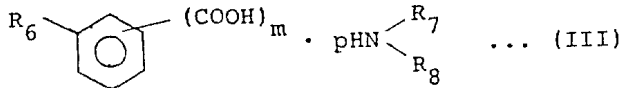
醇,



式中 R₁ 如上所定义;

(c) 用作硫化助剂的至少一种选自下列的化合物:

(c-1) 具有通式(III)的芳族羧酸胺盐,

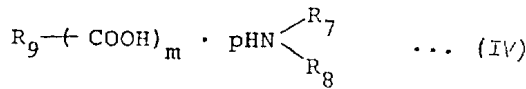


式中, m 为 1 至 3 的整数, p 为 1 至 3 的整数, 且 m > p;

R₆ 代表氢原子、烷基(最好具有 1 至 20 个碳原子)、卤素、硝基、氰基或羟基;

R₇ 和 R₈ 各自代表氢原子、未取代或取代烷基或环烷基(最好具有 1 至 20 个碳原子)、或未取代或取代芳基(最好具有 6 至 20 个碳原子), R₇ 和 R₈ 也可相互连接形成一个环,

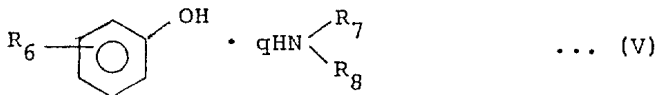
(c-2) 具有通式(IV)的脂族羧酸胺盐,



式中 m、p、R₇、和 R₈ 如上所定义;

R₉ 代表未取代或取代的一价至三价烃基或一个键,

(c-3) 具有通式(V)的酚胺盐,



式中 R₆、R₇ 和 R₈ 如上所定义, q 代表 1 或 2。

参照下列附图的说明将会更好地理解本发明, 其中,

图 1 和图 2 分别表示实施例 1-1 和 1-2 的橡胶组合物的硫化曲线;

图 3 和图 4 分别表示对比实施例 1-1 和 1-2 的橡胶组合物的硫化曲线;

图 5 至图 7 分别表示实施例 2-1 至 2-3 的橡胶组合物的硫化曲线;

图 8 至图 10 分别表示对比实施例 2-1 至 2-3 的橡胶组合物的硫化曲线;

这些曲线中, 硫化曲线 A 是橡胶组合物在室温下放置 1 小时后在 160℃ 的温度下获得的, 而硫化曲线 B 是在 40℃ 的温度下放置 96 小时, 接着在室温放置 1 小时后获得的。

本发明的第一种组合物采用具有上述通式(I)的以胺盐形式存在的三嗪作为硫化剂。本发明的第二种组合物采用具有上述通式(III)至(IV)的芳族或脂族羧酸胺盐或通式(V)的酚胺盐作为硫化助剂以及同时采用具有上述通式(II)的三嗪作为含氯橡胶的硫化剂。

在本发明的第一种组合物中, 因为三嗪化合物制成稳定的胺盐的形式, 因此橡胶组合物的储藏稳定性极好, 且不会产生上述问题即长期储藏后硫化性降低这类问题。另外, 因为该胺盐是稳定的粉末状颗粒, 因而在配制过程中很容易进行操作。再者, 根据应用的需要, 可通过选择与三嗪化合物的胺的类型使硫化反应在较宽的范围内变化。

在本发明的第二种组合物中, 正如下述实施例所示, 通过使用三嗪和与之混合的特定硫化助剂可有效地抑制硫化速率的降低, 且可大大地保持橡胶组合物的储藏稳定性。

为何由此能抑制硫化速率的降低且大大地保持橡胶组合物的稳定性还不清楚, 但可以认为, 上述混合的三嗪和硫化助剂在橡胶组合物都以稳定的状态存在, 因此可分别有效地用作硫化剂和硫化助剂。

因为在本发明中用作硫化助剂的胺盐是稳定的粉末, 因此获得的另一优点是配制过程的操作很容

易进行。

另外，由于使用了根据需要选择与羧酸或酚化合的胺的种类而获得的硫化助剂，因此，硫化速率可在较宽的范围内变化。

含氯橡胶 (a)

在本发明中，可使用众所周知的所有含氯橡胶，但最好使用氯化乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶、表氯醇橡胶和氯化聚乙烯。

(i) 氯化乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶：

所用的这类含氯橡胶含有具 3 至 5 碳原子的 α -烯烃，氯含量为 5 至 45% (重量)，较好的为 15 至 40% (重量)，最好为 20 至 35% (重量)，门尼粘度 $ML_{1+4}(121^\circ\text{C})$ 为 10 至 160，较好的为 15 至 130，最好为 20 至 100。

另外，乙烯/ α -烯烃共聚物橡胶在氯化前还可含碘值为 10 或更低的非共轭多烯组份。

(ii) 表氯醇橡胶：

表氯醇橡胶包括表氯醇的均聚物和表氯醇与氯化乙烯的共聚物、表氯醇/氧化丙烯共聚物、表氯醇/氧化乙烯/氧化丙烯共聚物和具有与这些均聚物或共聚物共聚的烯丙基缩水甘油醚的那些橡胶。

这类橡胶的氯含量通常为 15 至 40% (重量)。

在本发明中，考虑到可模压性、可加工性等因素，最好使用门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 为 20 至 150 的橡胶。

(iii) 氯化聚乙烯：

氯化聚乙烯的氯含量为 20 至 50% (重量)，比重为 1.05 至 1.30。氯化聚乙烯也可含以氯磺基形式存在的硫，其含量为 1.5% (重量)。

硫化剂 (b)

在本发明的第一种组合物中，使用具有上述通式 (I) 的三噻硫醇胺盐。上述胺盐中三噻硫醇的例子有三噻-2, 4, 6-三硫醇，2-丁氨基三噻-4, 6-二硫醇，2-己氨基三噻-4, 5-二硫醇，2-二乙氨基三噻-4, 6-二硫醇，2-丁氨基三噻-4, 6-二硫醇等。

胺类的例子有二环己胺、哌啶、二丁胺、环己胺、四甲基胍、二氮杂环十一碳烯、二丙烷、二叔丁胺等。

三噻硫醇胺盐可以单独使用或以其任何组合物的形式使用。

本发明第一种组合物所用的硫化剂可按下述比例配制，即每 100 克含氯橡胶 (a) 用 0.001 至 0.25 摩尔，较好的用 0.0015 至 0.02 摩尔，最好用 0.003 至 0.013 摩尔，从而获得具有较佳的橡胶弹性和足够的伸长性能的硫化产品。

在本发明的第二种组合物中，三噻硫醇化合物作为硫化剂与下述硫化助剂组合起来与含氯橡胶 (a) 一起使用，这三种组份是该橡胶组合物的主要成份。

上述通式 (II) 的三噻硫醇类的典型例子是上面列举的那些硫醇。

硫化助剂 (c)

本发明第二种组合物所用的硫化助剂是上述通式 (III) 至 (V) 所代表的芳族羧酸胺盐、脂族羧酸胺盐和酚胺盐，它们既可单独使用，也可以两种或更多种盐的混合物的形式使用。

(c-1) 芳族羧酸胺盐：

这类硫化助剂用上述通式 (III) 表示。

在通式 (III) 的这类芳族羧酸胺盐中，与胺成盐的优选芳族羧酸的例子有苯甲酸、甲基苯甲酸、苯二甲酸、苯三甲酸、水杨酸、对羟基苯甲酸等。

(c-2) 脂族羧酸胺盐：

这类硫化助剂用上述通式 (IV) 表示。

在通式 (IV) 的这类脂族羧酸胺盐中，与胺成盐的优选的具体脂族羧酸有一元羧酸，如乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸等；二元羧酸，如草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸等；环烷酸等。

(c-3) 酚胺盐：

这类硫化助剂用上述通式 (V) 表示。

在通式 (V) 的这类酚胺盐中，与胺成盐的优选酚的例子有苯酚、甲酚和苯二酚（如对苯二酚、间苯二酚等）。

与羧酸或酚类成盐的胺类的例子如上所述，包括二环己胺、哌啶、二丁胺、环己胺、四甲基胍、二氮杂环十一碳烯、二丙胺、二叔丁胺等。

这些硫化剂既可单独使用，也可以两种或二种以上的混合物的形式使用。

本发明的第二种可硫化橡胶组合物含有含氯橡胶 (a)、硫化剂 (b) 和上述硫化剂 (c)，这三种组份是主要组份。

硫化剂 (b) 可按下列比例使用，即每 100 克含氯橡胶用 0.001 至 0.025 摩尔，较好的用 0.0015

至 0.02 摩尔，最好用 0.003 至 0.013 摩尔硫化剂 (b)，从而获得具有较佳的橡胶弹性和足够的伸长性能的硫化产品。

而硫化助剂 (c) 所用的比例通常为硫化剂 (b) 的 1 至 5 倍 (摩尔)，但最好是每 100 克含氯橡胶用 0.002 至 0.075 摩尔。硫化助剂用量过多，有时会产生例如起沫等不利情况。

