

## 橡胶配方硫化体系的优化设计（三）

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)10-0001-04

### 3.2 硫化促进剂

对硫磺体系的硫化剂，为了减少硫磺用量、降低硫化温度，缩短硫化时间和提高硫化物理性能，必须添加硫化促进剂和促进剂（活性剂），对其进行活化改性。迄今为止，根据硫化速度，平坦程度，橡胶硫化促进剂，已发展到从慢速、中速、快速、快速迟效、超速和超超速硫化的方法类型计一百多种化合物。在化学结构上分为醛氨类（H），醛胺类（808），胍类（D），硫脲类（EU、EUR、TMU），噻唑类（M、DM），次磺酰胺类（CBS、BBS）、秋兰姆类（TMTD、TETD、TBTD、TOTD、TRA），二硫代氨基甲酸酯类（PZ、EZ、BZ）和黄原酸盐类等9大类。它们的种类及硫化速度详见图2。代表性硫化促进剂的化学名称、简称、促进能力和使用量详见表10。

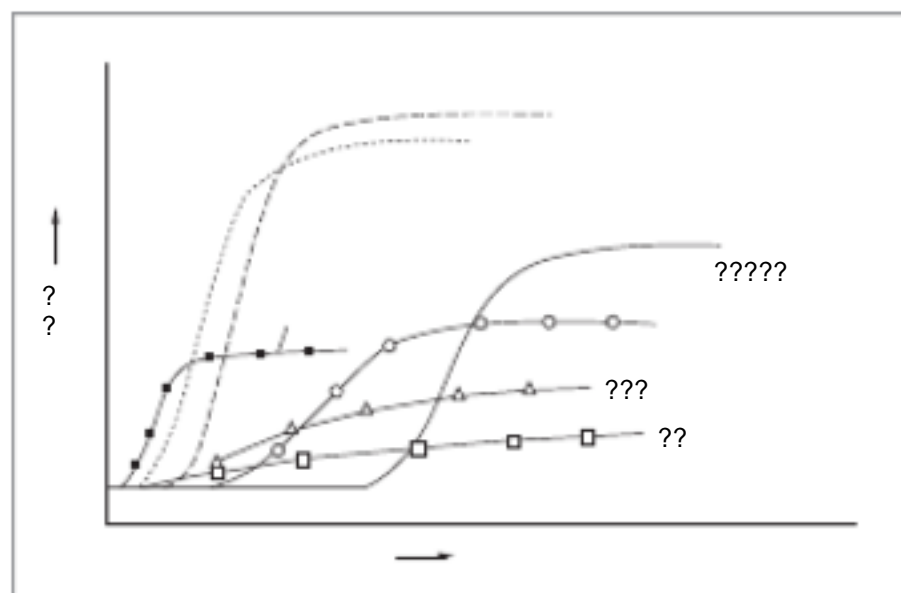


图2 硫化促进剂种类及硫化速度

#### 3.2.1 次磺酰胺类

次磺酰胺类系噻唑类促进剂M与各类胺的反应物，属迟效性的快速促进剂类型，为现今使用量最多的品种之一，常用的已超10余种之上，用量占到促进剂的一半左右。它的硫化速度快且又平坦，所得交联橡胶性能优越，适用于NR、BR、SBR、NBR到EPDM等高不饱和到低不饱和的橡胶，广泛用于轮胎和各种工业制品。次磺酰胺类促进剂虽早在1930年代中期即已开发应用，但几十年来经久不衰。由于硫化性能比较理想，至今仍被视为促进剂中的佼佼者。在NR的硫磺硫化配合剂中，显示硫化性能的硫化转矩曲线见图3。

半个多世纪以来，次磺酰胺类促进剂已发展到20余个品种，从最早的N,N'-二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺（AZ）和由N-环乙基、N,N-二环乙基取代的CZ和DZ，发展到二甲基的ARZ、N,N-二异丙基的DIBS、N-六亚甲基的HMBS，以及吗啡啉基硫代的NOBS、二甲基吗啡啉基硫代的26、吗啡啉基二硫代的MDB、双吗啡啉基的OTOS。

