

促进剂种类对氯丁橡胶 / 顺丁橡胶 共混胶性能的影响

李亮¹, 李志程², 邓涛²

(1. 蓬莱市临阁橡塑制品有限公司, 山东 蓬莱 265608;
2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 本研究基于 ZnO/MgO-S 复合硫化体系, 系统考察了次磺酰胺类 (CZ)、噻唑类 (DM)、秋兰姆类 (TMTD、TMTM) 及叔胺类 (ACT-55) 五种促进剂对氯丁橡胶 / 顺丁橡胶 (CR/BR) 共混胶性能的影响。结果表明: TMTD、TMTM 可显著提升共混胶的硫化效率, 其体系下的硫化胶具有最高的硫化程度、拉伸强度 (达 18.8 MPa)、耐磨性及最佳的耐低温性能 (低温脆性温度为 -44 °C), 但热氧老化后拉伸强度保持率较差; CZ 体系的共混胶拉伸伸长率最高, DM 体系的共混胶热氧老化后拉伸强度的保持率最佳; 叔胺类 ACT-55 焦烧时间最短, 常温拉伸性能最差。

关键词: CR/BR; 促进剂种类; 共混改性; 硫化特性; 物理机械性能

引用论文: 李亮, 李志程, 邓涛. 促进剂种类对氯丁橡胶 / 顺丁橡胶共混胶性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(4):52-56.

中图分类号: TQ330.46

文章编号: 1009-797X(2026)04-0052-05

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.04.011

橡胶共混是制备新材料的有效手段, 但共混物的性能受到诸多因素的影响, 比如配合剂的种类及用量、共混工艺等均会对其加工和使用性能产生较大影响^[1-2]。氯丁橡胶 (CR) 优异的耐候性、阻燃性、自补强性, 及顺丁橡胶 (BR) 出色的弹性、耐低温性能, 使二者的共混胶在轮胎、胶管、输送带及密封制品等领域具有广阔的应用前景^[3-4]。然而, CR/BR 共混胶面临着一个技术难题——两相硫化体系不匹配。BR 可通过硫磺-促进剂体系形成交联网络, CR 却因分子链中氯原子对双键的吸电子效应, 使双键活性降低, CR 难以采用普通硫磺硫化体系来实现硫化, 而通常需依赖金属氧化物进行交联^[5]。CR 和 BR 硫化机理的差异导致共混后两相交联网络结构不同, 硫化速率不匹配, 进而引起界面相容性差及力学性能下降^[6]。

研究表明, 对于硫磺硫化体系, 促进剂种类和用量对胶料的硫化速率起决定性作用。促进剂不仅调控硫化速率, 还影响硫化反应路径与交联结构类型, 从而对共混体系中两相交联程度及界面结合强度具有关键作用^[7]。由于不同类型促进剂在硫化活性、诱导期、生成交联键类型及与金属氧化物的协同性方面存在显著差异, 因此不同促进剂下的 CR/BR 体系会表现出不同的硫化效率与力学性能^[8]。

本研究选用具有代表性的次磺酰胺类 (CZ)、噻唑类 (DM)、秋兰姆类 (TMTD、TMTM) 及叔胺类 (ACT-55) 促进剂, 通过比较其对 CR/BR 共混胶硫化特性及力学性能的影响, 以期得到适用于良好力学性能 CR/BR 共混胶的高效促进剂体系。

1 实验部分

1.1 主要原材料及仪器设备

氯丁橡胶 (CR), 牌号 CR2322, 重庆长寿化工有限公司; 顺丁橡胶 (BR), 牌号 BR9000, 中国石化北京燕山石化有限公司; 快压出炉黑, 牌号 N550, 卡博特 (中国) 投资有限公司; 高耐磨炉黑, 牌号 N330, 卡博特 (中国) 投资有限公司; 其余配合剂均为市售常用工业品。

X(S)K-160 型开炼机, 无锡市创成橡塑机械有限公司; XSM-1/20-80 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司; M-3000AU 型无转子硫化仪, 高铁检测仪器 (东莞) 有限公司; LCM-3C2-G03-LM 型平板硫化机, 深圳佳鑫电子设备科技有限公司;