组配剂

在本发明的橡胶组合物中，除上述主要成份外，根据所需硫化产品的性质，可加入众所周知的组配剂，例如增强剂、填料、柔软性。

在这种情况下，含氯橡胶的比例根据用途也可不同，通常应为 25% (重量) 或更大，最好为 35% (重量) 或更大。

可用作增强剂的例子有各种炭黑 (如 SRF、GPE、FEF、HAF、ISAF、SAF、FT、MT) 和细的粉末状二氧化硅。可使用例如软质碳酸钙、重质碳酸钙、滑石、粘土作为填料。这些增加剂和填料的总配比量以 100 份 (重量) 的含氯橡胶为基准通常为 200 份 (重量) 或少些，较好的为 150 份 (重量) 或少些。

柔软剂的例子可包括石油类产品，如操作油、润滑油、石蜡、液态石蜡、石油沥青、矿脂；煤焦油类，如煤焦油、煤焦油沥青；油脂，如蓖麻油、柴苏子油、菜油、椰子油；松浆油；蜡，如次蜡、蜂蜡、羊毛脂；脂肪酸或其金属盐，如蓖麻油酸、棕榈酸、硬脂酸钡、硬脂酸钙；合成聚合物材料如石油树脂、无规立构聚丙烯、苯并咪喃-茛树脂；酯型增塑剂，如邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯；其它的微晶蜡、次蜡 (油膏)、液态聚丁二烯、改性的液态聚丁二烯、液态愈疮酚磺酸钾等。

这些柔软剂的配比量以 100 份 (重量) 含氯橡胶为基准通常为 100 份 (重量) 或少些，较好的为 70 份 (重量) 或少些。

另外，可使用氧化镁、高级脂肪酸锌、铅丹、铅黄和氧化钙等作为金属活化剂。这些金属活化剂的用量以 100 份 (重量) 含氯橡胶为基准可为 3 至 15 份 (重量)，较好的为 5 至 10 份 (重量)。

再者，可加入具有一个甲醛结构的化合物和防焦剂以适应各种橡胶的加工步骤。

具有一个甲醛结构的化合物的例子包括乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇等。这些化合物

的用量以 100 份含氯橡胶为基准通常可为 2 至 10 份 (重量)，较好的为 3 至 5 份 (重量)。

可使用已知的防焦剂作为本发明所用的防焦剂，例如马来酞、硫代亚胺类化合物、氯磺酰类化合物等。上述组分的用量以 100 份 (重量) 含氯橡胶为基准可为 0.1 至 5.0 份，较好的为 0.3 至 3 份 (重量)。

就常规橡胶而言，也可使用抗氧化剂以延长由本发组合物得到的硫化产品的材料寿命。这种情况下所用的抗氧化剂的例子有芳族仲胺类稳定剂，例如苯基萘胺、N, N'-二-2-萘基-对-苯二胺；酚类稳定剂，如二丁基甲苯、四-[亚甲基 (3, 4-二-叔丁基-4-羟基) 氢化肉桂酸酯] 甲烷；硫醚类稳定剂，如硫化二[2-甲基-4-(3-正烷硫基丙酸基)-5-叔丁基-苯基]；二硫代氨基甲酸类稳定剂如二丁基二硫代氨基甲酸镍，这些抗氧化剂既可单独使用，也可以二种或二种以上的混合物的形式使用。

抗氧化剂的用量以 100 份 (重量) 含氯橡胶为基准通常可为 0.1 至 5.0 份 (重量)，较好的为 0.5 至 3.0 份 (重量)。

可使用橡胶加工中常用的那些加工助剂作为本发明所用的加工助剂，包括蓖麻油酸、硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、硬脂酸钡、硬脂酸锌、上述酸的酯类、高级脂肪酸及其盐和酯类等。这些加工助剂的用量以 100 份 (重量) 含氯橡胶为基准通常可高达约 10 份，较好的约为 1 至 5 份。

除上述各种组配剂外，可选择性使用常规的硫化助剂。优选的硫化助剂的酸式电离常数 PK_a 为 7 或更大的有机碱或能产生这种有机碱的那些化合物。这些硫化物助剂的用量以 100 克含氯橡胶为基准可为 5×10^{-4} 至 2×10^{-2} 摩尔，较好的为 1×10^{-3} 至 1×10^{-2} 摩尔。

这些硫化助剂的典型例子有 1, 8-二氮杂环 (5, 4, 0) 十一碳烯-7、月桂酰胺、苯甲酰胺、二甲甲酰胺、N-甲基吗啉、二环己胺、二硫代氨基甲酸二丁酯锌、亚戊基二硫代氨基甲酸吡啶盐、N-环己基-2-苯并噻唑基磺酰胺、四硫化双亚戊基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、碘化四甲基氯化四丁铵、溴化四丁铵、氯化四丁铵和它的盐。

橡胶组合物的制备

按照例如下列方法可制备橡胶配制物。用混合机如 Banbury 混合机在 80℃ 至 170℃ 的温度下捏和含氯橡胶和添加剂（如增强剂、填料、柔软剂）3 至 10 分钟，然后加入硫化剂或者硫化剂和硫化助剂，并且辊压机如开口式辊压机在 40 至 80℃ 的辊温度下捏和 5 至 30 分钟，分批取出以制成螺条状或片状的橡胶配制物。或者，可直接将含氯橡胶和组配剂加到加热到 80 至 100℃ 的挤出机中，在挤出机中停留 0.5 至 5 分钟，从而制得丸状橡胶配制物。

硫化

将由此制得的可硫化的含氯橡胶组合物用例如压模机、辊压机、压机等模制成所需的形状，采用在 150 至 270℃ 的温度下加热 1 至 30 分钟的方法在模压的同时或另外的硫化罐中将模压产品进行硫化。

蒸气硫化罐、热空气加热罐、玻璃球流化床、熔融盐硫化罐或微波流化罐可作为上述硫化罐单独或组合使用。

实际应用

本发明的橡胶组合物本身，甚至其硫化产品适用于作电绝缘材料、汽车工业用部件、工作用或家用橡胶产品、建筑材料以及橡胶衬里织物的原料。

作为电绝缘材料，它特别适用于汽车发动机上的盖（如塞盖、点火器盖、配电器盖），电容器盖，覆盖圆柱形电线的导电部分的绝缘层（如船用电线、汽车的点火电线的绝缘层）以及电缆复合覆盖层等。

作为汽车部件，它也用于作软管（如散热器管及燃料管），汽车的防护部件（如缓冲器、缓冲器填料、缓冲器垫、缓冲器边挡、过载器及保护边格），各种挡风（雨）条、保护罩、球节垫圈和各种防振橡胶产品。

作为工业橡胶制品，它可用来制造棍，外包装，衬里及带子。作为家用机械或建筑材料，它可用来制造房顶板，防热带，建筑衬垫，高速公路隔离栏。对于橡胶衬里织物，它可以用于防水布，帐篷以及假日用的垫布。

可膨胀的橡胶组合物

本发明的可硫化的橡胶组合物于硫化前加入起泡剂以及（如需要）起泡助剂，可得到泡沫硫化产品。该产品可用作绝热材料，缓冲材料，封堵材

料，隔音材料和电绝缘材料。

起泡剂的例子可包括无机起泡剂，例如碳酸氢钠，碳酸钠，碳酸氢铵，碳酸铵以及硝酸铵；亚硝基化合物如 N, N'-二甲基-N, N'-二亚硝基对苯二甲酰胺和 N, N'-二亚硝基亚戊基四胺；偶氮化合物如偶氮二（氨基甲酸酯），偶氮双异丁腈，偶氮环己腈，偶氮二（氨基苯），偶氮二（甲酸钡）；磺基酰肼化合物如苯磺酰肼，甲苯磺酰肼，p, p'-氧代双（苯磺酰肼），二苯砜-3, 3'-二磺酰肼；叠氮化合物如叠氮钙，4, 4'-二苯基二磺酰基叠氮，对甲苯磺酰基叠氮。以亚硝基化合物，偶氮化合物以及叠氮化合物为最好。

这些起泡剂的用量为每 100 份（重）氯化橡胶用 0.5~30 份（重），最好是 1~20 份（重），以制成表现比重为 0.03~0.7 的泡沫产品。

可以和起泡剂一起使用的起泡助剂可以是有机酸（如水杨酸、苯二甲酸和硬脂酸）、脲或它们的衍生物，它们的作用是得到诸如降低起泡剂的降解温度，提高降解速度、提高气孔的均匀度等功能。

