

## 橡胶配方硫化体系的优化设计(一)

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)08-0001-08

### 1 概述

硫化体系配合剂在由硫化、防护、填充和操作四大体系组成的橡胶配方中,一直占据着极端重要的地位。它决定着橡胶最终的质量、物理性能和功能。因为只有通过硫化(交联),才能将橡胶从原来的线型结构转变为三维立体的网状形态,从而使橡胶性能获得质的改善与提高。在力学上,它可令橡胶强度一下几乎增强上万倍之大,使耐热性由室温一举升到130~300℃之高。因此,硫化体系类配合剂早已成为配制复合橡胶和制造轮胎、胶管、胶带、胶鞋以及工业橡胶制品工程中不可缺少的材料和工艺环节。

硫化体系配合剂主要由硫化剂、硫化促进剂和硫化活性剂三部分构成,合计约占橡胶量的10%左右。它以硫化剂(硫磺)为核心,在不同硫化促进剂及其促进助剂(活性剂)的参与下,形成多种多样的组合体系,以之满足不同橡胶制品的各种不同的性能要求。目前,针对高不饱和橡胶(NR、BR、SBR、NBR)、低不饱和橡胶(IIR、EPDM)和饱和橡胶(EPR、CSM、FKM、Q)分子中双键结构的多少和有无,现已形成至少5种主要的硫化(交联)反应体系。当

今,实际使用最多的为硫磺硫化体系。对于饱和橡胶因用硫磺无法硫化,故需改用过氧化物、胺类等化合物进行交联。

橡胶硫磺硫化体系自1839年固特异发现硫化法以来,已有170余年的悠久历史。经过无机促进剂时代(1845年),有机促进剂时代(1906年)和噻唑类M促进剂+硫化活性剂时代(1925年)、AZ、CZ迟效型促进剂时代(1937年)的发展变迁,以及1960年代有效硫(TMTD)硫化体系的出现,现已成为最成熟完善的橡胶配合技术加工方式。尤其是在半有效硫硫化体系基础上发展起来的所谓“低硫(磺)+高促(进剂)”的配方,更受青睐,为各类橡胶制品所喜闻乐见。此外,大量硫磺(30~45份)连同无机促进剂,还可配制成类似硬质塑料的硬质胶。同时,中量硫磺(10~15份)+有机促进剂,能够得到半硬质胶和高硬橡胶。

近些年来,随着环保安全卫生意识的不断深化和提高,硫磺硫化体系中的有机促进剂,由于大多有毒、污染,已成为监控对象。加之,最近半个多世纪以来缺乏更多的高效无毒产品问世,已经发展起来的100多种促进剂,现行大量使用的只剩下不过10~20种,而较为安全(可供优选)的仅为5~10种,已处于十



分危险的状态。可是迄今为止,不仅新兴的纳米级促进剂未见踪影,即便认为是高效多能、卫生安全的老促进剂也日益受限。橡胶硫化体系配合剂的绿色化已是当务之急,正呼之欲出。

## 2 橡胶及其硫化(交联)体系

### 2.1 橡胶结构种类

橡胶制品用的原料橡胶一般分为天然和合成两大类,系分子量从10万以上(SR)到100万(NR)的线型高分子聚合物。其特征是在室温和自然状态下呈弹性状的固态。分子的旋转运动十分活跃,多种长分子处于卷缩形态。一经拉伸,即可很容易地伸长;经过一定

时间后再放松,则大部分仍然停留在拉伸状态而不恢复(即塑性变形),因此,利用这种特性可以加工制成各种橡胶制品。然而,如若对其加热(140~180℃),经过一定时间(10~60 min)之后,则配合添加到橡胶内的硫磺即与橡胶分子发生交联反应,橡胶分子链一个一个联结起来形成一种三维空间的网状,由此变成硫化橡胶,亦称交联橡胶。

硫化了的橡胶,它的弹性系数非常低,拉伸强度为50~400 MPa,伸长率可达100%~800%,不仅大大低于PVC、PE、PP等软质塑料,更远小于尼龙-6、尼龙-66、聚酯类化学纤维和PS、ABS等硬质塑料。这种化学硫化,使橡胶在高分子材料中构成了其独特的性能,将原来的黏弹性体转变为无与伦

