

高等学校教材

橡胶材料及模塑工艺

(修订本)

李郁忠 编

西北工业大学出版社

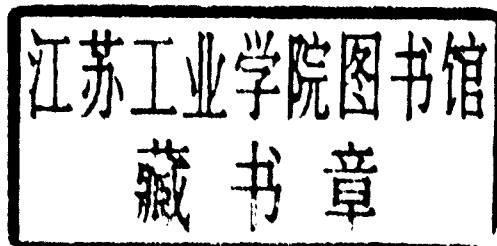
0.3

高等学校教材

橡胶材料及模塑工艺

(1988年修订本)

李郁忠 编



西北工业大学出版社

内 容 提 要

本书是根据北京航空航天大学104教研室与西北工业大学405教研室制订的《橡胶材料及模塑工艺》统编教材大纲编写的,共分五章。本书介绍了橡胶的配合剂及其作用原理,在配合剂的类型上则侧重于橡胶模塑成型用胶料所使用的品种,阐述了工业上常用的一些通用橡胶和特种橡胶。对这些橡胶品种的生胶生产方法、胶料的配合以及橡胶的性能均进行了一定的论述。本书还讲述了橡胶的配方设计、橡胶塑炼和胶料混炼过程的原理与方法,密封、绝缘等制品常用的模塑成型工艺即模压成型与注射成型工艺。

本书可供高等工业院校高分子材料、复合材料专业的学生使用,并可供橡胶制品工业工程技术人员以及高分子材料科学领域的有关工作者参考。

高等学校教材

橡胶材料及模塑工艺

(修订本)

编 者 李郁忠

责任编辑 雷 鹏

责任校对 樊 力

*

西北工业大学出版社出版

(西安市友谊西路127号)

陕西省新华书店发行

空军导弹学院印刷厂印装

ISBN 7-5612-0126-5/TQ·1 (课)

*

开本787×1092毫米 1/16 13.375印张 313千字

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数1—3500册 定价:2.70元

前 言

橡胶所具有的弹性及其它特殊性质，使它成为一种极为必需的材料而广泛地应用于国民经济的各个部门。

虽然人类开始应用橡胶的历史，可以追溯到很早以前，然而人们真正掌握橡胶材料却是近代的事情，直到19世纪的20~40年代相继发现橡胶的塑炼及硫化之后，橡胶才真正开始被应用于工业方面。从本世纪20年代开始使用有机促进剂于橡胶的硫化以及把大量的炭黑用于橡胶胶料的配合以来，才使橡胶的硫化过程和橡胶制品的性能大为改善，使之能适应于当时汽车工业的发展，从而使橡胶的需用量迅速增长。人类最先使用的橡胶是天然橡胶。某些天然生长的植物具有乳管系统，乳管中含有液状的橡胶乳汁，达种乳汁常称为胶乳，经人工采集和适当加工后即成为橡胶，因为这种橡胶是由天然生长的胶乳制成的，故称为天然橡胶。含有胶乳的植物品种较多，例如有三叶橡胶树，青胶蒲公英、山橡胶草等，其中以三叶橡胶树最为重要，现代橡胶工业使用的天然橡胶基本上是由栽培的三叶橡胶树采集而得。在1900年以前，人类仅利用野生橡胶植物，主要是南美野生的三叶橡胶树（或称巴西橡胶树）。从本世纪初开始斯里兰卡、印尼、马来西亚一带种植的天然橡胶（或称栽培橡胶）出现于世界市场以来，其产量与日俱增，现今这种种植的三叶橡胶已成为天然橡胶最主要的来源，各种野生橡胶所占的比例已经很微。

直到20世纪初，世界上还只有天然橡胶。社会的生产实践促进了对天然橡胶的研究工作，人们经过研究确定了天然橡胶是由化学结构为 C_5H_8 （异戊二烯）的单元所组成的高分子化合物，以后人们就试图用人工方法来合成类似这种结构的合成橡胶。虽然在组成、结构和性能方面都与天然橡胶非常近似的合成橡胶，即所谓“合成天然橡胶”是在1954年才制得的。但是，在此之前人们已经用人工的方法合成了不少品种的橡胶类似物即习惯上所谓的“合成橡胶”。橡胶的合成，不仅补充了天然橡胶产量的不足，而且还使我们获得了无穷无尽的多样性能的橡胶材料，从而满足了对橡胶材料的各种特殊性能的要求。最早出现的合成橡胶是1910年德国 I.G 公司开始进行生产的甲基橡胶（以2,3-二甲基丁二烯为原料），后来终因质量低劣在第一次世界大战后即终止生产。但因生产天然橡胶受到很多限制，为了满足国民经济建设和发展军事工业的迫切需要，故有关合成橡胶的研究工作和生产技术，更为人们所重视，使之获得了迅速的发展。1929年开始了聚硫系合成橡胶的工业生产，在30年代又实现了丁钠橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶的工业生产，为合成橡胶的广泛应用奠定了基础。在40年代和50年代，直至60年代的初期，相继出现的主要合成橡胶品种有聚异丁橡胶、丁基橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、合成天然橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、顺丁橡胶和乙丙橡胶等，为现代工业和尖端技术的发展提供了特殊性能和优良性能的橡胶材料。70年代以来高分子材料已开始进入分子设计时期，作为重要高分子材料之一的橡胶材料也是如此，开始进入橡胶分子设计时期。所谓分子设计其基本概念即使材料适其所用，在首先了解构成材料的分子化学结构和物性之间相互关系的基础上，再根据要求合成出具有所需物性的特定化学结构的物质。现今橡胶分子设计的进展虽然还不够显著，但却有其无限美好的前景。

现今无论是合成橡胶或天然橡胶的研究工作都更加深入广泛,生产技术日臻完善。胶料的配合和加工技术、应用技术以及对橡胶性能的研究等方面也都取得了许多新的成就并正在迅速地向前发展。关于橡胶与橡胶并用,橡胶与塑料并用的技术,关于作为增塑剂、增韧剂、粘接剂、灌注密封材料等使用的各类液体橡胶的发展以及热塑性橡胶的发展等,也都是引人注目的。