本发明将由下例实施例来进一步说明，但它们并不限制本发明。

实施例 1-1

按下列方法制备一种氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶。

将 100g 乙烯 / 1-丁烯共聚物（乙烯含量 92%（摩），门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 为 21）溶解在 4 升四氯化碳中，然后将该溶液加入带有搅拌器、温度计的 6 升玻璃反应器中。向反应器中以 2 克 / 分的速度导入氯气，用反应器外的 20W 日光灯来辐照，以使氯化反应在保持 60℃ 下进行 65 分钟，然后向反应器中通入氯气以除去多余的氯气。

接着，将大量过量的甲醇加入该溶液中，沉淀出氯化橡胶，滤出沉淀，在室温下减压干燥。

这样得到的氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶的氯含量用弹内燃烧法测定，发现氯含量为 27%（重），测得门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 为 56。

硫化剂的制备如下

将 27.2g (0.1mol) 二丁氨基三嗪二硫醇溶解在 100ml 甲醇中，并在搅拌下滴加入 8.5g (0.1mol) 吡啶。将沉淀的结晶滤出，干燥，得到 32.4g（产率 90.8%）二丁氨基三嗪二硫醇吡啶盐（摩尔比 1:1）白色结晶。熔点为 205℃。

接着将各组配剂按下列配方配制。

氯化乙烯 / α -烯烃共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁* ¹	7.0g
FEF 碳* ²	50.0g
操作油* ³	20.0g
硫化剂	0.006mol

* 1 商品名 Kyowamag150, Kyowa Kagaku 公司制。

* 2 商品名 Asahi# 60, Asahi Carbon 公司制。

* 3 商品名 Diana Process Oil NS-220, Idemitsu Kosan 公司制。

在配制过程中, 首先将氯化乙烯 / α -烯烃共聚物橡胶、硬脂酸、氧化镁、FEF 碳和操作油在一个 4.3 升的 Banburg 混合器 (OCC 型, Kobe Seikoshu 制) 中捏和 6 分钟, 并将其在室温下放置 1 天。接着, 将硫化剂加到处于 14 英寸开口棍压机中的捏合产品中。前棍表面温度为 60℃, 转速为 16 转 / 分; 后棍表面温度为 70℃, 转速为 18 转 / 分。

将该配制的橡胶制成片, 并在室温下放置 1 小时。然后用振荡盘式流变计 (Toyo Seiki 制) 得到 160℃ 下的硫化曲线 (硫化曲线 A)。

接着, 测定化合物的储贮稳定性。将配制的橡胶片在 40℃ 下于空气烘箱中放置 96 小时。在该片恢复室温 1 小时后, 再一次测定 160℃ 下的硫化曲线 (硫化曲线 B)。结果列于图 1 中。

另外, 硫化速度常数可用下式从硫化曲线得出。

$$\ln \frac{f_{\max} - f_{20}}{f_{\max} - f_{\min}} = k$$

f_{\max} : 最大扭矩,

f_{\min} : 最小扭矩,

f_{20} : 20 分钟后的扭矩。

另外, 可用下式来求出硫化速度常数比。

$$r = K_B / K_A$$

K_A : 从硫化曲线 A 得出的硫化速度常数,

K_B : 从硫化曲线 B 得出的硫化速度常数。

该硫化速度常数比 (r) 列在表 1-1 中。

然后, 将该配成的橡胶在捏和后放置 1 小时, 接着, 在 160℃ 下加压硫化 20 分钟, 制备一个厚 2mm 的硫化橡胶片, 该橡胶片的抗张强度和断裂伸长根据 JISK6301 方法测定。再者, 将该硫化橡胶片按 JISK6301 方法在 135℃ 下进行抗热老化 72 小时。结果列于表 1-1 中。

实施例 1-2

重复实施例 1-1 的步骤, 但其中用环己胺代替吡啶。

白色粉末状的二丁氨基三嗪, 二环己胺盐的熔点为 123℃。

结果列于图 2 和表 1-1。

对比实施例 1-1

将实施例 1-1 中制备的氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶与各种组合剂按下列比例进行配制。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇* ¹	0.006mol
亚戊基二硫代氨基甲酸吡啶盐* ²	0.012mol

* 1 商品名为 ZISNET-DB, Sankyo Kasei 公司制造。

* 2 商品名为 Nocceler PPD, Oouchi Shinko 公司制造。

捏合和测定按实施例 1-1 的方式进行。

结果列于图 3 和表 1-1 中。

对比实施例 1-2

将实施例 1-1 中制备的氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶与各种组合剂按下列比例配制。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.006mol
亚戊基二硫代氨基甲酸二环己胺盐	0.012mol

捏合和测定按实施例 1-1 的方法进行。

结果表示在图 4 和表 1-1 中。

实施例 1-3

重复实施例 1-1 的步骤，不同之处在于用摩尔比为 1:3 的三噻三硫醇和二环己胺的混合物来分别代替 2-丁基胺和吡啶，来制备硫化剂。所得盐为浅黄色，熔点为 193℃。

然后，将各种组合剂按下列比例配制。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
硫化剂	0.003mol

得到的组合物按实施例 1-1 中的方式捏和制成片。

按实施例 1-1 的方法制备硫化橡胶片，并测量其性能。其结果表示于表 1-1 中。

实施例 1-4

按下列方法制备氯化乙烯 / 丙烯 / 2-乙基基-5-降冰片烯共聚物橡胶。

将 100g 乙烯 / 丙烯 / 2-乙基基-5-降冰片烯共聚物橡胶（乙烯含量为 80% (mol)，碘值为 3，门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 为 20) 溶解在 4 升四氯化碳中，并将该溶液加入一个 6 升的带有搅拌器、温度计和氯气加入管的玻璃反应器中，通入氯气，用反应器外的一个 20W 的日光灯进行辐照，使氯化在保持 60℃ 下进行 55 分钟。然后通入氯气除去多余的氯气。

向该溶液加入 0.5g 二叔丁基基甲苯和 0.5g 硬脂酸钙，用蒸发器将该混合物浓缩，并进一步在常温下用真空干燥器完全去掉溶剂。

发现该氯化乙烯 / 丙烯 / 2-乙基基-5-降冰片烯共聚物橡胶含有 25% (重) 的氯，其门尼粘度

ML (121℃) 为 55。

除了使用氯化乙烯 / 丙烯 / 2-乙基基-5-降冰片烯共聚物这一点不同外，按实施例 1-1 中的方式进行橡胶的配制、捏和及成片。

按实施例 1-1 的方式制备硫化橡胶片，并测定。结果列于表 1-1。

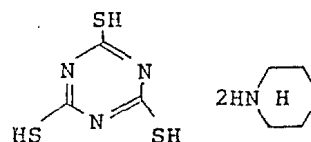
实施例 1-5

将商品表氯醇橡胶按下列比例进行配制，并测定产物性能。

表氯醇橡胶 ^{*1}	100.0g
硬脂酸	1.0g
FEF 碳	40.0g
氧化镁	5.0g
硫化剂 ^{*2}	0.003mol
稳定剂 ^{*3}	1.5g

* 1 商品名 Gechron 1100, Nippon Zeon 公司制造。

* 2



浅黄粉末, m.p. = 222℃。

* 3 商品名为 Nocrac224, Oouchi Shinko 公司制造。

在 60~70℃ 下用 8 英寸开口式辊压机捏和 20 分钟。

将捏和的橡胶配制物在 160℃ 和 100Kg/cm 下模压 30 分钟，制得厚 2mm 的硫化橡胶片。将该硫化橡胶片在 25℃ 的恒温箱中放置一天，然后测定。测定的项目和实施例 1-3 中相似，结果列于表 1-1。

实施例 1-6

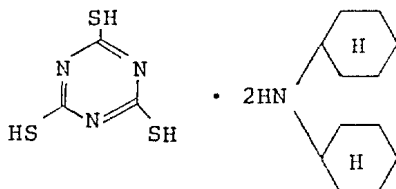
将商品氯化聚乙烯橡胶按下列配方进行混合，并测定。

氯化聚乙烯 ^{*1}	100.0g
硬脂酸	1.0g
SRF 碳 ^{*2}	50.0g
对苯二酸二辛酯	20.0g
氧化镁	5.0g
硫化剂	0.003mol

* 1 商品名 Elasen 401A, Showa Denko 公司制备。

* 2 商品名 Seast S, Tokai Carbon 公司制备。

* 3



浅黄粉末, m.p. = 194℃。

用 8 英寸开口式棍压机在 70~80℃ 下捏和 20 分钟。

将捏合的橡胶配制物在 160℃ 和 100Kg/cm 下模压 30 分钟以制得 2mm 厚的硫化橡胶片。将该橡胶片在 25℃ 的恒温箱中放置 1 天, 然后测定。测定的项目与实施例 1-3 中相似, 结果列于表 1-1 中。

对比实施例 1-3

重复实施例 1-3 的步骤, 所不同的是实施例 1-3 中的配制物换为下列。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
硫化剂	0.0009mol