作者简介: 李亮 (1986-), 男, 工程师, 主要从事化工工程研究和运营管理工作。

RPA 2000 型橡胶加工分析仪, 美国 Alpha 科技公司; GT-7016-AR 型气压自动切片机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司; GT-7017-M 型老化箱, 高铁检测仪器(东莞)有限公司; JDL-2500N 型电子拉力机, 天发试验机械有限公司; TF-2075 型低温脆性温度测试仪, 天发试验机械有限公司。

1.2 试验设计

为系统研究促进剂种类对 CR/BR 共混胶性能的影响, 本研究选取了五种具有代表性的促进剂: N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、2,2'-二硫化二苯并噻唑(DM)、二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)和二硫化四甲基秋兰姆(TMTM), 以及叔胺类促进剂(ACT-55)。基于统一的母胶配方, 分别制备了5种试验胶料, 其区别仅在于所采用的促进剂种类, 具体如表1所示。

表1 试验变量

编号	CZ	DM	TMTD	TMTM	ACT-55
促进剂种类	次磺酰胺类	噻唑类	秋兰姆类	秋兰姆类	叔胺类

则 CR/BR 共混胶基本配方(单位:份)如下:

CR 70, BR 30, N330 48, N330 12, 硬脂酸(SA) 1.5, 防老剂 RD 1.5, 防老剂 4010NA 1, 陶土 28, 古马隆树脂 5, ZnO 5, MgO 4, S 1.5, 试验变量 0.5, DOTG 0.5, 合计 208。

1.3 CR/BR 共混胶的制备

基于试验设计, 在密炼机分别制备 CR 和 BR 母炼胶, 其中:密炼机初始温度保持 65 °C, 转子转速 30 r/min, 分两步加入除硫化剂以外的配合剂, 第一步加入 N330、SA、防老剂 RD、防老剂 4010NA, 混合间隔 2 min, 第二步加入剩余 N330、古马隆树脂、陶土, 总混炼时间约 15 min 后排胶;室温停放 16 h。

随后在开炼机上进行 CR/BR 共混胶的制备。先将 BR 母胶包辊, 按 CR/BR 生胶比为 70/30 比例加入 CR 母胶, 割胶, 打三角包 3 次, 混合均匀后分成 5 份, 每份根据试验配方加入 ZnO、MgO、S、DOTG 和各自的促进剂, 打三角包 8 次、打卷 3 次, 下片, 做好标记(CZ 至 ACT-55)。胶料停放 8 h 以上, 在平板硫化机上硫化试样, 硫化条件为 155 °C × t₉₀ × 10 MPa。

1.4 性能测试

(1) 硫化特性:按 GB/T 9869.3—2025 测试, 转子转动角度均为 ±1°, 测试条件为 155 °C × 40min。

(2) 邵尔 A 硬度:采用邵尔 A 硬度计, 按 GB/T 39693.4—2025 测试。

(3) 动态力学性能:按 GB/T 45159.4—2025 测试, 应变频率为 1.7 Hz, 转动角度为 0.5°, 测试温度 60 °C。

(4) 拉伸性能:按 GB/T 528—2009 测试, 拉伸速度为 500 mm/min, 测试温度为室温。

(5) 热氧老化性能:按 GB/T 3512—2014 测试, 测试条件为 120 °C × 48 h。

(6) 低温脆性温度:按 GB/T 1682—2014 测试, 用低温脆性温度测试仪测试, 测试时间为 3 min。

(7) 耐磨性:按 GB/T 9867—2008, 用旋转辊筒式磨耗机测试, 负荷 10 N。

2 结果与讨论

2.1 促进剂种类对 CR/BR 共混胶硫化特性的影响

为探究不同促进剂对 CR/BR 共混胶硫化行为的影响, 本试验首先采用橡胶硫化仪测定了各配方的硫化曲线。表 2 为不同促进剂体系的共混胶的硫化特性参数。

表2 不同促进剂体系下 CR/BR 共混胶硫化特性

编号	CZ	DM	TMTD	TMTM	ACT-55
M _H /dN·m	20.03	19.10	23.10	21.33	21.07
M _L /dN·m	3.19	3.17	3.16	2.89	3.05
M _H -M _L /dN·m	16.84	15.94	19.94	18.44	18.02
t ₁₀ /min	1:42	1:14	1:16	1:47	0:51
t ₉₀ /min	21:51	22:09	12:51	12:17	24:01