众所周知,当高聚物处于玻璃化温度以上的温度时,均能呈现高弹性能,故就一般原则而言,几乎所有高聚物材料都可以成为橡胶状。然而在实际使用上它们并不均为橡胶材料。橡胶仅为弹性体的一种,其玻璃化温度甚低,一般玻璃化温度均低于 -20°C ,同时并具有较高的流动温度。橡胶在硫化前为线型链状分子构成的高聚物,本质上是无定形的,可通过化学方法如加入硫化剂,或物理方法如高能辐射的方法使之发生交联反应,通常亦称为硫化,即能形成疏松的三维网络结构,能够进行原子间的和链段规模的运动,而不能进行大分子规模的运动。故橡胶材料在室温和更低的温度下能具有显著的高弹性并能在相当宽广的温度范围内保持其高弹性。热塑性橡胶则不需要进行硫化,它是一种橡胶型链段和塑料型链段的遥嵌段共聚物,大分子的两端为塑料型嵌段,中间区域均为橡胶型嵌段。橡胶型嵌段部分为母体,决定着材料的高弹性能、良好的低温性能、耐磨性能和耐屈挠性能,大分子链端部的塑料型嵌段能够互相缔合形成坚硬微胞,从而使分子链之间形成网状结构,即能起物理交联作用,具有补强效果。这种自补强效果致使热塑性橡胶自身在常温下具有很高的机械强度。当温度升高到塑料型嵌段的玻璃化温度以上时,网状结构就被破坏。这种网状结构也可由于溶解于某些有机溶剂而消失。而当温度下降或溶剂挥发时,则网状结构又能重新建立。这种可逆性是决定热塑性橡胶具有热塑特性的根本原因。

工业上用于制造橡胶制品的橡胶材料(简称为胶料),通常都是多组份的,其主要成份是生胶即天然橡胶和合成橡胶,除生胶以外的其它组份称之为橡胶的配合剂,如硫化剂、促进剂、防老剂、填料及软化剂等。为了使生胶与配合剂混合均匀,应事先准备好具有一定塑性的生胶,再将其与配合剂一起进行混炼制成均匀的胶料,这种胶料即称为混炼胶,胶料经硫化后称为硫化胶或橡皮。橡胶的模压成型或注射成型为生产某些模型制品的成型方法,即使混炼后的胶料在受热受压下呈现塑性流动充满模腔,在模具中持续受热受压经一定时间后即硫化成为制品。

在航空工业中,橡胶材料主要用于飞机轮胎、油箱以及密封系统、减震系统和绝缘系统等的相关制品。其中密封系统、减震系统和绝缘系统的制品大多是采用模型成型的方法即模压成型或注射成型的方法而制得的。

本书所要介绍的基本内容为橡胶材料的一些主要品种,橡胶配合剂的性质和作用,橡胶的配方设计,以及模压与注射成型的基本原理及工艺等。

本书是根据北京航空航天大学104教研室,西北工业大学405教研室制订的《橡胶材料及模型工艺》统编教材大纲编写的。本书原于1980年由国防工业出版社出版,内部发行。为了供给高等工业院校非橡胶专业,如高分子材料专业、复合材料专业学员使用,现将内容增删后修订出版,公开发行人。

本书由西北大学朱兴才同志、西安交通大学王有道同志审阅并提出不少宝贵意见,谨致谢意。

由于编者水平所限,加之时间仓促,书中不妥和错误之处在所难免,切望读者批评指正。

编 者 1988年1月

目 录

前 言	1
第一章 橡胶的配合剂	1
第一节 橡胶的硫化剂和硫化助剂	1
一、硫化剂	1
二、促进剂	5
三、活性剂(促进助剂)	15
第二节 填料	16
一、炭黑	16
二、白炭黑	22
第三节 防老剂	23
一、橡胶的氧化	23
二、橡胶的防老剂及其作用	28
第四节 软化剂	32
第二章 橡胶材料的主要品种	35
第一节 天然橡胶(NR)	35
一、天然橡胶的来源及性质	35
二、天然橡胶胶料的配合	38
三、天然橡胶应用配方及性能举例	40
第二节 丁苯橡胶(SBR)	41
一、丁苯橡胶的种类	41
二、丁苯橡胶的性质	44
三、丁苯橡胶胶料的配合	45
四、丁苯橡胶应用配方及性能举例	47
第三节 丁腈橡胶(NBR)	47
一、丁腈橡胶的生产方法	48
二、丁腈橡胶胶料的配合	49
三、丁腈橡胶的性能	52
四、丁腈橡胶应用配方及性能举例	53
第四节 氯丁橡胶(CR)	54
一、氯丁橡胶的生产方法	55
二、氯丁橡胶胶料的配合	56
三、氯丁橡胶的性质及配方举例	59
第五节 氟橡胶(FPM)	62

一、23型氟橡胶与26型氟橡胶的品种	62
二、氟橡胶胶料的配合	63
三、氟橡胶的性质及配方举例	70
第六节 硅橡胶(Q)	72
一、硅橡胶的品种	72
二、硅橡胶胶料的配合	77
三、硅橡胶的性质及配方举例	82
第七节 乙丙橡胶(EPM、EPDM)	85
一、乙丙橡胶的生产方法和品种	85
二、乙丙橡胶胶料的配合	87
三、乙丙橡胶的性质及配方举例	90
第八节 氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)	91
一、氯磺化聚乙烯橡胶的生产方法和品种	92
二、氯磺化聚乙烯橡胶胶料的配合	94
三、氯磺化聚乙烯橡胶的性质和配方举例	97
第九节 聚氨酯甲酸酯橡胶(U)	99
一、聚氨酯橡胶的制造过程	99
二、聚氨酯橡胶的类型	101
三、聚氨酯橡胶的配合	103
四、聚氨酯橡胶的性能和配方举例	103
第十节 丙烯酸酯橡胶(ACM、ANM)	106
一、丙烯酸酯橡胶的制造方法	107
二、丙烯酸酯橡胶的配合	108
三、丙烯酸酯橡胶的性能及配方举例	109
第十一节 聚硫橡胶(T)	111
一、聚硫橡胶的生产方法及品种	111
二、聚硫橡胶的配合	113
三、聚硫橡胶的性能和配方举例	117