结果列于表 1-1

对比实施例 1-4

重复实施例 1-2 的步骤, 所不同的是实施例 1-2 中的配制物换为下列。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
硫化剂	0.02mol

其结果列于表 1-1。

(表 1-1 见文后)

实施例 2-1

按实施例 1-1 的方式制备氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶。

硫化助剂按下列方法制备。

向由 12.2g (0.1mol) 苯甲酸溶解在 100ml 丙酮中所形成的溶液中滴加 8.5g (0.1mol) 哌啶, 滤出沉淀的结晶。干燥, 得到 18.6g 苯甲酸哌啶盐 (摩尔比 1:1) 白色结晶 (产率为 89.9%)。

同样, 向由 12.2g (0.1mol) 苯甲酸溶解在 100ml 丙酮中所形成的溶液中滴加入 17.7g (0.1mol) 二环己胺。滤出沉淀的结晶, 干燥, 得到 26.2g 苯甲酸二环己胺盐 (摩尔比 1:1) 白色结晶 (产率为 90%)。

然后, 按下列比例将下列配制剂进行配制。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁 ^{*1}	7.0g
FEF 碳 ^{*2}	50.0g
操作油 ^{*3}	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
苯甲酸哌啶盐	0.014mol
苯甲酸二环己胺盐	0.003mol

* 1 商品名 Kyowamag150, Kyowa Kayaku 公司制造。

* 2 商品名 Asahi#60, Asahi Carbon 公司制造。

* 3 商品名 Diana Process Oil NS-220, Idemitsu Kosan 公司制造。

* 4 商品名 ZISNET-DB, Sankyo Kasai 公司制造。

在配制过程中, 首先将氯化乙烯 / α -烯烃共聚物橡胶、硬脂酸、氧化镁、FEF 碳和操作油在一个 4.3 升的 Banbury 混合机 (OCC 型, Kobe Seikosho 制造) 中捏合 6 分钟, 然后在室温下放置 1 天。然后将硫化剂加在处于 14 英寸开口棍压机的捏和产品中。此时, 前棍的表面温度为 60℃, 后棍表面温度为 70℃, 前棍转速为 16 转 / 分, 后棍为 18 转 / 分。

将配制的橡胶造成一种片, 并在室温下放置 1 小时, 然后用 Toyo Seiki 生产的振药盘式流变计得到 160℃ 下的硫化曲线 (硫化曲线 A)。

然后,测定使化合物的储贮稳定性。将配制的橡胶片放置在一个控温在40℃空气炉中96小时,并且在橡胶片的温度回复室温后1小时,再一次测定160℃下的硫化曲线(硫化曲线B)。结果表示图5中。

另外,按实施例1-1中的方法从硫化曲线得到硫化速度常数。

实施例2-2

重复实施例2-1的步骤,所不同的是将实施例2-1中的配方变为如下。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
苯甲酸吡啶盐	0.014mol

结果表示在表2-1和图6中。

实施例2-3

重复实施例2-1的步骤,所不同的是实施例2-1中的配方改为如下。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
二环己胺	0.010mol

结果表示在表2-1和图7中。

对比实施例2-1

按下列配方将实施例2-1中制备的氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶与各种组配剂配制。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
亚戊基二硫代氨基甲酸吡啶盐	0.014mol

*1 商品名 Nocceler PPD,Oouchi Shinko 公司制造。

捏和和测试是按实施例2-1的方法进行的。

结果表示在图8和表2-1中。

(表2-1见文后)

对比实施例2-2

将在实施例2-1中制备的氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶与各种组配剂按下列配方配制。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
亚戊基二硫代氨基甲酸二环己胺盐	0.014mol

捏和和性能测试是按实施例2-1中的方法进行的。

结果表示在图9和表2-1中。(表2-1见文后)

对比实施例2-3

将在实施例2-1中制备的氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶与各种组配剂按下列配方配制。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
2-巯基苯并噻唑二环己胺盐	0.014mol

捏和和测定是按实施例2-1的方法进行的。

结果表示在图10和表2-1中。(表2-1见文后)

对比实施例2-4

将在实施例2-1中制备的氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶与各种组配剂按下列配方配制。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三嗪二硫醇	0.007mol
吡啶	0.014mol

所得的配制物按实施例2-1的方法进行捏和和成片,按实施例2-1的方法制成硫化橡胶片,并测试。其结果表示于表2-1中。(表2-1见文后)

19

实施例 2-4

重复实施例 2-1 的步骤, 所不同的是用三噻三硫醇代替实施例 2-1 中的硫化剂二丁氨基三噻硫醇, 按下列配方配制。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁 ^{*1}	7.0g
FEF 碳 ^{*2}	50.0g
操作油 ^{*3}	20.0g
三噻三硫醇	0.003mol
苯甲酸二环己胺盐	0.010mol

*1、*2 和 *3; 见上述。

捏合和测定是按实施例 2-1 的方法进行的。其结果列于表 2-1 中。(表 2-1 见文后)

实施例 2-5

重复实施例 2-1 的步骤, 所不同的是用下述方法制备的苯酚吡啶盐来代替在实施例 2-1 中的硫化助剂苯甲酸吡啶盐。按下列配方进行配制。

硫化助剂的制备

在搅拌下向 9.4g (0.1mol) 苯酚溶在 100ml 丙酮中所形成的溶液中滴加 8.5g (0.1mol) 吡啶。滤出沉淀出的结晶, 干燥, 得到 17.0g (产率为 55.0%) 苯酚吡啶盐 (摩尔比 1:1) 白色结晶。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三噻二硫醇	0.007mol
苯酚吡啶盐	0.014mol

捏和和测定是按实施例 2-1 中的方法进行的。其结果列于表 2-1 中。(表 2-1 见文后)

实施例 2-6

重复实施例 2-1 的步骤, 所不同的是用下述方法制备的己二酸吡啶盐代替在实施例 2-1 中的硫化助剂苯甲酸吡啶盐。按下列配方进行配制。

硫化助剂的制备

在搅拌下向由 7.3g (0.05mol) 己二酸溶在 100ml 甲醇的溶液中滴加 8.5g (0.1mol) 吡啶。滤出沉淀出的结晶, 干燥, 得到 13.3g (产率 55.0%) 己二酸吡啶盐 (摩尔比 1:2) 白色结

20

晶。

氯化乙烯 / 1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三噻二硫醇	0.007mol
己二酸吡啶盐	0.007mol

捏和和测定是按实施例 2-1 的方式进行的, 其结果列于表 2-1 中。(表 2-1 见文后)

实施例 2-7

按下列方法, 制备一种氯化乙烯 / 丙烯 / 2-乙烯基-5-降冰片烯共聚物橡胶。

将 100g 乙烯 / 丙烯 / 2-乙烯基-5-降冰片烯共聚物橡胶 (乙烯含量为 80% (摩尔), 碘值为 3, 门尼粘度 $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 为 20) 溶解于 4 升四氯化碳中。将该溶液加入一个 6 升的带有搅拌器、温度计和氯气加入管的玻璃反应器中。向该反应中加入氯气并在容器外的 20W 日光灯来辐照, 以使氯化在保持在 60°C 下进行 55 分钟, 然后通入氮气以除去多余的氯气。

向该溶液中, 加热 0.5g 二叔丁羟基甲苯和 0.5g 硬脂酸钙。用蒸发器浓缩混合物, 然后在通常温度下用真空干燥器完全除去溶剂。

发现该氯化乙烯 / 丙烯 / 2-乙烯基-3-降冰片烯共聚物橡胶含有 25% (重) 的氯, 门尼粘度 $ML_{1+4}(121^\circ\text{C})$ 为 55。

除了使用氯化乙烯 / 丙烯 / 2-乙烯基-5-降冰片烯共聚物橡胶片, 配制、捏和和橡胶片制成都是按实施例 2-1 的方法进行的。

按实施例 2-1 的方法, 制备硫化的橡胶片并测定。其结果列于表 2-1 中。(表 2-1 见文后)

实施例 2-8

将商品表氯醇橡胶按以下配方进行配制。

表氯醇橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
FEF 碳	40.0g
氧化镁	5.0g
三噻三硫醇 ^{*1}	0.003mol
苯甲酸吡啶盐	0.009mol
稳定剂 ^{*2}	1.5g

* 1 商品名 Gechron1100, Nippon Zeon 公司制造。

* 2 商品名 Nocrac224, Oouchi Shinko 公司制造。

捏和是用 8 英寸开口式棍压机在 60~70℃ 下进行 20 分钟。

在 160℃ 和 100Kg/cm² 下将捏和的橡胶配制物模压 30 分钟, 制造一种 2mm 厚的硫化橡胶片。将该橡胶片在 25℃ 的恒温室中放置 1 天, 然后测定。

其结果列于表 2-1。(表 2-1 见文后)