表1 代表性原料橡胶的化学结构和微观特征(通用和半通用部分)

分类	原料橡胶名称	简称	化学结构	微观特征
通用橡胶	天然橡胶	NR	$\text{CH}_3$   $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	顺式-1,4结构
	异戊橡胶	IR	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	
	聚丁二烯橡胶	BR	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	
	●1,2-聚丁二烯橡胶	1,2-BR	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$   $\text{CH}=\text{CH}_2$	有高顺式BR, 低顺式BR 间同-1,2结构
	●丁苯橡胶	SBR	$\text{CH}_2=\text{CH}-$   $\text{C}_6\text{H}_5$	
	●乳聚丁苯橡胶	ESBR	$\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\}$	任意形共聚物
半通用橡胶	●溶聚丁苯橡胶	SSBR	$\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\}$	
	集成橡胶	SIBR	$\{\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\}$	三元共聚物
	氯丁橡胶	CR	$\text{Cl}$   $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	高反式结构
	丁腈橡胶	NBR	$\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\}$	任意形共聚物
	●氢化丁腈橡胶	HNBR	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})-\}$	双键加氢饱和
	丁基橡胶	IIR	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\right]$	异戊二烯含量2%以下
	●氯化丁基橡胶	Cl-IIR	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\right]$	
	●溴化丁基橡胶	Br-IIR	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\right]$ Cl或Br	IIR的Cl或Br化物
	乙丙橡胶			
	●二元乙丙橡胶	EPM	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\}$	任意形共聚物
	●三元乙丙橡胶	EPDM	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\}$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	EN型第三单体
	乙酸醋酸-乙烯酯橡胶	EVM	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\}$ $\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}_3$	



表2 特种合成橡胶化学结构和微观特征

原料橡胶名称	简称	化学结构	微观特征
聚硫橡胶	T	$-R-S_x-$	缩聚物
聚氨酯橡胶	U	$-R-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-NH-R'-NH-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-$	R: 聚酯为AU 聚醚为EU
氯磺化聚乙烯	CSM	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right] \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{SO}_2\text{Cl}}{\text{CH}} \right] \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]$	Cl: 25%~43% S: 1.0%~1.4%
氯化聚乙烯橡胶	CM (CPE)	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right] \left[ \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right] \left[ \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]$	
环氧氯丙烷橡胶(氯醚橡胶)	CO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	单聚物
	ECO	$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O} \right] \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]$	任意形共聚物
丙烯酸酯橡胶	ACM	$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OR}}{\text{CH}} \right] \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}} \right]$	R: 乙基 丁基
	ANM	$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OR}}{\text{CH}} \right] \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]$	
硅橡胶	Q	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	缩聚物
●乙烯基硅橡胶	VMQ	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	缩聚物
●氟硅橡胶	FVMQ		
氟橡胶	F	$\left[ \text{CF}_2-\text{CH}_2 \right] \left[ \overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{CF}_2}{\text{CF}}} \right]$	共聚物
●氟26橡胶	FKM	$\left[ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right] \left[ \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2 \right]$	共聚物
●四丙氟橡胶	FPM	$\left[ \begin{array}{c} \text{OCH}_2-\text{CF}_3 \\   \\ \text{P}=\text{N} \\   \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{F}_9\text{H} \end{array} \right]$	
●氟化腈橡胶	FZ		

比的橡胶弹性体。现有代表性原料橡胶的种类及化学结构和微观形态,详见表1和表2。

目前,在橡胶制品生产过程中仍有近一半的原料是天然橡胶。合成橡胶的多样性则大大延伸了橡胶的使用范围,使天然橡胶的性能从各个方面得到了提升和改善,形成了丰富多彩的橡胶原料世界。在合成橡胶中,除有同天然橡胶化学结构基本相同的IR之外,还有类似并在个别性能上有所改进、提高的BR、SBR,气密性远高于NR的IIR,集通用合成橡胶之大成的SIBR和CR。

上世纪30年代开发的CR、T和NBR,使橡胶被赋予了耐油性能,前者还在诸多性能方面接近NR,耐老化性更是远超NR。40~50年代出现的U、CSM、ACM和ANM类等特种合成橡胶,又使原料橡胶锦上添花。50~60年