由表 2 可见, 使用 TMTM 共混胶的 M_L 最低, 其他四种共混胶的 M_L 相差不大;共混胶 M_H 与 M_H-M_L 的大小顺序为 TMTD > TMTM > ACT-55 > CZ > DM, 表明使用 TMTD 共混胶硫化程度和交联密度较大;使用 ACT-55 的共混胶焦烧时间 t₁₀ 最短, 为 51 s; 促进剂 TMTM 与 TMTD 均可显著缩短胶料的 t₉₀, 加速硫化。

实验现象表明秋兰姆类促进剂可明显提高共混胶硫化速度和硫化程度, 这是由于 TMTD 和 TMTM 都含有两个促进基和两个活性基, 既能有效活化硫化体系又能促进基团反应, 其中 TMTD 中的硫原子数 ≥ 2, 硫化时可析出活性硫原子, 进一步提高交联程度, 因此使用 TMTD 及 TMTM 可使 CR/BR 共混胶具有更大的硫化程度。

2.2 促进剂种类对 CR/BR 共混胶物理机械性能的影响

为进一步探究不同促进剂对 CR/BR 硫化胶整体力学性能的影响, 在 155 °C 下硫化的各共混胶的物理

机械性能见表 3，其对应的拉伸应力 - 应变曲线如图 1 所示。

表 3 不同促进剂体系下 CR/BR 共混胶物理机械性能

编号	CZ	DM	TMTD	TMTM	ACT-55
邵 A 硬度 /°	73	73	76	76	74
拉伸强度 /MPa	15.1	14.0	18.6	18.8	12.7
拉断伸长率 /%	338	314	316	298	274
50% 定伸应力 /MPa	2.1	2.2	2.5	2.8	2.1
100% 定伸应力 /MPa	3.5	3.8	4.3	4.8	3.7
200% 定伸应力 /MPa	8.2	8.5	10.8	11.8	8.9
300% 定伸应力 /MPa	13.5	13.4	17.8	/	/
拉断永久变形 /%	10	10	10	10	10

结合表 3 与图 1 可知，使用秋兰姆类促进剂（TMTD 或 TMTM）对 CR/BR 共混胶的综合力学性能提升最为显著，所对应的硫化胶具有最高的硬度、拉伸强度及各级定伸应力，其拉伸强度可接近 19MPa。相比之下，次磺酰胺类 CZ 与噻唑类 DM 制备的硫化胶各项力学性能处于中等水平，其中 CZ 体系表现出最高的拉断伸长率（338%）。而叔胺类 ACT-55 体系的硫化胶综合力学性能最差，拉伸强度、拉断伸长率均最低。以上结果表明，要获得高模量、高强度的 CR/BR 共混硫化胶，选用秋兰姆类促进剂（如 TMTD 或 TMTM）作为促进剂更为有效。

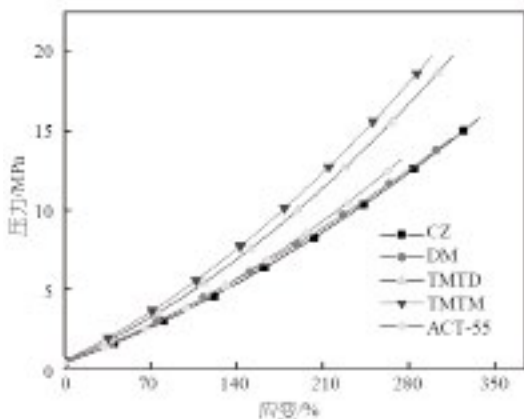


图 1 不同促进剂体系下 CR/BR 共混胶的应力 - 应变曲线

2.3 促进剂种类对 CR/BR 共混胶动态力学性能的影响

橡胶制品在实际使用中常处于周期性的受力变形状态，其动态力学性能是评价材料综合应用价值的关键。为揭示不同促进剂所构建的共混胶交联网络在动态载荷下的力学特性，本研究考察 CR/BR 共混硫化胶在 60 °C 下的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 及损耗因子 ($\tan\delta$)，如图 2、图 3 所示。