实施例 2-9

将一种商品氯化聚乙烯橡胶按下列配方配制, 且所得产品进行测试。

氯化聚乙烯 ^{*1}	100.0g
硬脂酸	1.0g
SRF 碳 ^{*2}	50.0g
对苯二酸二辛酯	20.0g
氧化镁	5.0g
二丁氨基三噻二硫醇	0.007mol
苯甲酸二环己胺盐	0.014mol

* 1 Elaslens 401A, Showa Denko 公司制造。

* 2 Seast S, Tokai Carbon 公司制造。

捏和是用 8 英寸开口式棍压机在 70~80℃ 下进行 20 分钟。

在 160℃ 和 100Kg/cm² 下将捏和的配制物模压 30 分钟, 制备 2mm 厚的硫化橡胶片。将该片在 25℃ 的恒温箱中放置 1 天, 然后测定。其结果列于表 2-1 中。(表 2-1 见文后)

对比实施例 2-5

重复实施例 2-3 的步骤, 所不同的是实施例 2-3 中的配方改为如下。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
二丁氨基三噻二硫醇	0.0009mol
苯甲酸吡啶盐	0.0018mol

其结果列于表 2-1 中。(表 2-1 见文后)

对比实施例 2-6

重复实施例 2-2 的步骤, 不同之处是将实施例

2-2 中的配方变为下列。

氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100.0g
硬脂酸	1.0g
氧化镁	7.0g
FEF 碳	50.0g
操作油	20.0g
硫化剂: 二丁氨基三噻二硫醇	0.03mol
硫化助剂: 苯甲酸吡啶盐	0.06mol

其结果列于表 2-1。(表 2-1 见文后)

表 I—I

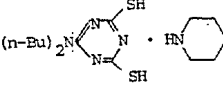
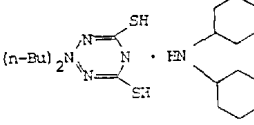
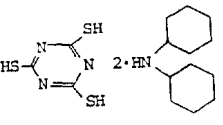
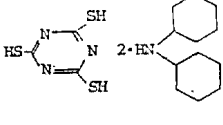
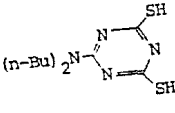
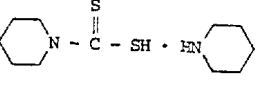
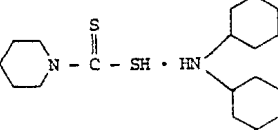
	实施例		对比实施例		实施例				对比实施例	
	1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-3	1-4
含氯橡胶(重量份)										
氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶	100	100	100	100	100	-	-	-	100	100
氯化乙烯/丙烯/5-乙炔基	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
-2-降冰片烯共聚物橡胶										
表氯醇橡胶	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
氯化聚乙烯	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
硫化剂(摩尔)										
	0.006	-	-	-	-	0.006	-	-	-	-
	-	0.006	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0.003	-	-	0.003	0.0009	0.03
	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-
	-	-	0.006	0.006	-	-	-	-	-	-
硫化助剂										
	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-
硫化速度常数比(K_A/K_B)	1.0	1.0	0.4	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
通常状态										
抗张强度 $T_B(\text{kg/cm}^2)$	192	189	165	161	185	175	181	210	71	170
断裂伸长 $E_B(\%)$	530	500	540	530	500	560	370	580	>1000	90
抗热老化后 135°C—72hr										
剩余抗张强度 $A_R(T_B)$	98	96	81	79	95	94	86	92	-	-
剩余断裂伸长 $A_R(E_B)$	95	96	76	75	97	97	61	100	-	-

表 2-1

	实施例			对比实施例				实施例						对比实施例	
	2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-5	2-6
含氯橡胶(重量份)															
氯化乙烯/1-丁烯共聚物橡胶 [Cl 含量 = 27wt%, ML ₁₊₄ (100℃) = 56]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	-	-	100	100
氯化乙烯/丙烯/乙烯基降冰片烯共聚物橡胶 [Cl 含量 = 25wt%, ML ₁₊₄ (121℃) = 55]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
表氯醇橡胶	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
氯化聚乙烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
硫化剂(mol)															
二丁氨基二噻二硫醇	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007		0.007	0.007	0.007	-	0.007	0.0009	0.03
三噻三硫醇	-	-	-	-	-	-	-	0.003	-	-	-	0.003	-	-	-
硫化助剂(mol)															
苯甲酸-吡啶盐(1:1)	0.014	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-	0.014	0.009	-	0.0018	0.06
苯甲酸-二环己基胺盐(1:1)	0.003	-	0.014	-	-	-	-	0.010	-	-	-	-	0.014	-	-
苯酚-吡啶盐(1:1)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.014	-	-	-	-	-	-
己二酸吡啶盐(1:2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-
亚戊基二硫代氨基甲酸-吡啶盐(1:1)	-	-	-	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
亚戊基二硫代氨基甲酸-二环己基胺盐(1:1)	-	-	-	-	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-巯基苯硫酚吡啶盐(1:1)	-	-	-	-	-	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-	-
吡啶	-	-	-	-	-	-	0.014	-	-	-	-	-	-	-	-
硫化速度常数比 K _B /K _B 通常状态	1.0	1.0	1.0	0.4	0.3	0.5	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-
抗张强度 T _B (kg/cm ²)	173	176	181	168	165	163	94	169	175	181	196	181	210	65	169
断裂伸长 EB(%)	510	540	720	510	490	500	>1000	620	500	520	650	370	580	>1000	80
抗热老化后															
剩余抗张强度 AR(EB)(%)	100	100	100	80	79	81	-	95	100	98	100	86	93	-	-
剩余断裂伸长 AR(EB)(%)	90	85	78	76	76	75	-	72	86	91	86	63	95	-	-