近年出现的还有为解除次磺酰胺类DIBS、NOBS、26、MDB、OTOS等受致癌困扰而取代的叔丁基物TBBS（NS）、叔辛基物TOBS（BSO）和N-叔丁基-2-双苯并噻唑次磺酰胺（TBSI）、N-环己基-2-双苯并噻唑次

表10 最常用的代表性硫化促进剂

分类	化学名称	简称	结构式	促进能力	使用量 /phr
胍类	二苯胍	D、DPG	$\text{HN}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	中等	0.2~1.0
秋兰姆类	二硫化四甲基秋兰姆	TT、TMTD	$\left( \text{H}_3\text{C} \right)_2\text{N} - \overset{\text{S}}{\overset{\text{  }}{\text{C}}} - \text{S}_2$	超促进剂	0.2~2.0
	一硫化四甲基秋兰姆	TS、TMTM	$\left( \text{H}_3\text{C} \right)_2\text{N} - \overset{\text{S}}{\overset{\text{  }}{\text{C}}} - \text{S}$	超促进剂	0.2~2.0
二硫代氨基甲酸盐类	二甲基二硫代氨基甲酸锌	BZ、ZnPDC	$\left( \text{H}_3\text{C} \right)_2\text{N} - \overset{\text{S}}{\overset{\text{  }}{\text{C}}} - \text{S}_2\text{Zn}$	超促进剂	0.2~1.5
噻唑类	硫醇基苯并噻唑	M、MBT	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{matrix} \text{  } \\ \text{S} \end{matrix} - \text{SH}$	强促进剂	0.5~3.0
	二硫化二苯并噻唑	DM、MBTS	$\left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{matrix} \text{  } \\ \text{S} \end{matrix} - \text{S}_2 \right)_2$	强促进剂	0.5~3.0
次磺酰胺类	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	CZ、CBS	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{matrix} \text{  } \\ \text{S} \end{matrix} - \text{S} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_{11}$	迟效性促进剂	0.5~3.0
	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	NS、BBS	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} \begin{matrix} \text{  } \\ \text{S} \end{matrix} - \text{S} - \text{NH} - \text{C}_4\text{H}_9$	迟效性促进剂	0.5~3.0

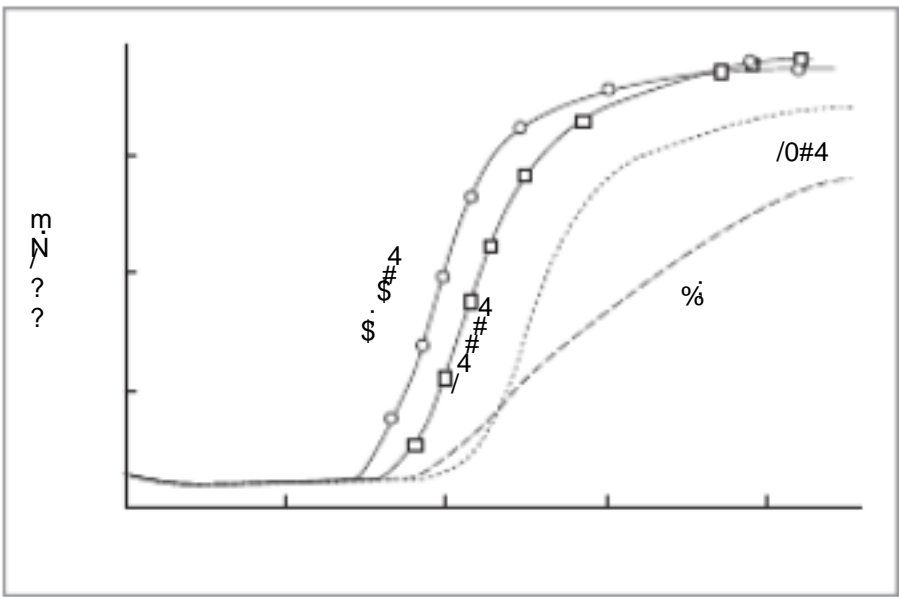


图3 次磺酰胺类促进剂的硫化性能

磺酰胺（CHSI）以及 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺（TBIS）。这类产品作为绿色促进剂，现已成为当今发展的又一核心。

