

# 新型硫黄给予体在橡胶中的应用

成志坚<sup>1</sup>，薄先明<sup>2</sup>

(1. 双喜轮胎股份有限公司, 山西 太原 030006; 2. 山西化工研究所, 山西 太原 030021)

**摘要:** 在 NR/BR 胶料中, 以 HY 211 混合物代替部分硫黄, 在总硫量一定(1.34~1.36 份)的条件下, 与纯硫黄(1.5 份)进行比较, 探讨其基本特性以及在橡胶中的应用效果, 以期为市场提供无亚硝胺的硫黄给予体。结果表明: 随着 HY 211 混合物用量的增加, 拉伸强度、定伸应力和弹性逐步提高; 老化后拉伸强度、伸长率的保持率逐步增加, 而且 HY 211 混合物明显优于 DTDM; 使用 HY 211 混合物具有比硫黄硫化体系和 DTDM 硫化体系更好的抗硫化返原性。HY 211 混合物具有很大的推广应用前景。

**关键词:** 硫黄给予体; HY 211; 硫化返原性

硫化橡胶的物理机械性能主要取决于硫化体系在硫化过程中与橡胶分子链形成的交联键的类型和数量。一般来说, 硫黄与少量的促进剂组成的普通硫化体系会形成大量的多硫键, 赋予硫化橡胶较高的机械强度和优异的耐疲劳性能, 但耐热性较差, 压缩永久变形大。有效或半有效硫化体系则由少量的硫黄和相应用量的促进剂组成, 以单硫键和双硫键为主, 硫化橡胶虽然疲劳性能有所下降, 但耐热氧老化、抗硫化返原性等综合性能明显地提高。二硫化吗啡啉(DTDM)作为硫黄给予体代替部分硫黄用于半有效硫化体系, 可使硫化橡胶在保持较高的拉伸强度和耐疲劳性能的基础上, 同时具有较好的耐热氧老化性和抗硫化返原性等优异性能。但是 DTDM 作为硫黄给予体, 与具有仲胺结构的次磺酰胺类促进剂如 NOBS 相似, 在橡胶加工过程中极易产生致癌物质亚硝胺。因此国外用 Vultac(叔烷基苯酚多硫化物)作为无亚硝胺的硫黄给予体代替 DTDM, 得到了广泛的应用。Vultac 主要应用于轮胎的内衬层、胎侧胶以及绿色轮胎的胎面胶中, 提高橡胶共混物的共硫化, 获得更好的拉伸性能, 强化产品的曲挠性能以及耐热氧老化性能。在绿色轮胎的胎面胶中应用时, 同时使用烷基苯酚硫化物和 Si 69 能够改善轮胎胎面胶的动态性能, 降低滚动阻力, 提高抗湿滑性能。

本文对山西化工研究所研究开发的以烷基苯

酚二硫化物为有效成分的新型硫黄给予体 HY 211 的基本特性及其在橡胶中的应用情况进行探讨, 以期为市场提供无亚硝胺的硫黄给予体。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

天然橡胶 (SCR5<sup>#</sup>), 云南产; 顺丁橡胶 BR9000, 北京燕山产品; N330, 清徐高白产品; N660, 清徐高白产品; 二硫化吗啡啉(DTDM), 上海京海化工有限公司产; 新型硫黄给予体混合物 HY 211, 山西化工研究所自制; 其余均为市售的常规产品。

### 1.2 HY 211 混合物配方确定

为了考察 HY 211 混合物的基本特性, 在一定的配方条件下, 以不同的 HY 211 混合物用量代替硫黄, 同时与二硫代吗啡啉 DTDM 进行对比, 确定的胶料配方配合特性如表 1 所示。

表 1 各种胶料的配合特性

| 配合特性             | 配方编号 |      |      |      |       |
|------------------|------|------|------|------|-------|
|                  | 1    | 2    | 3    | 4    | 5     |
| 硫黄               | 1.5  | 1.2  | 1.0  | 0.8  | 1.2   |
| HY 211           | -    | 0.5  | 1.2  | 2.0  | -     |
| DTDM             | -    | -    | -    | -    | 0.5   |
| HY 211 的活性硫含量/份  | -    | 0.14 | 0.34 | 0.56 | -     |
| HY 211 的烷基苯酚含量/份 | -    | 0.36 | 0.86 | 1.44 | -     |
| DTDM 的活性硫含量/份    | -    | -    | -    | -    | 0.135 |
| DTDM 的么啡基含量/份    | -    | -    | -    | -    | 0.365 |
| 总硫量/份            | 1.5  | 1.34 | 1.34 | 1.36 | 1.34  |

基本配方: NR/BR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 防老剂 RD 1.2, 防老剂 4010NA 1.5, N330/ N660 50, 芳烃油 6, 促进剂 NOBS 0.7 其它 8。