第三章 橡胶的配方设计 122

第一节 橡胶配方设计的意义和方法	122
一、橡胶配方设计的目的及意义	122
二、橡胶配方设计的要求与方法	123
三、橡胶配方的表示方法	124
第二节 特种性能橡胶的配方设计要点	125
一、耐热橡胶	125
二、耐寒橡胶	126
三、耐油橡胶	128
四、耐酸、碱橡胶	129

五、耐臭氧橡胶·····	130
六、耐辐射橡胶与防射线橡胶·····	131
七、绝缘橡胶与导电橡胶·····	132
八、耐真空橡胶·····	133
九、耐燃橡胶·····	135
十、磁性橡胶·····	136
第四章 生胶的塑炼和胶料的混炼·····	137
第一节 生胶的塑炼·····	137
一、塑炼目的和可塑度的测定方法·····	137
二、塑炼方法和塑炼机理·····	138
第二节 胶料的混炼·····	145
一、混炼的作用与混炼胶的特性·····	145
二、混炼的方法和过程·····	146
三、混炼胶的质量检查·····	151
第五章 橡胶模型制品的成型工艺·····	153
第一节 橡胶的模压成型·····	153
一、橡胶模压制品在硫化前的准备工作·····	154
二、橡胶模压制品的硫化·····	162
第二节 橡胶的注射成型·····	180
一、橡胶的注射成型方法和基本原理·····	181
二、橡胶注射成型的工艺条件·····	184
第三节 橡胶模型制品的修边·····	198
第四节 橡胶模型制品的质量控制·····	200
第五节 模具的保养和清洗·····	203
参考资料·····	205

第一章 橡胶的配合剂

第一节 橡胶的硫化剂和硫化助剂

如前言中所述,用于制造橡胶制品的橡胶材料称为胶料,在通常情况下胶料都是多组份的。其主要成份是生胶即天然橡胶和合成橡胶,除生胶以外的其它组份统称为橡胶的配合剂。配合剂种类繁多,作用复杂,一种配合剂可在不同的橡胶中起着不同的作用,也可以在同一橡胶中起着多方面的作用,一般均按其作用归纳为几大类,每一大类中又常包含着若干小的类型、包含着多种物质,每一大类常按其作用称之为某种体系或系统。如硫化体系其主要作用是使生胶的线型分子链发生交联反应,从而使橡胶的性能获得改善,补强填充体系其主要作用是当这类配合剂分散于橡胶中即能显著提高橡胶制品的物理机械性能或能使制品的成本降低,防护体系其主要作用是阻缓橡胶的老化过程,延长其使用寿命,操作体系其主要作用是改善橡胶的加工工艺性能、缩短加工时间以及便于操作和便于质量控制等。有关各个体系的作用和典型品种在以下的各节内容中将会一一述及。在本节中着重将硫化剂和硫化助剂介绍如下。

一、硫化剂

未经硫化的橡胶称为生胶,生胶为线型高分子物,具有随着温度的增高其永久变形显著增大,机械强度较小,耐磨耗、抗撕裂等性能较低,对溶剂的作用不够稳定以及弹力不足等缺点。生胶经硫化之后,其线型链状分子因发生一定程度的交联,形成比较稀疏的三维网络结构。这种结构变化导致了橡胶性能的显著改变,例如定伸强度、抗张强度、弹性、永久变形、对溶剂的稳定性等一系列物理机械性能都会大大改善,成为具有宝贵使用价值的硫化胶。凡能与橡胶发生化学作用使橡胶线型分子发生交联反应的物质称为硫化剂。

自19世纪30年代发现橡胶和硫磺共热后就会变成坚实而富有弹性的物质,不复变粘而且对热稳定这一现象以来,就开始采用了“硫化”这个术语。随着各种类型合成橡胶的不断出现,其中一些品种与硫磺不发生反应,其交联反应的机理当然亦不同于硫磺硫化,但这种交联过程仍称之为硫化,由此当知硫磺硫化仅是许多“交联”过程中的一个特例。现今硫化剂的种类很多,除硫磺外,还有硒、碲、过氧化物、氯化硫磺、醌肟以及脲烷硫化体系、马来酰亚胺衍生物等,其作用原理及反应历程亦有区别,在本节中我们仅就最常用的一些硫化剂介绍如下。

硫磺及含硫化合物:

硫磺是工业上用量最大的硫化剂,但硫磺只适用于硫化不饱和橡胶如天然胶、丁苯胶和丁腈胶等。硫磺为黄色固体物质,有结晶形和无定形两类,硫具有同质多晶现象,结晶形硫主要为 α -硫或称斜方硫与 β -硫或称单斜硫。 α -硫属正交结晶系,晶体的三个轴皆

成直角相交但长短各不相同。 α -硫熔点为 112.8°C ， 20°C 时的密度为 2.07克/厘米^3 ，在 95.6°C 以下稳定。 β -硫属单斜晶系，三轴长短不同，一轴与其余斜交的两轴成直角相交。 β -硫熔点 119.3°C ， 20°C 时的密度为 1.96克/厘米^3 ，在 95.6°C 以上稳定。 α -硫和 β -硫的分子都是由八个硫原子组成的 S_8 环。在橡胶工业中使用的硫磺有硫磺粉、不溶性硫、胶体硫、沉淀硫磺、升华硫磺和脱酸硫磺等。

硫磺粉是广泛使用的硫化剂，系由硫铁矿煅烧、熔融、冷却、结晶而制成的硫磺块，再经粉碎、筛选而得。熔点为 $114\sim 118^{\circ}\text{C}$ ，比重为 $1.96\sim 2.07$ ，纯度99%以上，PH值 ≥ 4.4 ，能全部通过100目筛。硫磺粉在胶料中的溶解度随胶种而异。室温下较易溶于天然胶、丁苯胶，较难溶于丁腈胶及有规立构聚丁二烯橡胶。对大多数胶料而言，有非常大的正溶解度系数，即随温度升高硫磺的溶解度增大。某些促进剂，如促进剂M，会增加喷硫现象。为了防止未硫化胶的喷硫，硫磺宜在低温下混入。所谓喷硫现象是指当硫磺量超过了在橡胶中的溶解度时，硫磺便开始结晶并逐渐移栖到橡胶的表面结晶析出的现象。喷硫的胶料粘合与融接困难。