代问世的硅橡胶、氟橡胶,还有乙丙橡胶、乙酸醋酸乙烯酯类橡胶已分别将耐热性、耐油性、耐臭氧老化性和耐化学药品性等提高了1~2个数量级,成为特种高端橡胶。70~80年代发展起来的SSBR、HNBR、CM、CI-IIR等,现已成为橡胶原料的新宠。这些各种不同结构类型的高、低、不饱和橡胶和饱和橡胶,具有各不相同的特征,为达到实用目的而采取的加工配方也完全不同。

## 2.2 配方组成

通常,日常生产和生活中所使用的橡胶都是原料橡胶经过配合加工而成的橡胶复合物,又称为配合橡胶、混合橡胶、硫化(交联)橡胶。其中橡胶的含量最多不过为40%~70%左右,其余则为硫化(交联)所



必须的硫化剂、促进剂和活性剂,增加力学强度(拉伸强度、撕裂强度、定伸应力)和降低成本的填料(补强剂、填充剂),改善工艺加工操作性的软化剂、加工助剂、操作油,还有防止老化劣化、延长使用寿命的防老剂,以及赋予其他特性的专用配合剂等等(详见表3)。

表3 橡胶配方组成示例

材料类别性质	材料名称	配合量/质量份	功能体系
主料	橡胶	100	
副料	补强剂 炭黑	40	填充体系配合剂
	白炭黑	20	
	陶土	20	
助剂	填充剂 碳酸钙	20	操作体系配合剂
	软化剂 操作油	10	
	润滑剂 加工助剂	3	硫化体系配合剂
	硫化剂 硫磺	2.5	
	促进剂 CZ	1	
	活性剂 ZnO	5	
	硬脂酸	2	
	防老剂 4010 N/AW	3	防护体系配合剂
	石蜡	0.5	
合计		227.0	含胶量44%

配方中硫化体系配合剂的选择及组成对橡胶性能起着主导作用,从根本上决定了橡胶的使用质量。根据不同种类的橡胶和橡胶要求的不同性能,需使用各类不同的硫化剂,例如硫磺、含硫化合物、过氧化物、醌肟、树脂、金属氧化物和胺类化合物等。由此形成了硫磺硫化体系、过氧化物、醌肟和树脂以及金属氧化物硫化体系等类型。其中,硫磺硫化体系中又分为标准硫磺量、高硫磺量、中高硫磺量、有效硫、半有效硫和低硫高促的硫化加工方式(详见表4)。

对于特种橡胶以及非硫磺硫化体系的配方,其组成一般都十分简单,除橡胶外只有硫化剂、活性剂和填料而已。例如,Q的配方组成为交联剂(DCP2.5份)+填料(白炭黑15~25份),FKM为交联剂(硫化剂3号2~3份)+活性剂(MgO 15份)+填料(MT

表4 硫磺硫化体系的分类

标准硫磺量	高硫磺量	中高硫磺量	有效硫	半有效硫	低硫高促
NR 100	NR 100	NR 100	NR 100	NR 100	NR 50
S 2.5	S 45	S 15	TMTD 3	S 0.5	BR 50
DM 0.6	MgO(促) 10	MgO(促) 8	ZnO 3	TMTD 2.5	S 1.5
M 0.4		D(促) 1	硬脂酸 1	ZnO 3	CZ(促) 2
ZnO 5				硬脂酸 1	ZnO 3
硬脂酸2					硬脂酸 1
填料若干	填料若干	填料若干	填料若干	填料若干	填料若干
一般软橡胶	硬质胶	半硬质胶	耐热性橡胶	耐热耐压缩性橡胶	天然、合成软橡胶

炭黑20份),CSM为交联剂(MgO 4份)+活性剂(季戊四醇3份)+促进剂(TRA 2份)+填料(白炭黑、碳酸钙30~50份)。其他如ACM、T、CO等则同硫磺体系配合大同小异。

纵观橡胶配方的发展历史,从开始的简单到之后的复杂,近年又开始走向简单。由原来的几种配合剂发展到10余种乃至20种以上,现又回归到一般10种以下。硫化体系配合剂亦然。这是因为配合剂越多,相互干扰的因素也越发增多,对性能的影响也越难以分析判断,不易掌控。

