

## 橡胶配方硫化体系的优化设计（二）

于清溪

摘要：系统论述了现代橡胶配方设计中硫化体系的发展状况及最新进展。

关键词：橡胶；配方设计；硫化体系

中图分类号：TQ 330.1<sup>+</sup>3

文献标识码：B

文章编号：1671-8232(2013)09-0001-03

### 3 橡胶硫化（交联）配合剂

#### 3.1 硫化剂（交联剂）

橡胶用的硫化剂主要为硫磺，系用其将橡胶分子联结形成的以碳硫键为主的三维立体网状结构。由于这一过程多年来一直是沿用“硫化”的名称，因之，习惯上称之为硫化剂。但实际上并非是橡胶对硫磺的化合，而是通过硫磺使橡胶分子间达成相互的交联，因而确切地说应称为交联剂。所以，对非硫磺硫化来说，现今已广泛采用交联剂的名词。

##### 3.1.1 硫磺和释硫有机化合物

###### （1）硫磺

硫磺有许多种类和结晶形态。橡胶工业所用的硫磺主要是由硫磺块粉碎精制的粉末硫磺，熔点在 115 左右，为可溶于二硫化碳的无定形结晶物，要求粉末度在 150 目以上。为追求硫磺的微粉化和易分散化，历史上曾使用过升华硫磺、脱酸硫磺、沉淀硫磺以及不结晶硫磺等多种元素硫磺和化合硫磺。但由于种种原因，现大多皆已退出历史舞台。

近些年来，随着石油加工化学工业的发展，从石油中脱硫回收的粉末硫磺已成为橡胶硫磺的主体，粉末度可达 200 目以上，物美价廉。还有，随着子午线轮胎、彩色橡胶制

品和胶鞋的大发展，即使大量配合也不出现喷霜，不会影响橡胶粘着和外观的不溶性硫磺获得广泛应用，现已逐渐开始取代普通硫磺，用量占到 1/3 以上，成为当今最时尚的硫化剂，全球年耗量已达 10 万 t 以上。由于不溶性硫磺的不溶 S 含量从 40% 到 90%，在加工中超过 110 时又会恢复到可溶性的状态，且在混炼时分散性很差。因此，在使用之前要注意选择高不溶解性、高热稳定性和高分散性的“三高”型产品。

###### （2）释硫有机化合物

释硫有机化合物为在橡胶加热硫化过程中能分解放出硫磺的硫化剂，故又称有机硫化剂。它的特点是较硫磺硫化的橡胶耐热性好，抗压缩变形优异，且耐焦烧性好，不易喷出污染。目前最常见的有 3 种类型，但因大多有毒性，已被列入限制使用的行列。

4,4'-二硫代二吗啡啉<sub>4</sub> 简称 DTDM，商品名 R，含硫量 27%，配合量为 0.3~3 份，需与硫化促进剂并用，常用少量硫磺共同使用。同类品还有 4,4'-四硫代二吗啡啉。

四甲基秋兰姆二硫化物<sub>4</sub> 简称 TMTD，商品名有 TT、TMT，含硫量 13.3%，亦为著名的超速硫化促进剂。作硫化剂时用量为 1~4 份，多同少量硫磺并用，同 DTDM 组合效果更好。

同类物还有二硫化四乙基秋兰姆 ( TETD )、二硫化四丁基秋兰姆 ( TBTD )、二硫化二甲基二苯基秋兰姆、二硫化二乙基二苯基秋兰姆和四硫化四甲基秋兰姆 ( TMTT )、四硫化双 ( 1,5-亚戊基 ) 秋兰姆 ( DPTT ) 等。

2-(4'-吗啡啉基硫代)苯并噻唑 简称 MDB, 比 TMTD 类硫化剂的交联度低, 耐焦烧性好, 用量 1~4 份, 多同硫磺并用。与秋兰姆、二硫代氨基甲酸盐促进剂组合效果更好, 亦当促进剂使用。