不溶性硫是将硫磺粉加热至 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的熔融状态，倾于冷水中急冷则生成透明的无定形弹性硫磺。 α -硫和 β -硫能溶解在二硫化碳中而本品大部分(约65~95%)不溶解于二硫化碳，故称为不溶性硫。采用不溶性硫磺能避免胶料喷硫，也不易产生早期硫化，并能保持较好的粘性。不溶性硫性质不稳定，易转变成可溶性硫，为了防止转化可加入少量氯、溴、碘、一氯化硫或萘烃。

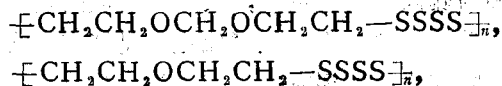
沉淀硫磺是将碱金属或土金属的多硫化物用稀酸分解，或将硫代硫酸钠用强酸分解，或将硫化氢与二氧化硫反应均能生成沉淀硫磺。这种硫磺的粒子细，在胶料中分散性高，适用于制造高级橡胶制品。

胶体硫是将普通硫磺在胶体磨中研磨或将胶体硫磺溶液沉淀而得。主要用于胶乳制品。

升华硫磺是将硫磺块用曲颈蒸馏器干蒸，升华的硫磺在冷却器壁上凝结成黄色结晶粒，即为升华硫磺，其纯度较高。但由于含有硫磺蒸气氧化生成的亚硫酸，故会延迟硫化。将升华硫磺用水或碱水洗去所含之酸而得的精制品即为脱酸硫磺。

含硫化合物：

含硫化合物如二硫化四甲基秋兰姆、四硫化四甲基秋兰姆、四硫化双五甲撑秋兰姆以及二硫化吗啡啉等，可以用作天然橡胶、合成橡胶的促进剂和硫化剂。用作硫化剂时，其作用原理一般说来是在硫化温度下分解出活性硫使橡胶硫化，其具体情况在促进剂中还要述及，此处不再赘述。但需要指出的是，含有多硫链节的液态聚合物，例如：



可以用作天然橡胶和合成橡胶的硫化剂。采用这种硫化剂可以避免硫磺的移栖或喷出现象。这种硫化剂与天然或合成橡胶都很容易混合，硫化时或在制品的贮存及使用过程中对铜均无腐蚀作用。用这类硫化剂时，制品在抗张强度、伸长率、耐热和耐老化性能等方面都有所提高。

过氧化物：

过氧化物可以分成无机、有机和硅有机过氧化物三类。无机过氧化物如钡、钙、镁和

锌的过氧化物,它们只是偶尔用于硅橡胶的硫化,而且只能与硅有机过氧化物并用。硅有机过氧化物,鉴于它们的半衰期非常短,贮存稳定性差以及价格昂贵,故工业上并未采用。最有价值的是有机过氧化物,有机过氧化物既能用于硫化不饱和橡胶也能用于硫化某些饱和橡胶,特别是对硅橡胶、二元乙丙橡胶、23型氟橡胶等,现今则更是主要的硫化剂。

在过氧基团上带有伯碳原子或仲碳原子的过氧化物是不稳定的,而且很难制备。用于橡胶相当稳定的有机过氧化物可以分成两种基本类型:

(1) 带有羧酸基团的过氧化物。包括脂肪族过氧化物,如过氧化二乙酰;芳香族过氧化物,如过氧化二苯甲酰和过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)。

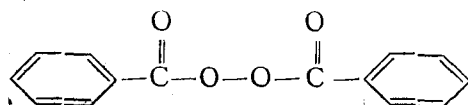
这类过氧化物的特性是:对酸类的敏感性低,分解温度低,有炭黑存在时不产生硫化作用。

(2) 无羧酸基团的过氧化物。包括脂肪族过氧化物,如二叔丁基过氧化物;芳香族过氧化物,如过氧化二异丙苯。

这类过氧化物的特性是:对酸类敏感,脂肪族取代物比芳香族取代物好一些,分解温度较高,对氧的敏感性比含羧酸基团的过氧化物更低。

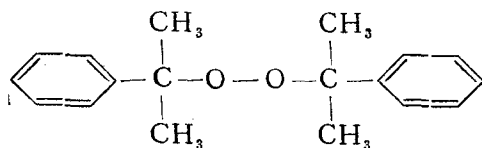
一些混合结构过氧化物,例如叔丁基苯甲酰基过氧化物,叔丁基异丙苯基过氧化物,一些多过氧基过氧化物,例如2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷,2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷-3等的性能,一般可根据上述两种基本类型的过氧化物之性能进行一定的推断。现将一些常用的过氧化物具体介绍如下:

过氧化二苯甲酰(BP)



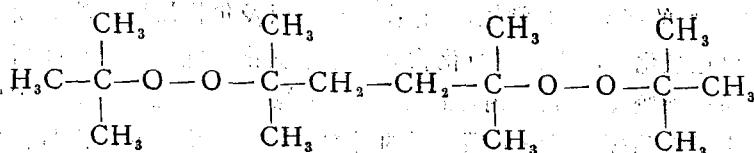
过氧化二苯甲酰为无色结晶至白色粒状固体。熔点为 103.5°C ,溶于苯、三氯甲烷、乙醚。稍溶于水及乙醇。半衰期为10小时的分解温度为 72°C ,半衰期为1分钟的分解温度为 133°C ,所谓半衰期即过氧化物的浓度减少到原来浓度的一半所经过的时间,一般用它来表示过氧化物的分解速度。使用过氧化二苯甲酰的胶料在炼胶和其它操作中温度应不高于 45°C ,否则会引起焦烧(在预先加工时产生混炼胶的早期硫化使之失去热塑性流动的性能即为焦烧现象)。过氧化二苯甲酰的分解温度低,因而所需硫化温度也比较低,为了保证在模压成型时胶料有足够的流动性,硫化温度应不高于 130°C 。