### 2.3 硫化机理

“橡胶”是通过在配合橡胶中加有的硫化体系配合剂经过加热硫化,由原料橡胶的线状形态转变为硫化橡胶的三维网状结构而形成的。硫化剂在其中起着橡胶分子链间的交联作用,故硫化剂对非硫磺的体系又称为交联剂。硫化交联机理相当复杂,推测在橡胶分子中可形成多种形态(详见图1)。

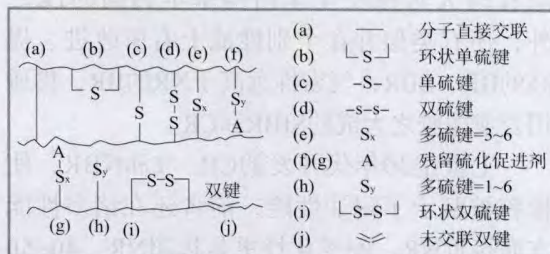


图1 橡胶分子交联形态示意

如上图所示,以硫磺硫化体系交联的二



烯类不饱和橡胶(如NR、BR、SBR),存在着至少10种交联结构。一般以(d)-S-S-双硫键为主,同时还有相当量的(e)-S<sub>x</sub>-和(h)-Sy、(f)Sy-A和(g)Sx-A,还有一定的(c)-S-单硫键以及(b)-S-和(a)-的直接交联。它们的生成比和生成量随硫磺的配合量以及硫化促进剂的种类数量,还有硫化条件(温度、时间和热介质)而变化。如系高和中高

硫磺量时,则主要为多硫键S<sub>x</sub>。有效和半有效硫配合时,基本上为单硫键-S-

对于非硫磺交联的过氧化物、金属氧化物,主要为聚合物分子之间的直接交联。对醌二肟硫化、酚醛树脂硫化和有机胺硫化的低不饱和橡胶(IIR)和饱和橡胶(FKM)分别形成醌肟键、树脂键和胺键等。这些交联物的特点是具有高度的耐热性、耐老化性,

表5 主要交联剂同橡胶的交联反应机理

交联剂	橡胶交联反应机理	交联形态	适用橡胶
硫磺	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \rightarrow \cdot \text{S} \cdot + 2 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{S}_x \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	NR、IR、BR、SBR、NBR、IIR、EPDM
秋兰姆	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R} \\   \quad   \\ \text{N} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{N} \\    \quad    \\ \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} + \cdot \text{S} \cdot + 2 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{S} \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	NR、IR、BR、SBR、NBR
过氧化物	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \downarrow$ $2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} - \text{O} \cdot \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + 2 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{S} \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Q、EPDM、NBR、SBR、NR
对醌二肟	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{N} - \text{OH} \\ \downarrow \\ \text{ON} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO} \end{array} + 2 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\    \\ \text{N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\    \\ \text{N} \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	IIR、NR、SBR
烷基酚醛树脂	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HOCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{R}' - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} + 2 \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} \sim \\   \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{R}' - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} \sim \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H}_2\text{C} \end{array}$	IIR、NBR、NR



但定伸应力以及拉伸强度一般普遍不高。主要交联剂对橡胶的交联反应机理详见表5。

#### 2.4 橡胶物理性能

目前,以硫磺硫化体系交联的通用和半通用橡胶已达8种之多,在使用量上占据95%以上的橡胶市场份额,广泛用于从轮胎、工业制品到胶鞋等各个领域。NR的综合物理性能

最为平衡协调,其力学特性可在极宽的范围内配合调整,硬度10~100度,拉伸强度3.0~35.0 MPa,伸长1 000%~100%,使用温度-75~120 ℃。IR、SBR、CR和SIBR作为NR的代替品,其性能也大多类似,有些个性指标有过之而无不及。