### 3.1.2 过氧化物

目前可提供橡胶交联的有机过氧化物已发展到数十种之多, 多为 EPM、Q 和 FKM 等橡胶的主要硫化剂, 亦用于 NR、SBR 要求耐热性等的特种配合。然因多有恶臭、有毒、易燃、易爆以及衰减期短等缺点, 常用品种不过几种而已, 用量为 0.5~3 份。

(1) 二异丙苯过氧化物 简称 DCP, 闪点 138, 自燃温度 218, 属毒性最低的过氧化物之一, 有强烈气味, 但并不喷霜。类似品有叔丁基异丙苯基过氧化物、双叔丁基异丙苯基过氧化物、二叔丁基过氧化物。

(2) 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲环己烷 简称 231, 临界温度 75, 储藏温度不宜高于 25, 因此皆将其商品以陶土、碳酸钙一类惰性填料制成为 40% 含量的填充物使用。类似物有 1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化苯甲酰基)己烷 (101)、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷。

(3) 叔丁基过苯甲酸酯 简称 TBPB, 有毒、可燃、易爆, 闪点 65.5, 常制成含 50% 量的惰性填料物出售。类似产品还有叔丁基碳酸异丙酯 (BPIC)、3,3-双(叔丁基过氧基)丁酸乙酯、4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、丁二醇二(2-甲基丙烯酸)酯、三羟甲基丙烷三(2-甲基丙烯酸)酯、六亚甲基-N,N'-双(叔丁基过氧化碳酸酯)。另外, 各种二异丁烯酸酯、三异丁烯酸酯等也多为过氧化物的共硫化剂。

### 3.1.3 醌类化合物

除了上述硫磺可对不饱和橡胶交联形成 -C-S<sub>x</sub>-C- (碳-多硫) 键、-C-S-C- (碳-硫) 键和过氧化物对饱和橡胶交联通过氧而构成 -C-C- (碳-碳) 键之外, 二亚硝基苯也可作为交联剂使橡胶组成 -C=N--N=C- (醌肟) 结构的交联物。由于硫化速度快, 具有耐热和电绝缘性, 一段时期以来在 IIR 的电线电缆中获得广泛应用, 使用量可达 2~6 份, 多同 PbO<sub>2</sub> 或 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和促进剂 DM 组合。在 T 橡胶中用量为 1~2 份, 与 ZnO 组合成硫化体系。同时, 亦可用于 NR、SBR、NBR 等橡胶的特殊配合上。

其主要产品有聚对二亚硝基苯, 尤其是其同类改性物——对醌二肟 (GM) 及其衍生物——对-二苯甲酰苯醌二肟 (DGM), 已经得到实际应用。它们之间通常相互并用, 以调节性能。另外, 四氯苯醌、甲氧基乙基苯醌也是橡胶有效的交联剂, 更多作为醌肟硫化的活性剂使用。这类化合物由于临界温度低, 易焦烧, 且多有变色污染, 虽然有硫化速度快, 定伸应力大和同金属的粘着性好等优点, 但现已很少使用, 基本上处于被淘汰的状态, 已大部分被树脂所取代。

### 3.1.4 树脂

为提高橡胶的耐热和耐老化性能, 现已广泛使用树脂作为交联剂。主要是烷基酚醛树脂, 可用于 IIR、NR、SBR、NBR 等多种橡胶方面。尤其是在 IIR 中, 由于耐热性好, 压缩变形小, 已成为制造轮胎硫化胶囊最主要的硫化配合方式。一般用量为 5~10 份, 要求高耐老化, 抗臭氧性的用途可增至 15 份, 常需以 CR、CSM 以及其他含卤化合物活化。