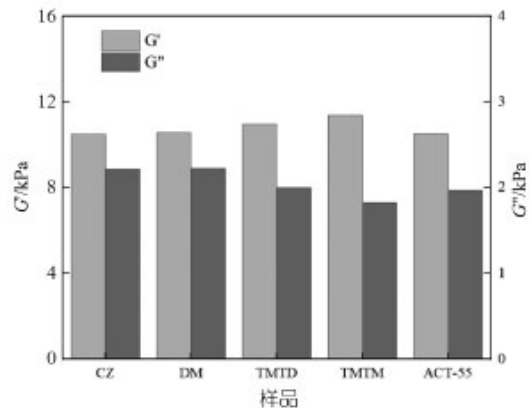


图 2 60 °C 下不同促进剂体系的 CR/BR 共混胶 G' 和 G''

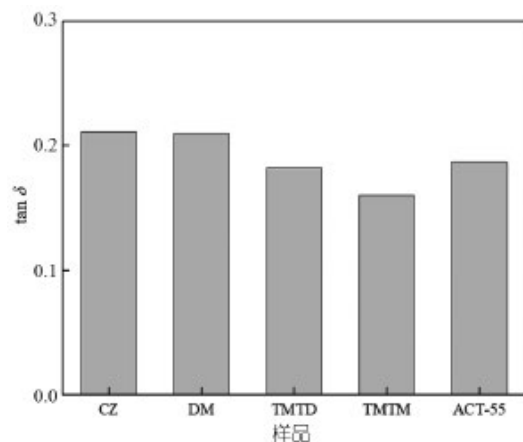


图 3 60 °C 下不同促进剂体系的 CR/BR 共混胶 $\tan\delta$

由图可知，在 60 °C 下，秋兰姆类促进剂（TMTM 与 TMTD）所对应的 CR/BR 共混胶表现出较优的动态力学性能：其 G' 最高可达 11.37 kPa，而 G'' 最低至 1.83 kPa、 $\tan\delta$ 最低为 0.16。较高的 G' ，说明共混硫化胶在动态形变中弹性响应占主导，交联网络更为致密；较低的 $\tan\delta$ 则反映共混硫化胶内耗小，动态形变下的能量损耗低。以上结果表明，秋兰姆类促进剂构建的硫磺 - 促进剂体系，能使共混胶在动态工况下同时具备更优异的抗蠕变能力和更低的动态生热。

2.4 促进剂种类对 CR/BR 共混胶热氧老化后力学性能的影响

经 120 °C × 48 h 热氧老化后，不同促进剂体系下 CR/BR 共混硫化胶的物理机械性能及变化如表 4 所示。

结合表 3 分析可知，与老化前 CR/BR 硫化胶相比，所有促进剂体系下的老化后硫化胶硬度增加，模量提高，拉断伸长率下降。这是由于在热氧老化历程中，热和氧的双重作用下，CR 相分子链进一步发生交联

表4 CR/BR 共混胶热氧老化后的物理机械性能及变化率

编号	CZ	DM	TMTD	TMTM	ACT-55
邵 A 硬度 /°	86	87	87	87	88
拉伸强度 / MPa	17.9	16.4	14.7	14.7	16.6
拉伸强度变化率 /%	18	17	-21	-22	30
拉断伸长率 /%	162	164	123	128	142
拉断伸长率变化率 /%	-52	-48	-61	-57	-48
50% 定伸应力 /MPa	5.5	5.1	5.9	5.7	5.4
100% 定伸应力 /MPa	10.5	9.6	11.5	10.9	10.3
扯断永久形变 /%	5	0	0	0	0