图. 1

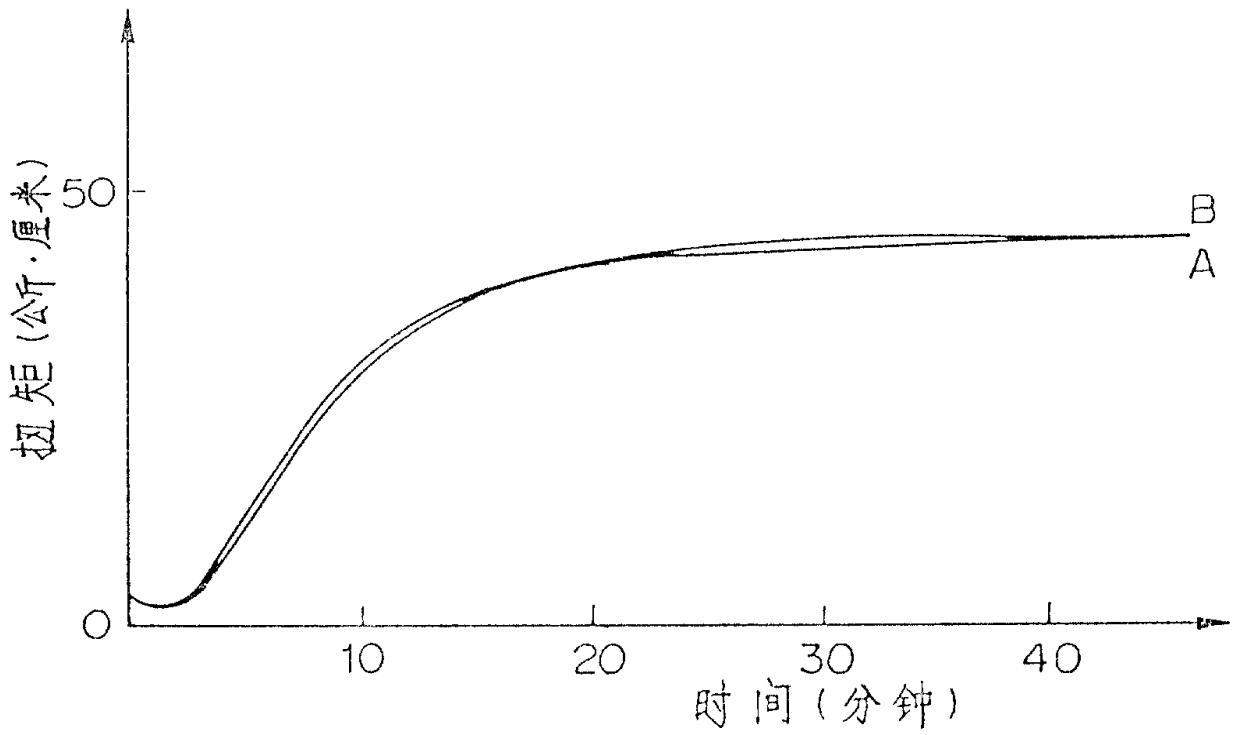


图. 2

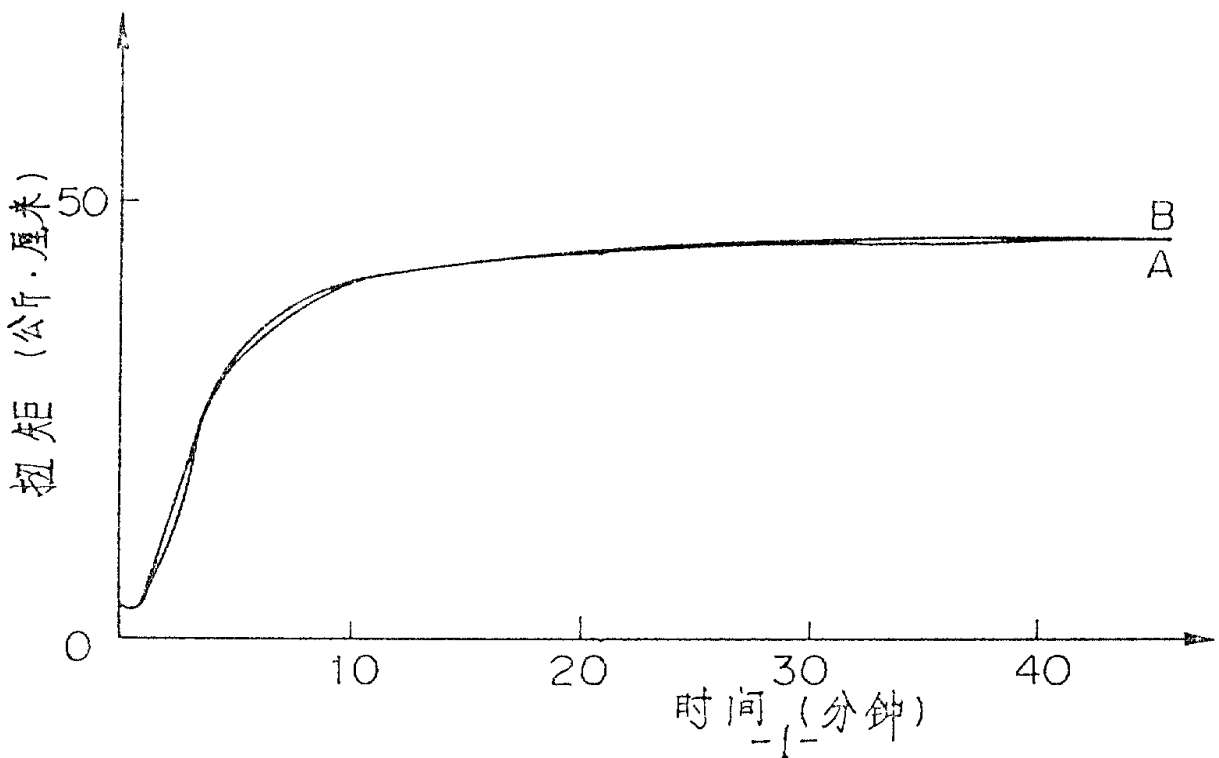


图. 3

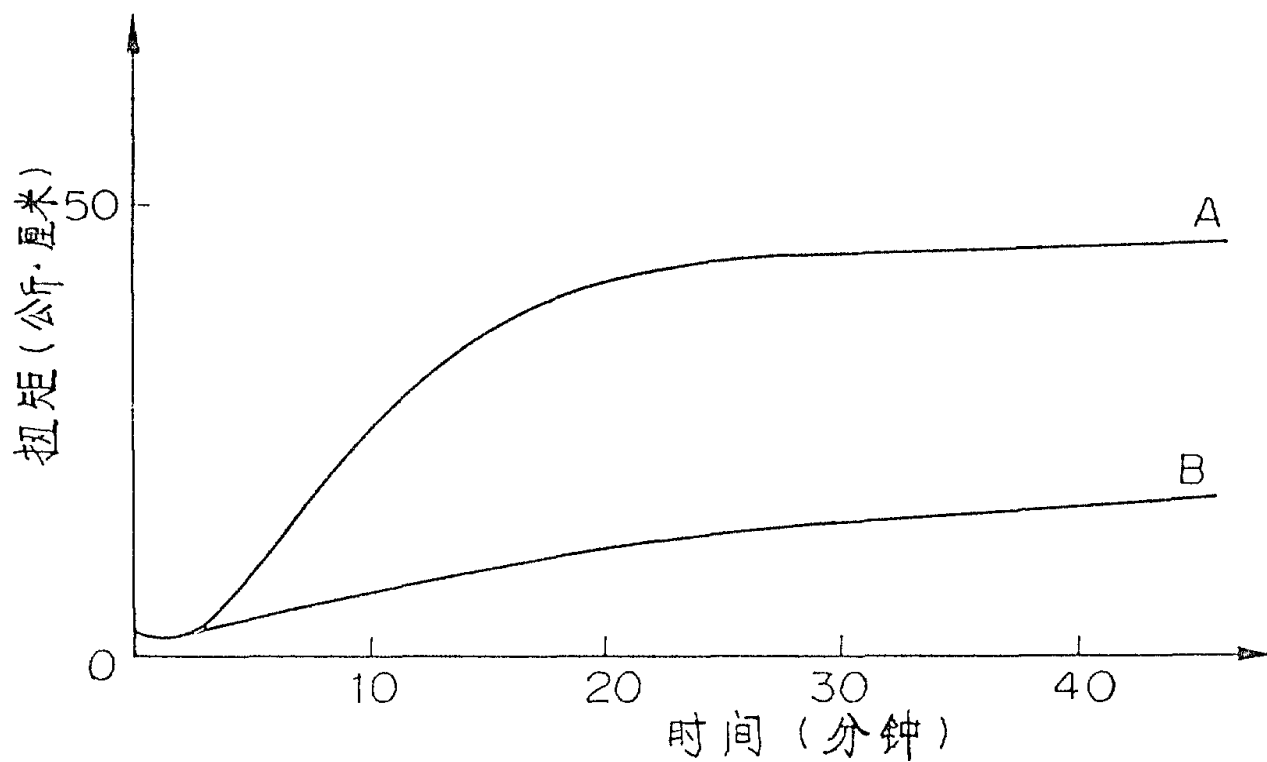