3.2.2 噻唑类和秋兰姆类

快速型和超速型的噻唑类和秋兰姆类硫促进剂系分别由苯胺、硫磺与二硫化碳和仲胺与二硫化碳反应的一系列生成物，随品种不同而硫化转矩出现很大变化，多有焦烧问题。因此，除与中速、慢速促进剂并用之外，多用在低不饱和、硫化速度慢的 IIR、EPDM 等方面。常以高量并用方式配合使用，配量可达 TMTD（1.5份）+M（1.0份）。对于低硫配方甚至达到 TMTD（3.0份）+DM（0.5份）。它们的多硫化合物多为硫磺给予体，热分解中放出硫磺，成为有效硫硫化方式的重要硫化剂。噻唑类和秋兰姆类促进剂的硫

化性能（硫化转矩曲线）详见图 4和图 5。

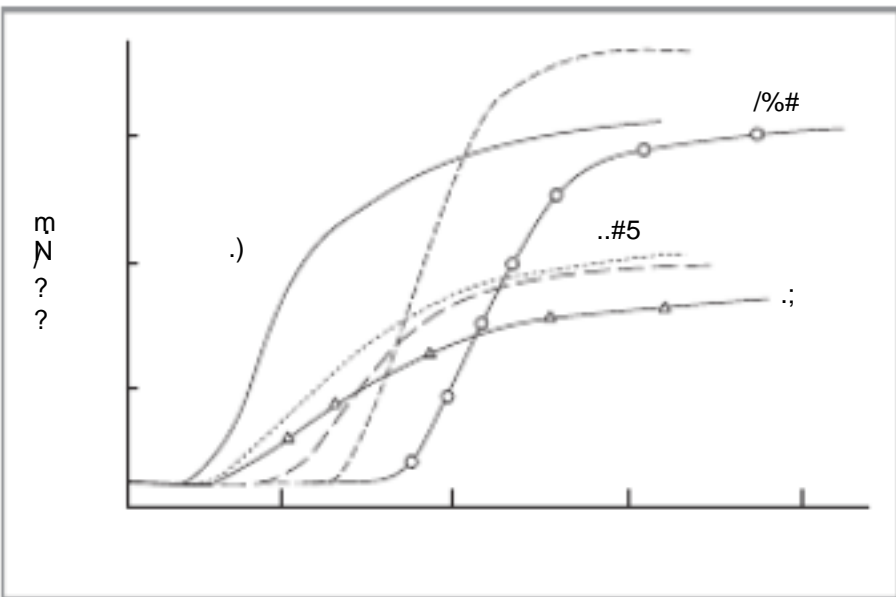


图4 噻唑类硫化性能

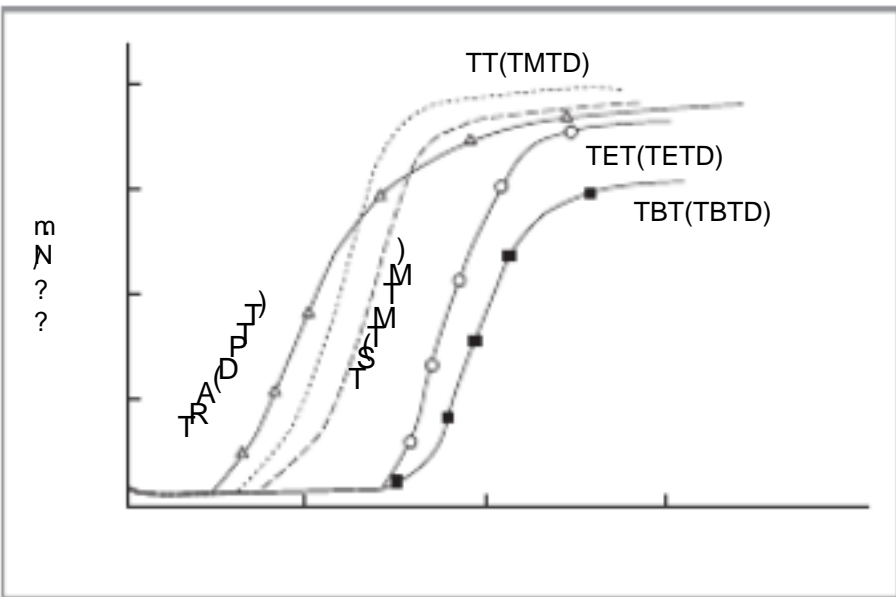


图5 秋兰姆类硫化性能

3.2.3 二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类

超速型二硫代氨基甲酸盐类乃系由仲胺与二硫化碳反应而得的二硫代氨基甲酸的金属盐或胺盐，超超速型黄原酸盐为醇与二硫化碳的反应生成物，它们的焦烧性比秋兰姆

类还要大。通常, PZ、EZ、BZ、DBZ 多作为第二促进剂同其他类促进剂( M、DM、TMTD、TETD )并用。PX还有 ZEX、ZBX、ZIP 更易分解,需密封保存,只用于自然硫化和低温硫化的橡胶制品。两类促进剂的硫化性能可见图 6和图 7。