其他的BR、IIR、EPDM同NR相比,虽在力学强度上略逊一筹,只有2/3左右,但它

表6 通用和半通用橡胶的物理性能

项目	NR	IR	SBR	BR	IIR	CR	EPDM
使用温度范围/℃	-75~120	-75~120	-60~130	-90~130	-60~150	-50~130	-60~150
硬度	10~100	20~100	30~100	30~100	20~90	10~90	30~90
拉伸强度/MPa	3.0~35.0	5.0~30.3	2.5~30.0	2.5~20.0	5.0~20.0	5.0~30.0	5.0~20.0
伸长率/%	1 000~100	1 000~100	800~100	800~100	800~100	1 000~100	800~100
弹性	◎	◎	○	◎	△	◎	○
撕裂强度	◎	○	△	○	○	○	△
耐磨耗性	◎	◎	◎	◎	○	○-◎	○
耐屈挠龟裂性	◎	◎	○	△	◎	○	○
耐老化性	○	○	○	○	◎	◎	◎
耐光性	○	○	○	○	◎	◎	◎
耐臭氧性	×	×	×	×	◎	◎	◎
耐火性	×	×	×	×	×	○	×
电绝缘性	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{10} \sim 10^{15}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{16} \sim 10^{18}$	$10^{10} \sim 10^{12}$	$10^{12} \sim 10^{16}$
气体透过性	18.0	18.0	17.0	13~50	0.9~1.0	3.0	15.0
耐射线性	△~○	△~○	○	×	×	△~○	×

注 ◎为最好, ○为良好, △为较差, ×为不好

们各有突出的特点,在个性上远远超过NR。BR的耐磨性、回弹性和耐寒性好, IIR的气密性、耐老化(耐光、耐臭氧)性和耐化学药品性好, EPDM的耐臭氧老化性、抗极性溶液性和电绝缘性好。而且它们的使用温度可从-100~60 ℃的低温一直到100~150 ℃的高温。具体性能特征详见表6和表7。

非硫磺硫化体系在通用和半通用橡胶中主要用于CR(金属氧化物硫化)和IIR(醌肟、树脂硫化)、EPM(过氧化物硫化)以及NR、SBR的特种配合(过氧化物、树脂硫化)上。除因饱和与低不饱和橡胶不能用硫

磺硫化或硫化效率极为低下之外,多用以提高其耐热性、耐压缩性和耐老化性。例如CR中的硫调型品种,采用MgO(4份)+ZnO(5份)的组合几乎已成为唯一的硫化体系。而IIR正呈现硫磺、醌肟和树脂三种硫化体系并存发展、EPDM中的二元品(EPM)也只能用过氧化物进行硫化的状态。

特种橡胶由于几乎全系饱和型橡胶,分子内没有双键,硫磺不起作用,所以加工配合全部为非硫磺硫化的方式,只有NBR可用硫磺、过氧化物和树脂三种方式硫化。其他如CSM、ACM(ANM)、T、U、Q和FKM



表7 通用和半通用橡胶的纯胶及硫化胶特性

	项目	NR	IR	SBR	BR	IIR	CR	EPDM
纯胶	相对密度	0.92	0.92~0.93	0.92~0.97	0.91~0.94	0.91~0.93	1.15~1.25	0.86~0.97
	门尼黏度	45~150	55~90	30~70	35~55	45~80	45~120	40~100
耐油·溶剂性	汽油、轻油	×	×	×	×	×	○	×
	苯、甲苯	×	×	×	×	△~○	×	△
	三氯乙烯	×	×	×	×	×	×	×
	乙醇	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	二甲醚	×	×	×	×	△~○	×~△	○
	甲乙酮	△~○	△~○	△~○	△~○	◎	△~○	◎
	醋酸乙酯	×~△	×~△	×~△	×~△	◎	×	◎
	水	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	有机酸	×	×	×	×	△~○	×~△	×
	高浓度无机酸	△	△	△	△	◎	○	○
硫化胶	低浓度无机酸	○	○	○	○	◎	◎	◎
	高浓度碱	○	○	○	○	◎	◎	◎
	低浓度碱	○	○	○	○	◎	◎	◎
	特点	力学性能优越	同NR	耐老化性 耐磨耗性	耐磨耗性 弹性 耐寒性	气密性 耐老化性 耐化学性	耐老化性 耐化学性	耐臭氧性 耐化学性
	主要用途	轮胎胶管胶 带胶鞋各类 工业品	同NR	同NR	同NR	内胎轮胎内衬 医用瓶塞电线 电缆胶布	电线电缆密 封条胶粘剂 胶带胶布	电线电缆密 封条胶管胶 带工业品