反应形成—C—C—交联键，交联网络更为密集，因此硫化胶宏观上表现出硬度及模量增大现象^[9]。

然而，不同促进剂对硫化胶的拉伸性能保持率呈现出显著差异：使用 CZ、DM、ACT-55 的硫化胶拉伸强度较老化前提升约 17%~30%；TMTD、TMTM 的硫化胶拉伸强度则分别下降 21% 与 22%。这一差异与促进剂加速硫磺的硫化效率有关：TMTD、TMTM 作为超速级促进剂，可显著提升硫磺的交联反应效率，形成高交联密度的硫键网络。该特点虽赋予老化前共混胶较高的模量，但也导致其交联网络柔顺性不足，在热氧老化过程后更易因共混胶交联程度过大产生应力集中效应，发生脆性断裂，因而表现出热氧老化后最低的拉断伸长率和拉伸强度。

2.5 促进剂种类对 CR/BR 共混胶耐磨性的影响

为探究促进剂种类对 CR/BR 共混胶耐磨性的影响，对 CR/BR 共混硫化胶进行 DIN 磨耗测试，不同促进剂体系的共混胶的磨耗体积如图 4 所示。

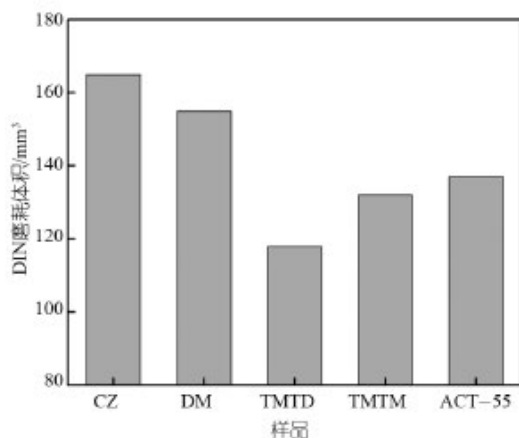


图4 不同促进剂体系下 CR/BR 共混胶的磨耗体积

图4结果表明，不同促进剂体系下 CR/BR 硫化胶的 DIN 磨耗性能存在显著差异，其 DIN 磨耗体积由大到小依次为：CZ>DM>ACT-55>TMTM>TMTD。结合表2共混胶硫化特性数据可知，TMTD与TMTM

所对应的共混胶具有较高的硫化程度，表明其交联密度较大，交联网络较密，从而能有效抵抗磨耗过程中的损失，表现出最优的耐磨性能。

2.6 促进剂种类对 CR/BR 共混胶耐低温性的影响

图5为不同促进剂体系下 CR/BR 共混硫化胶的低温脆性温度，由图可知，使用 TMTD 的共混胶耐低温性最好（脆性温度最低，为 -44 °C），而使用 ACT-55 的共混胶的耐低温性能最差（脆性温度最高，为 -39 °C）。

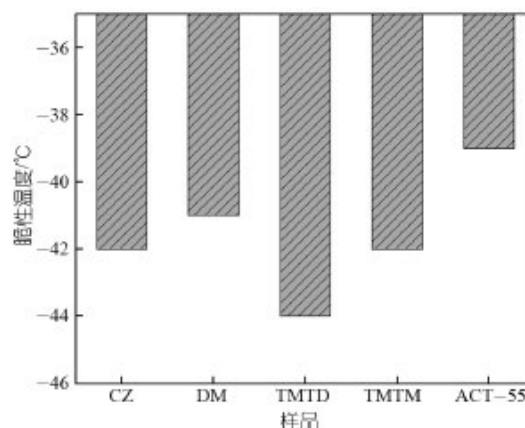


图5 不同促进剂体系下 CR/BR 共混胶的低温脆性温度

3 结论

本工作通过研究不同促进剂对 CR/BR 共混胶性能的影响，揭示了促进剂种类在调控共混胶的硫化特性、力学性能及使用性能的作用，实验结论如下：

(1) 秋兰姆类促进剂 TMTD、TMTM 能显著提升 CR/BR 共混胶的硫化效率与交联密度，其硫化胶表现出最高 MH 和最短的工艺正硫化时间 t_{90} ，其体系对应的硫化胶也具有最高的拉伸强度（可达 18.8 MPa）、定伸应力及储能模量，并表现出最好的耐磨性与耐低温性能。