图. 4

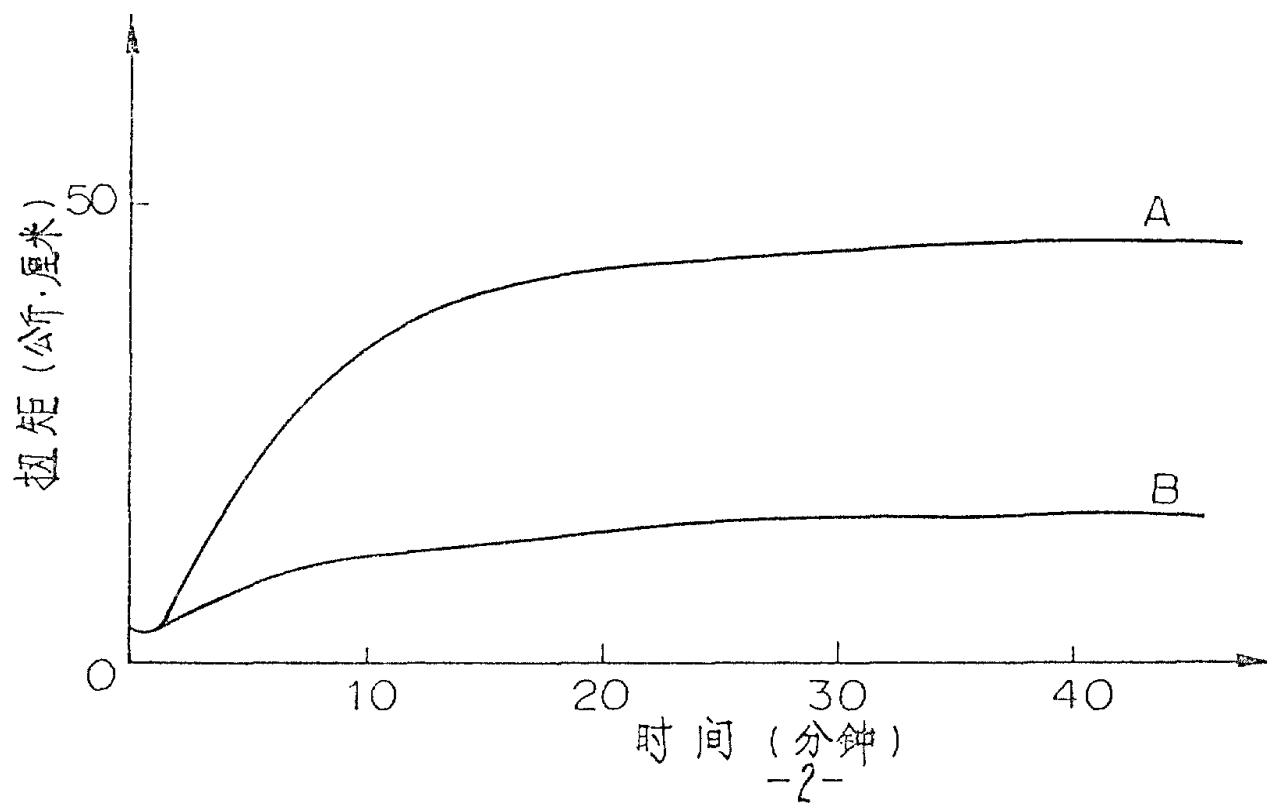


图. 5

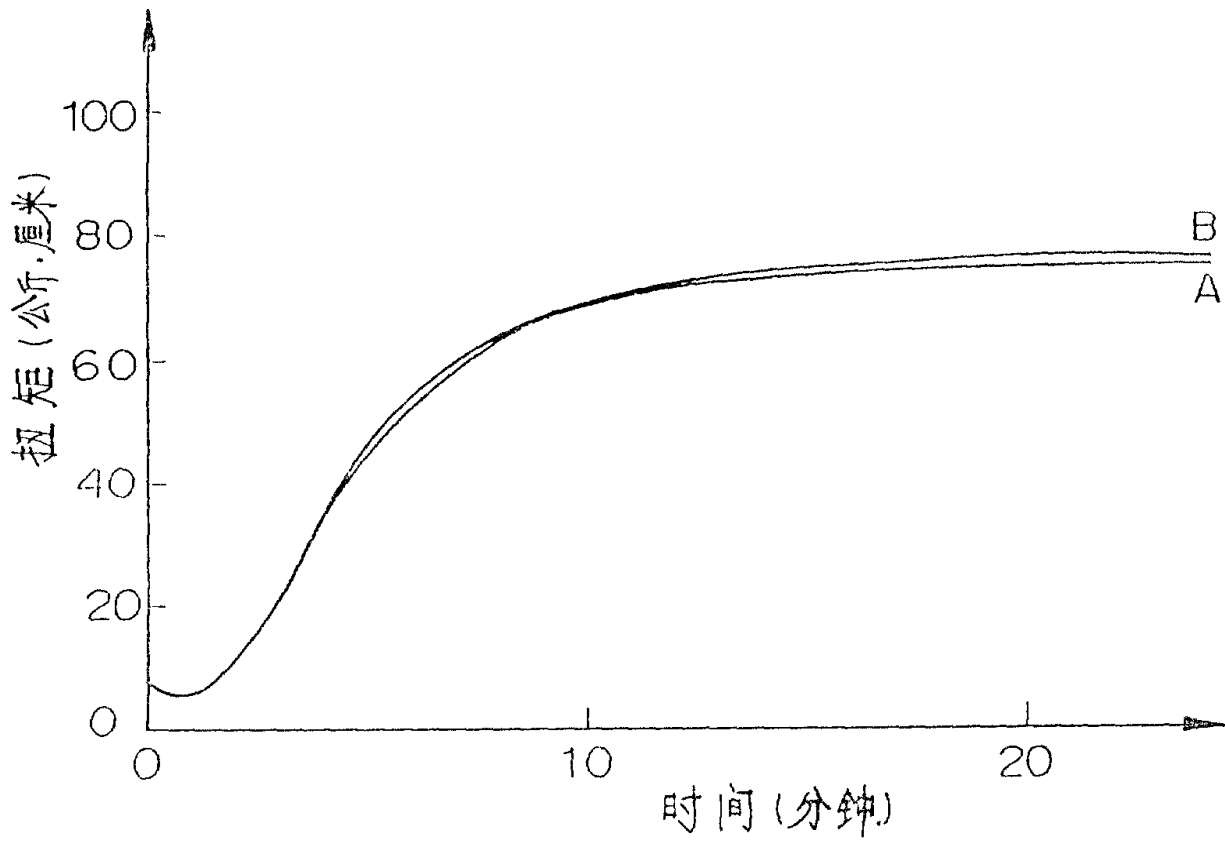


图. 6

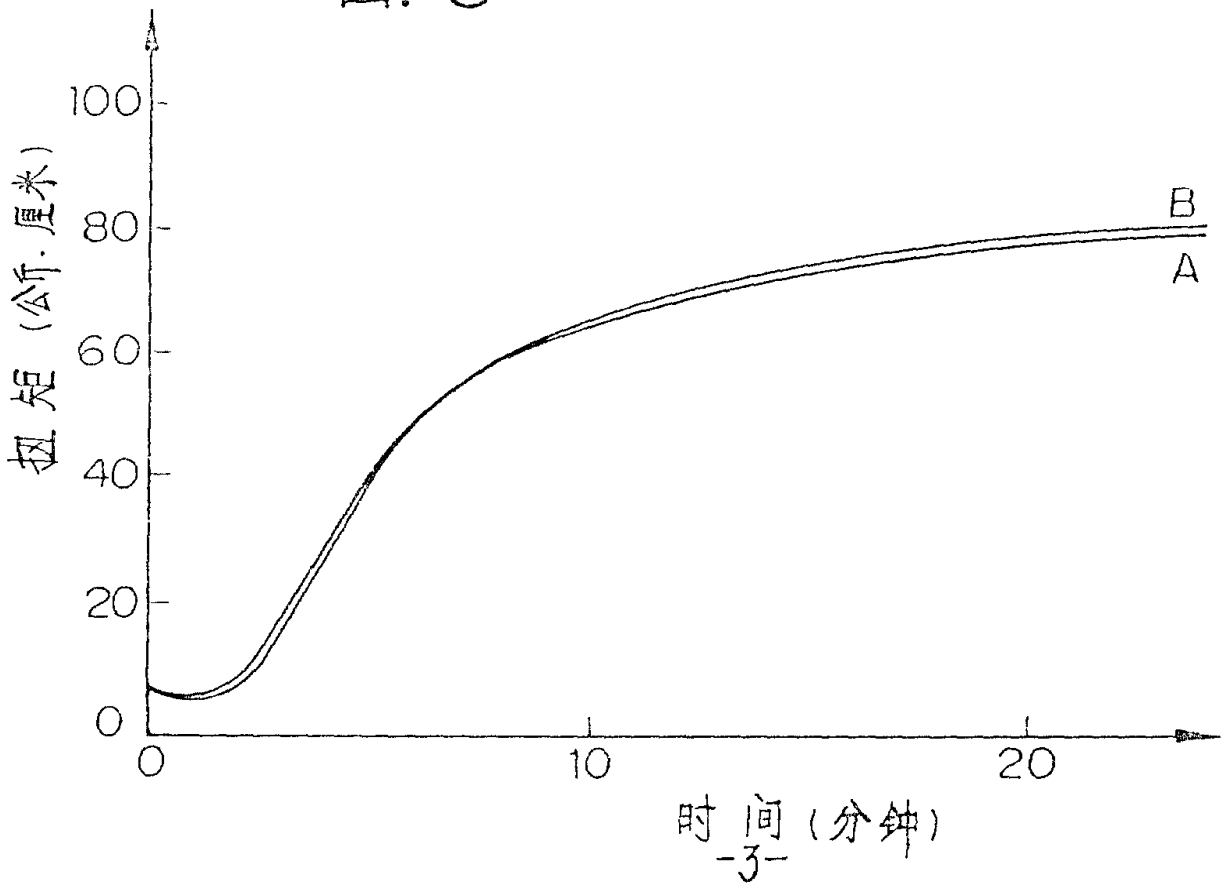


图. 7