过氧化二异丙苯(二枯基过氧化物)(DCP)



过氧化二异丙苯为无色、无臭透明菱形结晶。不溶于水,溶于乙醇、丙酮、四氯化碳、苯。半衰期为10小时的分解温度为 117°C ,半衰期为1分钟的分解温度为 171°C 。由于过氧化二异丙苯的分解温度比较高,不到 135°C 不会引起胶料的硫化,最高硫化温度可达 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 。本品硫化后分解产物不易挥发并具有强烈的气味。对于硅橡胶需后硫化,原因之一即为了消除其味。硫化丁腈橡胶时用量为 $1.25\sim 1.75$ 份,可赋予硫化胶良好的耐老化性能、耐寒性能,亦不喷霜,且不会沾污金属。

2.5—双(叔丁基过氧)—2.5—二甲基己烷(DBPMH)

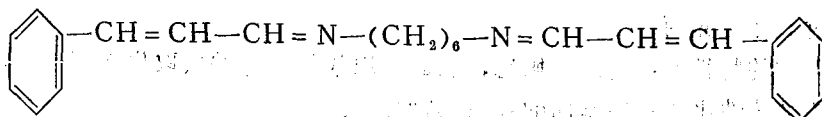


2.5—双(叔丁基过氧)—2.5—二甲基己烷为淡黄色液体，比重0.865，熔点8°C。半衰期为10小时的分解温度为118°C，半衰期为1分钟的分解温度为179°C。本品是乙烯基硅橡胶有效的高温硫化剂。

胺类硫化剂：

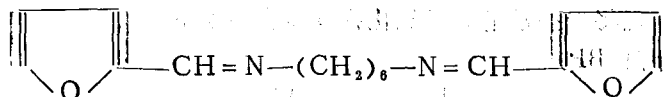
多元胺可作为26型氟橡胶和丙烯酸酯橡胶等的硫化剂，以下为一些常用的品种。

N,N'—双肉桂叉—1.6—己二胺



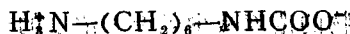
N,N'—双肉桂叉—1.6—己二胺作为氟橡胶的硫化剂时简称为3*硫化剂，褐色粉状物质，有毒。比重1.09，熔点82~88°C。

N,N'—双呋喃甲叉—1.6—己二胺



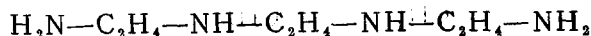
N,N'—双呋喃甲叉—1.6—己二胺，简称糠胺硫化剂，为白色或米黄色粉末。稍有氨味，比重1.23，熔点44~46°C。溶于苯、醇、酮、酸、不溶于水。有吸潮性，在光和空气的作用下变黑。作为氟橡胶的硫化剂时，操作安全，硫化快。

己二胺氨基甲酸盐



己二胺氨基甲酸盐为白色粉末状物质，有毒，微具氨味，比重1.14，熔点132~155°C。溶于水，不溶于非极性溶剂。在硫化氟橡胶时常简称为1*硫化剂。本品硫化的氟橡胶其物理性能，特别是抗压变形及耐老化性能良好。但工艺性较差，易焦烧，难分散，胶料流动性差。本品亦能硫化丙烯酸酯橡胶。

三乙撑四胺



三乙撑四胺为淡黄色粘稠液体，具胺味，有毒，15°C时的比重为0.982，熔点12°C，沸点266~267°C，易溶于水、乙醇。在氟橡胶中单用易焦烧，与对苯二胺并用时安全。本品是丙烯酸酯橡胶有效的硫化剂。

金属氧化物：

金属氧化物主要用于氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶及聚硫橡胶等的硫化。常用的金属氧化物有氧化锌、氧化镁、一氧化铅、四氧化三铅及二氧化锰等。在橡胶的硫化中金属氧化物又常作为硫磺硫化的活性剂使用。

氧化锌(ZnO)

氧化锌为白色粉末，无味，无毒。橡胶工业用的氧化锌有间接法氧化锌、直接法氧化

锌及活性氧化锌。间接法氧化锌系金属锌在高温下熔融蒸发出的锌蒸气经过氧化而得到的。粒径 $0.1\sim 0.27$ 微米，所含氧化锌 $\geq 99.0\%$ ；金属锌 $\leq 0.008\%$ ；氧化铅 $\leq 0.15\%$ ；锰 $\leq 0.0003\%$ ；氧化铜 $\leq 0.0005\%$ ；灼烧减量 $\leq 0.4\%$ ，并能全部通过100目筛。直接法氧化锌系锌精矿砂经还原、焙烧、氧化而制得的产品。与间接法氧化锌相比较其粒径较大，重金属含量较大且活性较差。活性氧化锌系由碳酸锌经 $400\sim 420^{\circ}\text{C}$ 焙烧而得，其特点是粒径小、比表面大、活性高、分散性优良、能加速硫化。

氧化锌可作为氯丁橡胶的硫化剂，但不宜单用，单用时机械性能差，易焦烧，宜与氧化镁并用。在氯磺化聚乙烯中因其能催化生成氯化氢，故应避免使用。氧化锌也可作为聚硫橡胶的硫化剂，天然橡胶、合成橡胶及胶乳的活性剂等使用。

由于铅、铁、铜能使橡胶制品变色，镉能阻止氧化锌对某些促进剂的活化作用，铜、镉等能损害橡胶制品的耐老化性能，故橡胶工业用氧化锌应尽量降低上述杂质的含量。

氧化镁(MgO)