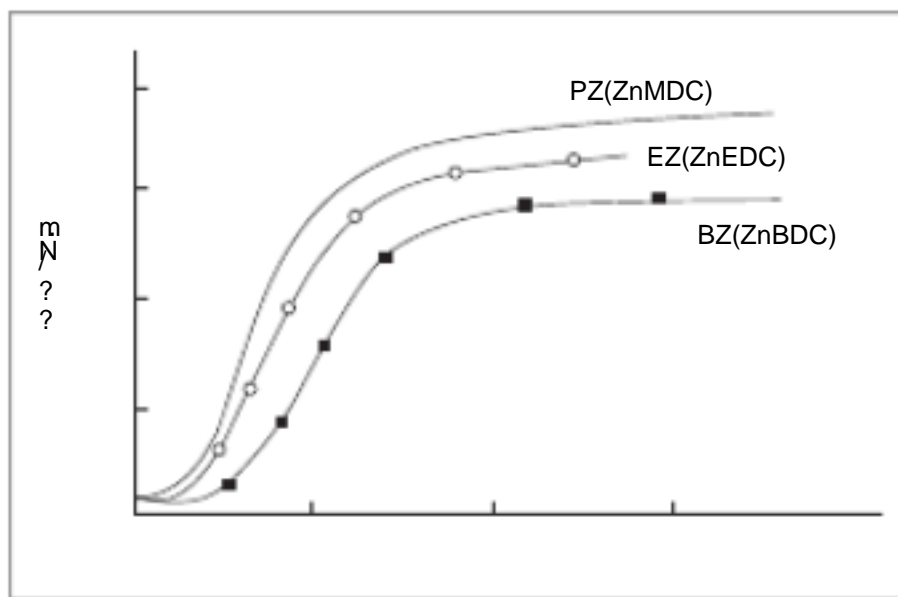


图6 二硫代氨基甲酸盐类的硫化性能

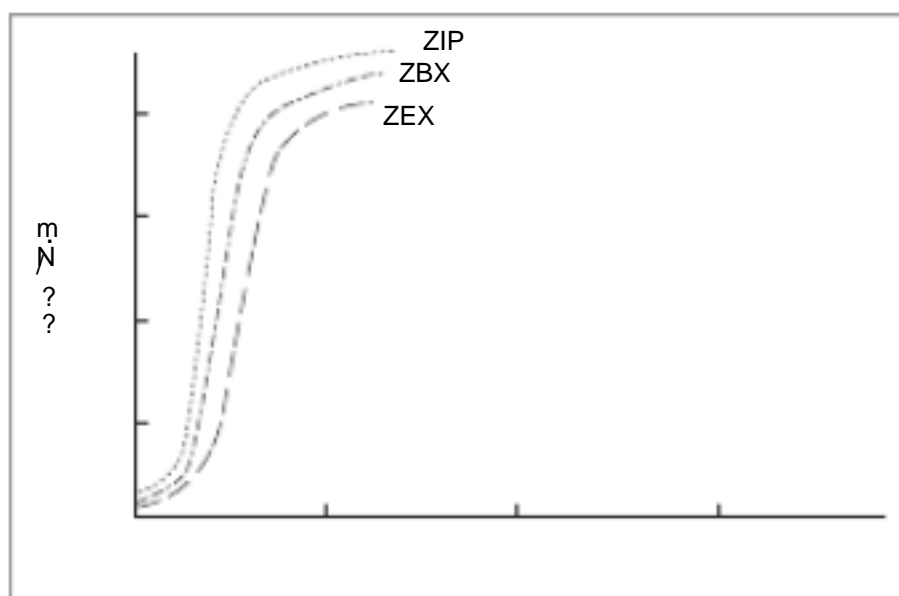


图7 黄原酸盐类的硫化性能

### 3.2.4 醛氨、醛胺、胍和硫脲类

这类化合物为低速和中速促进剂,在普通橡胶配合中几乎已无人使用,仅用在特殊场合。

以促进剂 H 为代表的甲醛与氨的反应生成物,作为噻唑类的二次促进剂并用,可提高橡胶的硫化性能。由醛与胺反应的缩合物历史上虽有 10 余种之多,但现今只剩下正丁醛与苯胺制取的缩合物 808 一类产品,仅用于硬质橡胶及其他超速配合的二次促进剂。过去,一度大量使用的胍类促进剂 D (DPG)、DOTG、TPG 等因速度只有中等,产品易老化,除在食品和彩色制品中仍有使用和作为工业制品的二次促进剂之外,现已少人问津。然而,类似的最早期出现的二苯硫脲(CA)一类低速型的硫脲促进剂,如今却成为 CR 必不可少的强力促进剂。常用的有 EU

(22)、EUR、TMU 等烷基和芳基硫脲。