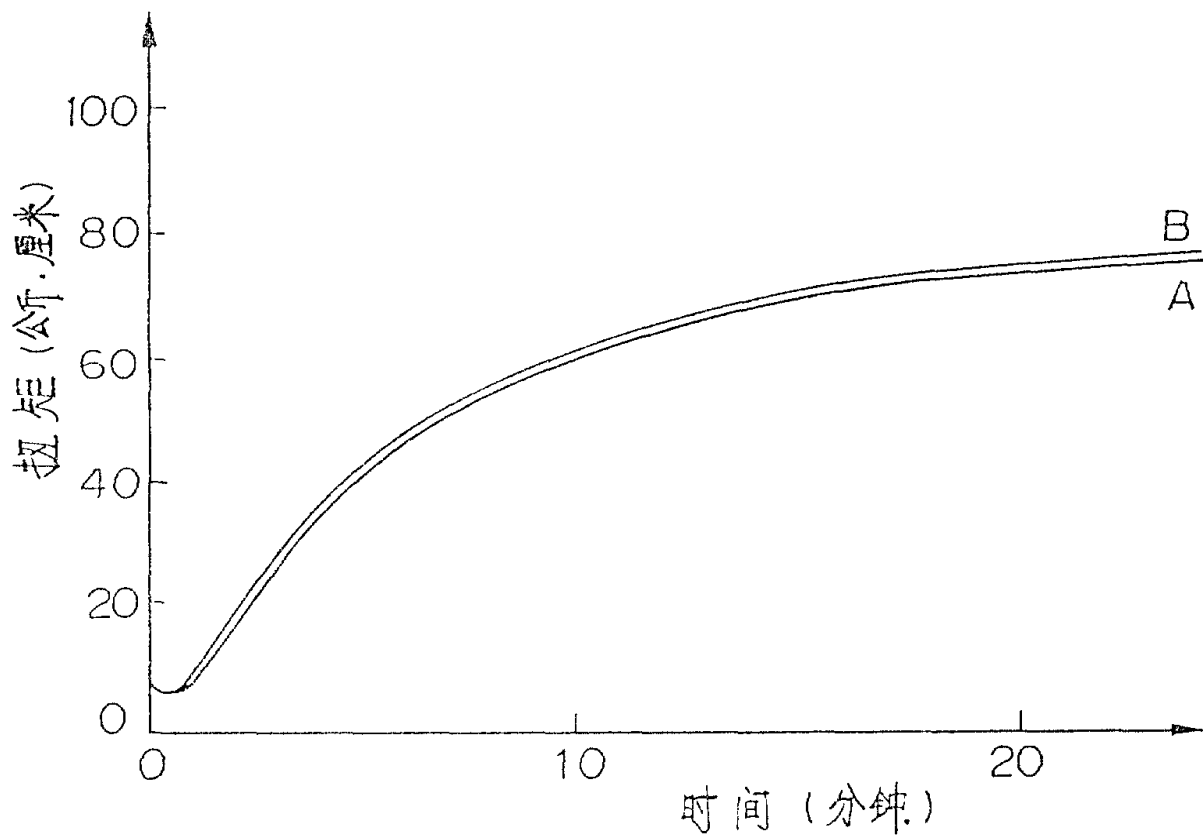


图. 8

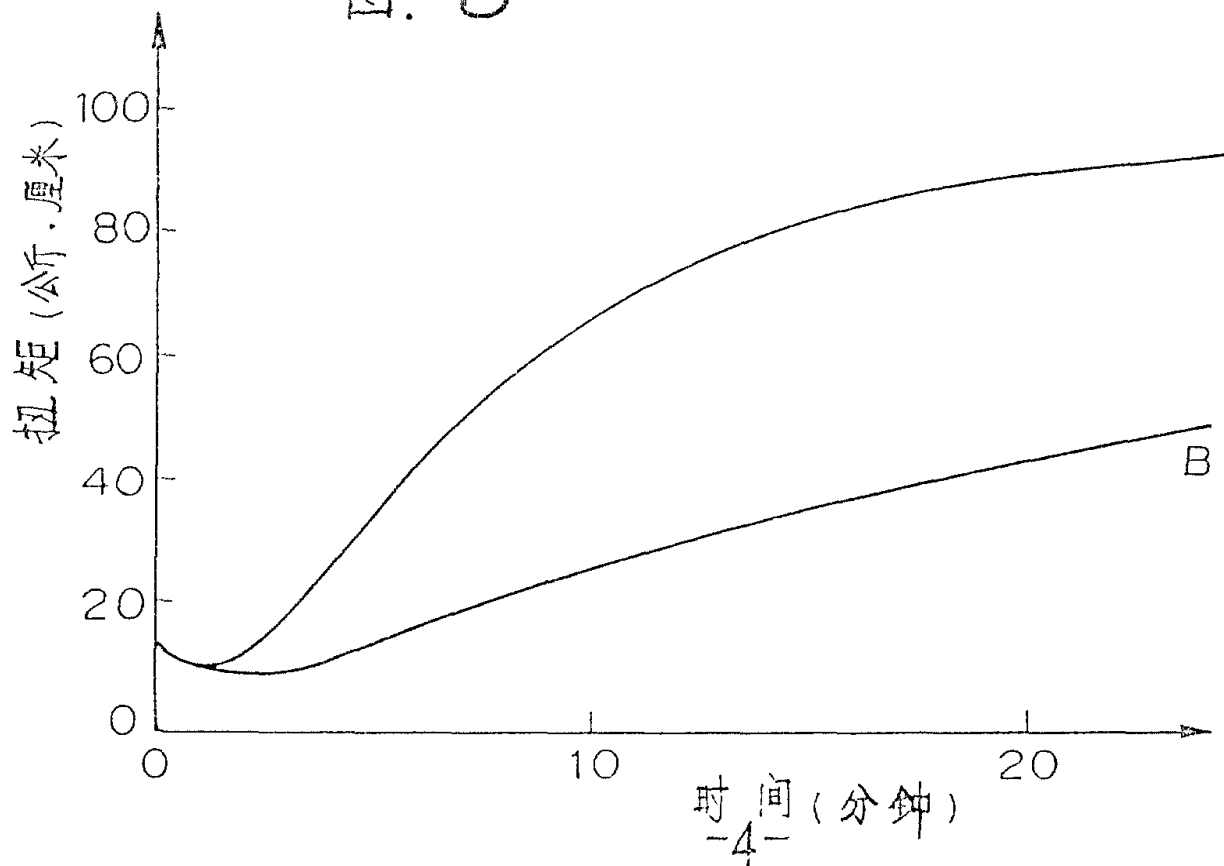


图. 9

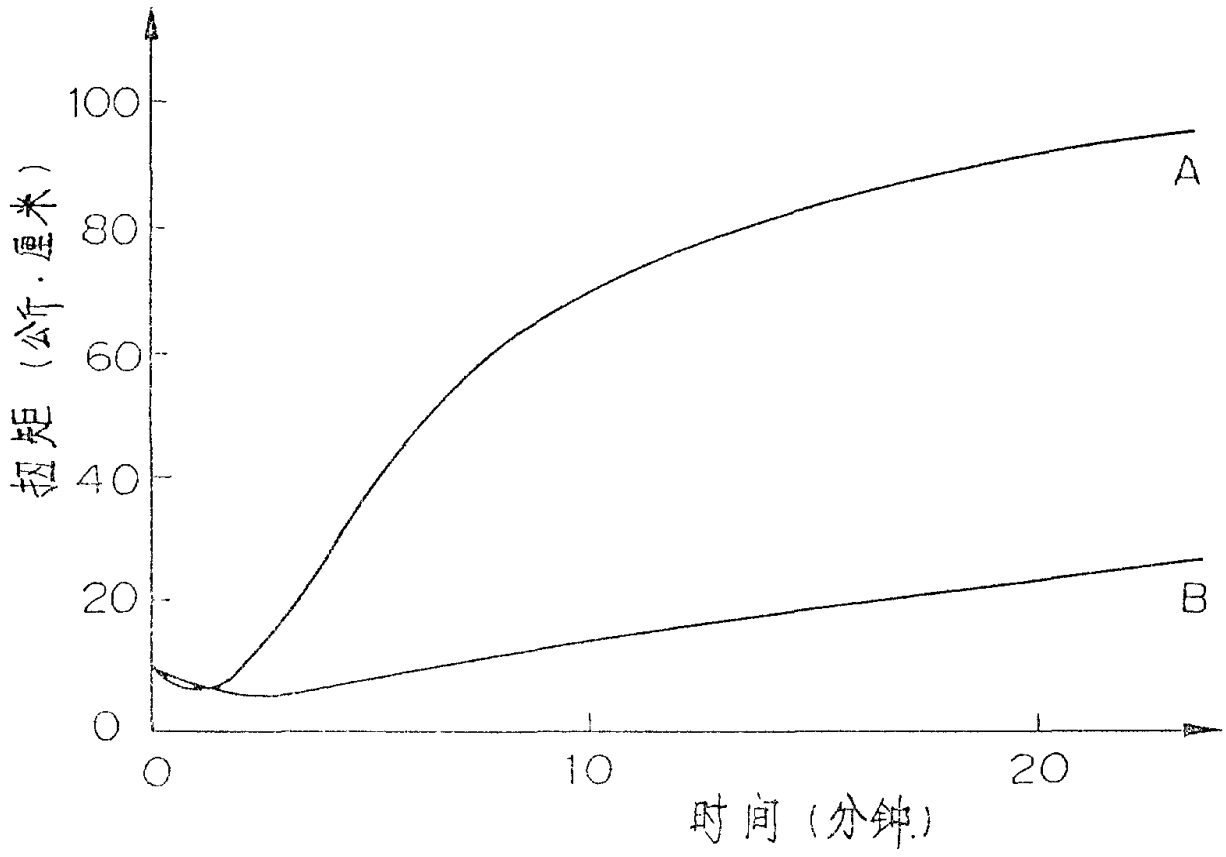


图. 10