由煅烧碳酸镁制得的氧化镁称为轻质氧化镁，由煅烧碱式碳酸镁制得的称为重质氧化镁，在橡胶的配合中通常均使用轻质氧化镁。

轻质氧化镁为白色疏松粉末，比重 $3.20\sim 3.23$ ，不溶于水和乙醇而溶于酸。在空气中能逐渐吸收水份和二氧化碳而降低活性，故应严格密封。

氧化镁除可作为氯丁橡胶的硫化剂外，也可作氯丁橡胶的活性剂和无机促进剂。本品能改善胶料的焦烧性能，有助于混炼胶的存放。当氯丁胶中使用氧化锌时必须加入氧化镁，其用量按硬度的要求可以高达5份，若用量较氧化锌低时，即有焦烧危险。本品能提高氯丁胶硫化胶的抗张强度、定伸强度和硬度，但耐水性较差。氧化镁也可作天然橡胶、丁苯橡胶等的硫化活性剂和无机促进剂。

一氧化铅(黄丹)(PbO)

一氧化铅为黄色粉末，无味，有毒。比重 $9.1\sim 9.7$ ，不溶于水，能溶于酸碱。本品可作为氯丁橡胶和氯磺化聚乙烯橡胶的硫化剂，但易产生早期硫化，加入硬脂酸和松焦油能减少胶料的焦烧倾向，并能提高氯丁硫化胶的耐酸及耐水性能。在氯磺化聚乙烯橡胶中加入本品时，硫化胶抗张强度比加入氧化镁者要高，耐水性能亦佳。与氧化镁并用，可赋予硫化胶优良的耐热性能。

四氧化三铅(红丹)(Pb_3O_4)

四氧化三铅为橙红色粉末，无味，有毒。比重 $8.3\sim 9.2$ 。可作为氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶的硫化剂，亦可用于天然橡胶、丁腈橡胶和丁苯橡胶作硫化活性剂。本品还可作为红色无机着色剂。

其它的硫化剂还有醌类硫化剂、异氰酸酯类硫化剂等，在以后有关胶料配合的内容中再进行介绍。

二、促进剂

一种物质加入胶料后，能缩短硫化时间和降低硫化温度者统称为硫化促进剂。最早使用的促进剂为无机化合物，如氧化锌、氧化镁、氧化钙等，但其效率较低，硫化胶性能欠佳，直到本世纪20年代在橡胶硫化中引入了有机促进剂之后，才获得了优良的效果。在硫化中使用有机促进剂，这是继发现硫化作用后橡胶工业中最重要的进步之一。使用有机促进剂

能有效的提高硫化速度、降低硫化温度、缩短硫化时间、减少硫化剂用量，从而不仅提高了生产率，同时还改善了硫化胶的物理机械性能。由于减少硫磺用量能得到平坦的硫化曲线，这意味着相应于最优性能的硫化时间较长，过硫的危险性减小，使大型制品能均匀硫化，故对改善厚制品的物理机械性能特别有利。现今无机促进剂除在个别情况下仍少量使用外，均已被有机促进剂所代替，无机促进剂现多用为有机促进剂的活性剂。

为了使用于模型制品的胶料有更好的工艺性能以及使制品具有更优良的物理机械性能，对于促进剂的选择应有如下的一些基本要求：

(1) 应有较好的抗焦烧性能。促进剂对胶料的焦烧时间（即胶料热硫化开始以前延续的时间）起着决定性影响，所以选择的促进剂应使胶料有适当长的焦烧时间，以使胶料在存放或混炼、注射过程中不致发生早期硫化，并保证胶料在硫化初期所应有的流动性。当然，过长的焦烧时间会导致总硫化时间的增加，不利于提高生产率，故亦无必要。促进剂的抗焦烧性能直接与其硫化临界温度有关，所谓硫化临界温度就是促进剂开始表现出极大促进作用时的温度，使用硫化临界温度低的促进剂，其抗焦烧性能必然较差，致使胶料在存放或混炼、注射等操作中不够安全。遗憾的是多数促进剂尚未测定这一温度。还应当指出的是多种促进剂并用时，有些促进剂的活性将受到抑制，而有些促进剂将受到活化，即使是在其临界温度以下也会出现较大的活性，这是必须予以注意的。

(2) 应具有宽广的硫化平坦线。促进剂应使胶料在最宜硫化期间有宽广的硫化平坦线，即在这段时间内硫化胶的最佳性能基本保持不变。很明显，硫化平坦线愈宽就愈能保证制品各部分硫化均匀。当加入某一促进剂后所得到的硫化平坦线愈宽，则这种促进剂的应用价值就愈大。

(3) 在胶料中的分散性良好。在胶料中分散性能不好的促进剂，不仅使混炼时间延长，且还往往因混炼不均匀而使制品硫化不均，故应选择分散良好的促进剂。对一些难于分散的促进剂，可作成母炼胶使用，以增进其分散性能。

(4) 促进硫化的效果显著。促进剂的重要作用之一即为有效的提高硫化速度、缩短硫化时间。为使良好的抗焦烧性能与有效的提高硫化速度统一起来，促进剂所具有的性质应该是在达到较高的硫化温度之前其活性甚低，以保证胶料能具有相当长的流动时间，但在达到硫化温度范围之后，应显示出极大的活性，使硫化以特别快的速度进行。即硫化曲线应接近于在相当长的流动时间之后很快地完成硫化的理想曲线。

(5) 应能保证硫化胶具有优良的物理机械性能。促进剂能影响硫化胶的硫化度，且在硫化期间还参与橡胶空间网状结构的形成，故对其物理机械性能和老化性能的优劣有直接的影响。在选择促进剂时应考虑到有关的特性。

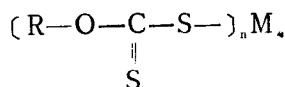
(6) 应是无毒或低毒的。目前使用的促进剂大多数是无毒或低毒的。但有些促进剂有臭味，少数促进剂是有毒的。在选择促进剂时，应尽可能选择无毒的，在使用有毒的促进剂时，在操作过程中应加以防护。

(7) 污染性及着色性应不损害对制品的要求。有些促进剂由于本身带有不同的颜色而使橡胶制品着色，有些受化学作用或在日光曝晒后使制品变色，这些促进剂都不能用于白色或艳色制品。此外，有些促进剂也能通过接触迁移而污染其它物质，在选择促进剂时必须根据对制品的使用要求进行考虑。