(2) 次磺酰胺类促进剂 CZ 可使硫化胶具有最高的拉断伸长率与最长的焦烧时间 t_{10} ；使用噻唑类促进剂 DM 的硫化胶拉伸性能与 CZ 相近；使用叔胺类促进剂 ACT-55 的共混胶的焦烧时间最短，仅 51 s。

(3) 在热氧老化条件下，CZ 与 DM 体系的硫化胶拉伸强度保持率更高；秋兰姆类促进剂体系的硫化胶老化后的模量最高，但拉伸强度最低。

参考文献：

[1] FARZAD A N A, Murat S. Effects of accelerator type on

- stress relaxation behavior and network structure of aged natural rubber/chloroprene rubber vulcanizates[J].*Journal of Elastomers & Plastics*,vol.49,2017:81–396
- [2] Gao T M,Huang M F,Li P W.Effect of Accelerator Type on Dynamic Properties of Natural Rubber Vulcanizates[J].*Computational Materials Science*,vol.231,2024:112–592.
- [3] 秦楷, 王一函, 艾永安. 氯丁橡胶配方设计和应用的研究进展[J]. *橡胶科技*, 2024,22 (09):485–491.
- [4] 崔光弼, 陈浩, 王玉瑛. 国内顺丁橡胶生产及市场分析预测与技术进展[J]. *化学工业*, 2023,41 (03):86–93.
- [5] 陈海华, 翟月勤, 赵慧晖, 等. 不同硫化体系对氯丁橡胶性能的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2022 ,51(04):33–35.
- [6] 高宏. 氯丁橡胶/顺丁橡胶共混物结构及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [7] Boonkerd K,Limphirat W.Investigation of crosslink structure of natural rubber during vulcanization using X-ray absorption near edge spectroscopy[J].*Journal of Metals,Materials and Minerals*,vol.52,2020:224–249.
- [8] Pöschl M,Gopi Sathi S,Stoček R.,et al.Rheometer Evidences for the Co-Curing Effect of a Bismaleimide in Conjunction with the Accelerated Sulfur on Natural Rubber/Chloroprene Rubber Blends[J].*Polymers*,vol.13,2021:1 510–1 510.
- [9] 曾宪奎, 褚福海. 热氧老化对氯丁橡胶交联密度和力学性能的影响[J]. *弹性体*, 2016,26(04):20–23.

The influence of accelerator types on the properties of chloroprene rubber/cis-polybutadiene rubber blends

Li Liang¹, Li Zhicheng², Deng Tao²

(1. Penglai Lingge Rubber & Plastic Products Co. LTD., Penglai 265608, Shandong, China;

2. Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: This study, based on the ZnO/MgO-S composite vulcanization system, systematically investigated the effects of five accelerators, including sulfenamides (CZ), thiazoles (DM), thiurams (TMTD, TMTM), and tertiary amines (ACT-55), on the properties of chloroprene rubber/cis-polybutadiene rubber (CR/BR) blends. The results showed that TMTD and TMTM significantly improved the vulcanization efficiency of the blends, and the vulcanizates obtained from these systems exhibited the highest degree of vulcanization, tensile strength (reaching 18.8 MPa), abrasion resistance, and optimal low-temperature resistance (with a low-temperature brittle temperature of -44 °C), but the retention of tensile strength after thermo-oxidative aging was poor. The blends from the CZ system exhibited the highest elongation at break, while the blends from the DM system showed the best retention of tensile strength after thermo-oxidative aging. The tertiary amine ACT-55 had the shortest scorch time and the worst tensile properties at room temperature.

Key words: CR/BR; accelerator type; blending modification; vulcanization characteristics; physical and mechanical properties

(R-03)

《橡塑技术与装备》投稿邮箱: crte@chinarppte.com

欢迎投稿, 欢迎订阅, 欢迎惠登广告