### 3.3 硫化活性剂

硫化活性剂是促进硫化促进剂发生反应作用的物质,故又称为促进助剂或硫化促进活性剂。现今,皆以金属氧化物与脂肪酸组合起来使用。最典型的代表物为 ZnO (3.0~5.0 份) + 硬脂酸 (1.0~2.0 份),如系活性氧化锌,用量可减到 3 份。其他如钙、镁、铅的氧化物也可用,但在不同的橡胶和硫化体系中效果各不相同。

脂肪酸除硬脂酸以外,其他饱和与不饱和的脂肪酸、脂肪酸的锌、铅盐、各种甘醇、乙醇胺类也呈活性作用,但效果不一。硬脂酸为多功能性配合剂,除在硫化时能与氧化锌结合生成硬脂酸锌可同促进剂形成离子型化合物,有加快促进剂硫化进程的活化作用外,还是橡胶的软化剂加工助剂,可使表面光泽柔软,有柔韧性。同时,又是混炼工艺的药品分散剂、减少生热的润滑剂、胶料焦烧的预防和处理剂、硫化中的抗返原剂等处于十分重要的地位。

## 4 橡胶配方(硫化体系)设计

硫化剂、硫化促进剂及其活性剂在橡胶配方设计中居于非常重要的位置,对橡胶的加工性和最终橡胶的性能有着很大影响。其硫化体系的设计因橡胶的种类、要求性能和使用用途而异,十分复杂、多样。可以说,制订出一个好的配方硫化体系设计方案,即等于配方设计成功了一半。因此,如何最经济有效地优选使用硫化剂、硫化促进剂和活性剂,寻找它们的最佳组合方案,已成为橡胶配方设计中的重要一环。