有机促进剂由于促进硫化的作用强，硫化特性好，硫化胶的物理机械性能优良等原因

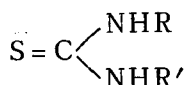
而得到了迅速发展，其品种也日益增多，最常用者亦有数十种之多。有机促进剂有多种分类方法，如按化学结构、按促进效力大小以及按与硫化氢反应所呈现的酸碱性进行分类。

按促进效力大小，即按硫化速度分类。以往橡胶工业以用天然橡胶为主，那时曾根据促进剂对天然橡胶的不同硫化活性，将其分为超促进剂、半超促进剂、中速促进剂和慢速促进剂数类。虽然这种分类方法目前还经常遇到，但是由于大量使用合成橡胶，并且有些促进剂在天然胶中是超促进剂，而在某些合成胶中却是一种慢速促进剂，甚至是起迟延硫化的作用，故此种分类方法已显示出许多弊端。对于天然胶和多数通用合成胶（如丁苯胶、顺丁胶、异戊胶等）而言，一般属超促进剂者有二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐类和秋兰姆类促进剂；属半超促进剂者有噻唑类和一部分醛胺类促进剂；中速促进剂有硫脲类、胍类及一部分醛胺类促进剂；慢速促进剂有一部分醛胺类促进剂和胺类促进剂；次磺酰胺类属迟效性促进剂。按与硫化氢反应时所呈现的酸碱性可分为酸性促进剂、中性促进剂和碱性促进剂。属酸性者有二硫代氨基甲酸盐、黄原酸盐、秋兰姆及噻唑类促进剂；属碱性者有胍类、醛胺类和胺类促进剂；属中性者有次磺酰胺类与硫脲类促进剂。鉴于化学结构相似的促进剂对硫化工艺常有相似的效应，故在多数情况下，根据化学结构进行分类是比较合理的。根据这种分类方法可以分为：二硫代氨基甲酸盐类、秋兰姆类、噻唑类、次磺酰胺类、胍类、醛胺类、硫脲类、黄原酸盐类等。其中黄原酸盐类促进剂活性大，宜用于室温下硫化，由于焦烧倾向大，在工艺上较难控制，已渐淘汰。其通式为：



式中R为烷基，M_n为金属原子，n为金属原子的原子价。

硫脲类促进剂是氯丁橡胶的专用硫化促进剂，也适用于氯醇橡胶，总的说来应用较少。其通式为：

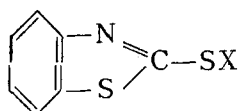


式中R、R'为烷基、芳基或杂环基。

现将除黄原酸盐类、硫脲类之外的一些常用促进剂介绍如下。

噻唑类促进剂：

噻唑类促进剂即为2-硫醇基苯并噻唑及其衍生物。为了把特别重要的次磺酰胺促进剂作为单独一类物质看待，故此处所谓的噻唑类促进剂乃专指2-硫醇基苯并噻唑及其除S-胺基取代物以外的化合物和衍生物而言。2-硫醇基苯并噻唑的S-胺基取代物称为次磺酰胺类促进剂将另行介绍。噻唑类促进剂的通式为：



式中X为氢原子、金属原子或除S-胺基取代物以外的有机基团等。

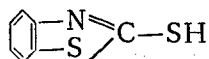
噻唑类促进剂由于硫化特性较好、硫化胶性能优良，价格较廉，制造方便，故应用十分广泛。与二硫代氨基甲酸盐和秋兰姆类促进剂相较，单用时胶料的操作安全性则以噻唑类的为高。在噻唑类的促进剂中，相较之下，2-硫醇基苯并噻唑和2-硫醇基苯并噻唑锌盐是其主要产品中硫化速度最快，操作安全性也较低的两种促进剂。而二硫化二苯并噻

唑则有较迟的硫化起步，操作安全性较高。如果采用 2-硫醇基苯并噻唑与二硫化二苯并噻唑并用，可以得到介乎两种纯品单用之间的流动时间，用第二种促进剂进行活化，结果同样如此，改变促进剂并用比例，便能改变硫化起步的速度和调节操作安全性。用噻唑类促进剂的胶料硫化平坦性非常宽，因而可以采用比较高的硫化温度以缩短硫化时间。在胶料的配方中如增加噻唑类促进剂用量，同时降低硫磺用量则能大大提高硫化胶的耐热性能。

噻唑类促进剂与秋兰姆类促进剂或碱性促进剂（如胍类）并用时，硫化起步比单用时快，当然胶料的操作安全性也相应地有所降低。噻唑类促进剂与秋兰姆一起使用时，硫化速度随秋兰姆用量的加大而增高，硫化平坦性也相应的变窄。在并用时秋兰姆的用量一般均占较小比例。噻唑类促进剂与碱性促进剂并用时具有协同效应，其促进作用比单用时两个促进速度之和还要高。与碱性促进剂并用，使硫化速度大大提高，硫化胶的机械性能也有所改善，而单独增加噻唑类促进剂是没有这种效果的。常用的碱性第二促进剂有胍类、六次甲基四胺及丁醛苯胺等，其中胍类和丁醛苯胺都有特别强的活化效应。

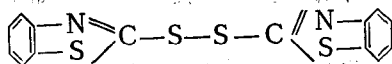
任何一种噻唑类促进剂除非用氧化锌活化，否则不能充分发挥作用，如果不用第二促进剂，也可用脂肪酸进一步活化，但却只能得到比较低的硫化度。所以除特殊情况例如制造低定伸强度制品之外，这类促进剂几乎总是与碱性促进剂、秋兰姆类促进剂等并用，这样能加快硫化起步和硫化速度，大大提高硫化度，得到的硫化胶具有很好的抗张强度、高定伸强度以及较高的硬度和弹性，并具有很好的动态性能。噻唑类促进剂的重要品种简介如下：