最佳的品种为羟甲基 (浓度 7%~10%) 的烷基, 以叔丁基、叔辛基为主, 带有四个碳和八个碳的反应性特异型酚醛树脂。如对叔丁基酚醛树脂 (101 及 1044)、对叔辛基酚醛树脂 (202 及 1045) 及其以溴进行活化改性的溴甲基对叔丁基酚醛树脂、溴甲基对叔辛基酚醛树脂 (201 及 1055)。另外, 还有以氯活化的含聚氯丁二烯的对叔丁基酚醛树脂, 2,6-二羟甲基-4-氯代苯酚树脂等, 也为 IIR 不需添加活性剂的交联剂。此外, 含硫的烷基酚醛树脂可与硫磺并用以改进 IIR 与 NR、SBR 等二

烯类橡胶的共硫化性,提高其硫化效率。

### 3.1.5 胺类化合物

胺类化合物为 ACM、FKM 专用的硫化剂。主要有烷撑胺类(三乙撑四胺、四乙撑五胺、三羟甲基甲胺);苯胺类 [二氯联苯胺、甲撑双邻氯苯胺、二亚硝基苯胺、甲基二亚硝基苯胺、N-(2-甲基-2-硝基丙基)-4-亚硝基苯胺];丙二胺和己二胺类 [N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺(氟橡胶硫化剂 3号)、N,N'-双呋喃甲撑己二胺、N,N'-双亚水杨基-1,2-丙二胺];胺的甲酸盐类(己二胺氨基甲酸盐,即氟橡胶硫化剂 1号)、乙二胺氨基甲酸盐(氟橡胶硫化剂 2号)、具体结构成分不详的脂环胺盐(氟橡胶硫化剂 4号)。

目前最常用的为氟橡胶3号和4号硫化剂,用量 1.5~2.5 份,对脂肪族胺可增至 6份。另外,马来酰亚胺如 N,N'-间苯撑双马来酰亚

胺(PDM)、4,4'-二硫化双(N-苯基马来酰亚胺)也可作为 NR 等不饱和橡胶的高温硫化剂使用,无硫化返原现象,亦为饱和聚合物交联的改性剂。各种硫酮为 CR 的有效硫化剂。二异氰酸酯为 U 的交联剂。

### 3.1.6 金属氧化物

CR、CSM、CM、CI-IIR 等含卤素橡胶和含羧基的橡胶需用金属氧化物为其硫化剂。无机硫化活性剂的 ZnO、MgO 为最好之优选,以活性氧化锌和轻质氧化镁为最佳。同类产品还有氧化铝类,例如 PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Pb(OH)<sub>2</sub>·2PbCO<sub>3</sub>等。氯化亚锡也是橡胶的一种硫化剂。金属氧化物硫化剂用量为 ZnO (5份)+MgO 类(3~4份)或 PbO 类(2~3份)组合。

(未完待续)

[责任编辑:朱胤]

收稿日期:2013-04-10



## 信息传真

### Marketing Information

### 韩城黑猫导电炭黑投放市场试用

为了满足市场需求,韩城黑猫公司集中力量研发和成功生产出新产品——HM3810 导电炭黑,并交送客户试用。HM3810 炭黑是一种高吸油值、低吸碘值的品种,主要应用于电缆的内外屏蔽料中,要求其水洗筛余物和灰分含量要相当低。为达到研制条件,研发团队首先对韩城 5号线

软质炉头进行改造,同时将急冷水改用软化水。试制过程中,每小时做一次水洗筛余物,严密监测产品数据,确保调试产品的品质。经过长达 2 个月的精心试制,试制出 290 多 t 合格品,样品已发往客户试用。

(扬子江)

### 东海天津工厂 6万 t 扩建项目 9月投产

东海炭素公司天津工厂的 6万 t 软质炭黑项目,预计在今年 9 月正式投产。待项目投产之后,该公司的炭黑总产能将达 51 万 t。

该公司日本国内 3 家工厂的合计产能为 22 万 t,

泰国工厂产能 18 万 t,而中国天津工厂目前的产能是 5 万 t,待今年 9 月完成扩建后,天津工厂产能为 11 万 t。此外,日本的石卷工厂受到地震的严重破坏,现已完全恢复生产。

(扬子江)