表8 特种橡胶的物理性能

项目	NBR	CSM	T	U	ACM	Q	FKM
使用温度范围/℃	-50~130	-50~150	-30~80	-60~80	-30~180	-120~280	-50~300
硬度	20~100	50~90	30~90	60~100	40~90	30~90	50~90
拉伸强度/MPa	5.0~25.0	7.0~20.0	3.0~15.0	20.0~45.0	7.0~12.0	3.0~12.0	7.0~20.0
伸长率/%	600~100	500~100	700~100	800~300	600~100	500~50	500~100
弹性	○	○	△	◎	△	◎	△
撕裂强度	○	○	×~△	◎	△	×~△	○
耐磨耗性	◎	◎	×~△	◎	○	×~△	◎
耐屈挠龟裂性	○	○	×	◎	○	×~○	○
耐老化性	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
耐光性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐臭氧性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐火性	×~△	○	×	×~△	×~△	×~○	◎
电绝缘性	10 <sup>7</sup> ~10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>14</sup>	10 <sup>13</sup> ~10 <sup>15</sup>	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>12</sup>	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>10</sup>	10 <sup>11</sup> ~10 <sup>16</sup>	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>14</sup>
气体透过性	0.3~3.5	3.0	0.22	2.0	10.0	400	1.0
耐射线性	△~○	△~○	△~○	○	×~○	△~◎	△~○



(FPM)等,要选择金属氧化物、过氧化物、有机胺盐来硫化。不过,近年像ANM等


新的品种已大部分改进为硫磺硫化体系。特种橡胶的性能特点详见表8和表9。

表9 特种橡胶纯胶及硫化胶特性

项目		NBR	CSM	T	U	ACM	Q	FKM
纯胶	相对密度	0.96~1.02	1.11~1.18	1.34~1.41	1.00~1.30	1.09~1.10	0.15~0.98	1.80~1.82
	门尼黏度	30~130	30~115	25~50	25~60	45~60	液状	35~160
	汽油、轻油	◎	△	◎	◎	◎	x~△	◎
	苯、甲苯	x~△	x~△	◎	x~△	x	x~△	◎
	耐油	x	x~△	△~○	△~○	x	x~○	○
	溶剂性	◎	◎	◎	△	x	◎	◎
	二甲醚	x~△	x	x~△	x	x	x~△	x~△
硫化胶	甲乙酮	x	△~○	◎	x	x	○	x
	醋酸乙酯	x~△	x	△~○	△	x	△~◎	x
	水	◎	◎	○	△	△	○	◎
	耐水	x~△	△	x	x	x	○	x
	有机酸	○	◎	x	x	△	△	◎
	高浓度无机酸	○	◎	△	△	○	○	◎
	低浓度无机酸	○	◎	△	x	△	◎	x
特点	耐碱性	○	◎	△	x	○	◎	△
	高浓度碱	○	◎	△	x	○	◎	△
	低浓度碱	○	◎	△	x	○	◎	△
特点		耐油性 耐磨耗性	耐老化性 耐臭氧性 耐化学性	耐油性 耐臭氧性 电绝缘性	力学特性 耐老化性	耐油性 耐热性	耐热性 耐老化性 气透性	耐油性 耐臭氧性 耐热性
主要用途		工业耐油制品:油封、皮碗、胶管、印刷胶辊、纺织皮辊等	耐天候,耐腐蚀涂料、衬里胶布、耐腐蚀密封件、胶辊等	高耐油胶管、密封件、胶辊、密封胶、涂层等	工业胶辊、实心胎、胶带、高压密封皮碗等	汽车用各种密封件	O型环、衬垫、油封、胶辊、电绝缘制品、医疗用品等	耐热、耐油、耐化学密封件、胶管、衬里、薄膜等

(未完待续)

[责任编辑:朱 胤]



## 信息传真

### Marketing Information

#### 朗盛分享面向绿色未来的可持续发展解决方案

特殊化学品集团朗盛于7月16日在亚太经合组织中国CEO论坛上分享面向绿色未来的可持续发展解决方案。朗盛大中华区首席执行官钱明诚在谈到公司可持续发展长期战略时说道:“环保投入和

盈利之间并不冲突,企业必须坚持环保、健康和安全感念。一家公司如朗盛,对环保的承诺有利于可持续性盈利并提高竞争力。”论坛于7月13日和14日在北京举行。

(陈莎莎)