### 4.1 硫化剂的选择标准

依据橡胶种类结构,可供选择的硫化剂和交联方式(详见表 11)。

由表 11 可知,橡胶一般都有几种硫化交联方式。优选哪一种应从最终橡胶制品的物理性能,特别是要考虑其耐久性、耐热性、耐天候



表 11 不同种类橡胶适宜使用的硫化剂和交联方式

项目	NR	BR	SBR	NBR	EPDM	EPM	IIR	CR	CSM	CM	ECO	ACM	Q	FKM
硫磺						×			×	×	×	×	×	×
过氧化物							×							
醌肟						×			×	×	×	×	×	×
树脂						×			×	×	×	×	×	×
胺	×	×	×	×	×	×	×						×	
金属氧化物	×	×	×	×	×	×	×			×	×	×	×	×
硫代三嗪	×	×	×	×	×	×	×						×	×
多元醇	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

老化性、粘着性、污染性以及卫生和环保等多个方面的条件来决定。表 12为通用橡胶常用的交联方式以及适用的橡胶制品示例。

表 12 二烯类橡胶的交联方式及其橡胶制品示例

胶种	交联方式	橡胶制品例
NR、IR、BR、SBR	硫磺	轮胎、胶带、胶管、减震橡胶、密封橡胶、胶鞋
NBR	硫磺	燃油胶管、密封件、胶辊、鞋底
	过氧化物	密封件
EPDM	硫磺	密封条、蒸气胶管、胶辊、胶布、上下水道密封件
	过氧化物	汽车散热胶管、电线电缆、电器用品
IIR	硫磺	轮胎内衬层、医用橡胶栓
	醌肟	化学衬里、密封件、电线电缆
	树脂	硫化胶囊
CR	硫磺	胶带、胶布、胶管
	金属氧化物	胶带、胶管、胶粘剂、电线电缆

4.1.1 硫磺交联

为橡胶中应用最为广泛的硫化方式。通常，轮胎、减震橡胶、胶带一类要求机械性、耐疲劳性等的橡胶制品都用硫磺交联。交联的形态有多硫键、双硫键和单硫键等几种形式。对要求耐热性的制品，为提高双硫和单硫键交联的比率，应采用低硫磺配合。但此时，机械性、耐疲劳性能较之多硫交联为主体的橡胶要有所下降。三种形态交联的比率，往往是随硫磺的配合用量多少而变化的。一般来讲，低硫磺配合的双硫和单硫交联形成的比率高，因而其耐热性也随之提高。

此外，也可以不用硫磺。以硫化促进剂 TMTD、TETD、DPTT 等取代硫磺而单独交联

时，可得到以单硫键交联为主体的耐热性非常好的硫化橡胶。以 NR 和 SBR 为例，耐热温度可由原来的 110~120 提升至 130~150，甚至更高。不过在实际使用中，多是考虑耐热性与机械性的综合平衡，而适当添加少量不同配比的硫磺，称之为半有效硫的硫化配合体系。各种二烯类橡胶的硫磺和有效及半有效硫硫化体系的典型配方详见表 13和表 14。

表 13 二烯类橡胶硫磺硫化体系配方（典型例）

项目	NR	SBR	NBR	IIR	EPDM
橡胶	100	100	100	100	100
S	2.5	2.0	1.5	2.0	1.5
M	-	-	0.5	0.5	1.5
DM	0.5	1	1.0	0.5	1.5
TBBS	0.6	1	-	-	-
TMTD	-	-	0.2	1	0.5
ZnO	5	5	5	3	5
硬脂酸	2	2	1	2	1

表 14 二烯类橡胶有效和半有效硫化体系配方（典型例）

项目	NR	SBR	NBR	IIR	EPDM
橡胶	100	100	100	100	100
S	-	0.5	0.5	0.5	-
TMTD	2	2	2	2.5	3
DTDM	1	1	-	1	2
MDB	-	0.5	1	-	-
ZDC	-	-	-	1	-
R	1	-	1	-	-
ZnO	3	3	3	3	3
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

（未完待续）

[责任编辑：朱 胤]

收稿日期：2013-04-10