促进剂 M，又名促进剂 MBT，化学名称为 2-硫醇基苯并噻唑



促进剂 M 为淡黄色粉末，具微臭和特殊苦味，无毒，熔点 $170\sim 179^\circ\text{C}$ 。硫化临界温度为 125°C ，溶于苯、乙醇、丙酮、二硫化碳、三氯甲烷和稀碱中，不溶于稀酸、汽油和水。贮藏稳定。对天然胶和一般硫磺硫化合成胶具有快速促进作用，硫化平坦性很宽。本品并可作为天然橡胶的化学增塑剂（塑解剂），能增强天然胶的塑炼效果，缩短塑炼时间。促进剂 M 对防老剂 MB 的防老能力起抑制作用。本品也可作为氯丁胶的抗焦烧剂。

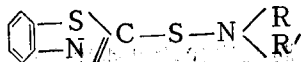
促进剂 DM，化学名称为二硫化二苯并噻唑



促进剂 DM 为淡黄色粉末，有苦味，无毒。熔点不低于 155°C ，硫化临界温度为 130°C ，温度在 140°C 以上活性增加，有显著的后效性，操作安全。溶于苯、甲苯、四氯化碳、氯仿等而不溶于乙醇、汽油、水和碱液。贮藏稳定。促进剂 DM 还可作为氯丁胶的抗焦烧剂。

次磺酰胺类促进剂：

次磺酰胺促进剂即 2-硫醇基苯并噻唑的 S-胺基取代物。其通式为：



式中 R、R' 为烷基、芳基、杂环基，R 与 R' 其中之一也可作为氢原子。

次磺酰胺类促进剂是典型的迟效性促进剂具有焦烧时间长、硫化活性大的优点，其硫化起步要比用二硫化二苯并噻唑及其并用体系更迟。次磺酰胺是 2-硫醇基苯并噻唑与碱性物质的反应产物，当其分子通过硫化加热而进行裂解时，形成 2-硫醇基苯并噻唑基和碱

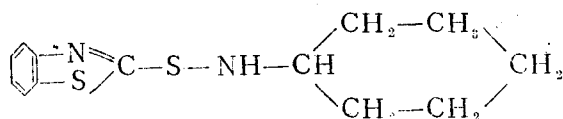
性物质，2—硫醇基苯并噻唑基被碱活化之后，硫化就进行得特别快。所以这类促进剂除有较长的流动时间外，它在工艺上的作用与用碱性物质活化的噻唑类促进剂很相似。因此，含次磺酰胺促进剂的模型制品，其硫化曲线接近于在相当长的流动时间之后很快地完成硫化的理想曲线。用硫磺给予体代替硫磺而与次磺酰胺一起使用，可以特别接近这种理想的条件。次磺酰胺受热时发生分解的速度取决于次磺酰胺分子中胺的性质，故具有不同S—胺基的次磺酰胺促进剂迟延硫化起步的效应亦有所差异。通过多种次磺酰胺促进剂的相互配合使用，就有可能根据需要调节硫化起步。使用次磺酰胺促进剂除具有硫化平坦性能较宽和硫化制品耐老化性能优良的显著特点外，并能赋予硫化胶优良的机械性能。

在胶料中当次磺酰胺促进剂用量增加时，抗焦烧性能降低不多，但硫化速度提高，硫化时间缩短。如果提高硫磺用量，可使硫化时间缩短，硫化度增高，但同时焦烧倾向增大。降低硫磺用量时，为了得到一定硬度的硫化胶，则需适当增加一些促进剂的用量。当硫磺用量很低时，就要大大增加促进剂用量，如果加入一些秋兰姆类促进剂，就能使促进剂保持较低的用量，这种低硫硫化胶有许多优点，如压缩变形、滞后性能和耐老化等性能均佳。当硫磺为正常用量时，用秋兰姆作为第二促进剂并用，则能大大提高硫化胶的定伸强度。

次磺酰胺与秋兰姆并用可以使次磺酰胺活化而加快硫化起步。碱性促进剂对次磺酰胺的活化作用不如对噻唑类促进剂的作用大，仅在较小程度上缩短一些流动时间并稍微加快硫化。

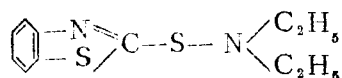
使用次磺酰胺促进剂时需要配用氧化锌才能使其充分发挥作用，氧化锌在不超过3%的范围内增加其用量，可以改善抗张强度、定伸强度和压缩变形。超过3%这些性能并没有什么显著变化，只是抗硫化返原性仍能提高。氧化铅、氧化镉或氧化铋可以取代氧化锌，而氧化钙或氧化镁的硫化度则比较低。脂肪酸（如硬脂酸）对次磺酰胺促进剂的作用远不如对噻唑类促进剂的作用大，只能稍稍提高硫化胶的定伸强度。脂肪酸对次磺酰胺的焦烧性能几乎没有影响，只有加入大量脂肪酸才能稍微加快硫化起步，但加入太多的脂肪酸会降低胶料成型时的粘性和硫化胶的抗疲劳性能。在含次磺酰胺促进剂的胶料中，使用脂肪酸总是因为其它原因，如为了改进填料的分散性能。加入防焦剂亚硝基二苯胺则能进一步增加次磺酰胺促进剂胶料的流动时间，而又不延长总硫化时间。次磺酰胺促进剂的重要品种简介如下：

促进剂CZ，化学名称N—环己基—2—苯并噻唑次磺酰胺



促进剂CZ为淡黄色粉末，稍有气味，无毒。比重1.31~1.34，熔点不低于94°C。溶于苯、甲苯、氯仿、二氯乙烷，丙酮等有机溶剂中，不溶于水，稀酸、稀碱和汽油。贮藏稳定。CZ是常用的迟效性促进剂之一，兼有抗焦烧性能优良和硫化时间短两大优点，在操作温度下无焦烧危险，而在133°C以上作用很强。

促进剂AZ，化学名称N、N—二乙基—2—苯并噻唑次磺酰胺



促进剂AZ为深褐色油状液体，稍具胺味，长时间与皮肤接触有刺激性。比重1.17~1.18，易溶于汽油、苯，氯乙烷、乙醇、丙酮等溶剂中，不溶于水。贮藏稳定性差，应防