1.3 主要实验仪器

开放式炼胶机 X(S)K 160A, 上海轻工机械厂生产; 50T 电热平板硫化机, 宜兴轻工机械厂生产; ODR2000 硫化仪, 美国孟山都公司生产; 橡胶拉力试验机。

1.4 试样的制备

采用开放式炼胶机 X(S)K 160A 制备。加料顺序: 生胶→辅料→补强剂→母胶。然后, 根据配方的要求加入相应的变量组分。因新型硫黄给予体混合物 HY 211 呈树脂状, 软化点为 80~85℃, 提高开炼机辊筒温度至 80℃加入, 分散均

匀薄通后下片。在 145℃、15MPa 条件下硫化。

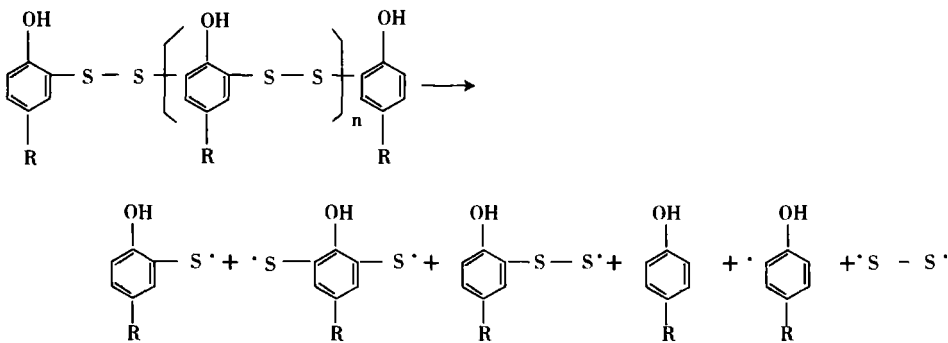
1.5 性能测试

所有的性能测试均按国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 HY 211 混合物反应基理分析

HY 211 混合物中的有效成分为烷基苯酚二硫化物, 它在硫化时可能分解成为活性硫、苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基苯酚硫等自由基。橡胶大分子链在烷基苯酚自由基、烷基苯酚双硫自由基及由氧化锌、有机促进剂、硬脂酸、硫黄诱导活化形成的很强的硫化剂络合物的作用下, 生成橡胶分子链自由基, 它们通过活性硫产生交联作用。



(R 为烷基, n=8~10)

2.2 胶料的硫化特性和硫化橡胶的性能

采用 HY 211 代替部分硫黄, 在总含硫量为 1.28~1.29 份的条件下(包括 DTDM 代替部分硫黄), 与全部采用硫黄 1.5 份的胶料相比。

2.2.1 胶料的硫化特性

HY 211 所形成的苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基与硫黄硫化体系相比, 诱导橡胶大分子链生成橡胶分子链自由基的作用增强, 表现为硫化曲线中  $t_{s2}$  与硫黄硫化体系相比稍有提前。同时因 HY 211 所形成的苯酚双活性硫自由基、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基的共轭效应的作用, 使其胶料的硫化速度有所降低, 但差距不大。见表 2。

HY 211 参与交联反应, 除了活性硫生成单硫键、还可以生成具有苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基的交联键。在硫化后期, 交联键之间相互重排。因此与硫黄硫化体系以多硫

键为主要特征的网络结构相比, 具有较强的抗硫化返原性。从表 2 中可以看出, 随着 HY 211 的用量逐渐增大, 抗硫化返原性能力增强, 即硫化曲线中达到最大转矩  $t_{MH}$  后下降 2 dN·m 所需的时间逐渐延长。DTDM 亦能提高抗硫化返原性, 但与 HY 211 相比, 即使在同等用量的条件下也仍有一定的差距。

表 2 胶料的硫化特性

| 硫化特性(145℃)           | 配方编号   |        |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      |
| $M_L / (dN \cdot m)$ | 3.74   | 3.60   | 3.64   | 4.19   | 3.27   |
| $M_H / (dN \cdot m)$ | 31.35  | 30.60  | 30.76  | 30.52  | 32.29  |
| $t_{s2} / (m; s)$    | 6; 23  | 5; 49  | 5; 45  | 5; 20  | 7; 16  |
| $t_{90} / (m; s)$    | 13; 21 | 13; 08 | 13; 23 | 14; 18 | 13; 52 |
| $t_{MH} / min$       | 19.5   | 21.0   | 23.5   | 28.0   | 18.6   |
| $t_{MH-2} / min$     | 24.0   | 42.8   | 46.6   | 52.5   | 36.0   |

2.2.2 硫化橡胶的物理机械性能

表 3 为硫化橡胶的物理机械性能。

表 3 硫化橡胶的物理机械性能

| 性 能                | 配方编号 |      |      |      |      |
|--------------------|------|------|------|------|------|
|                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 硫化橡胶性能(145℃×20min) |      |      |      |      |      |
| 300%定伸应力/MPa       | 6.5  | 7.1  | 7.3  | 7.8  | 7.8  |
| 拉伸强度/MPa           | 18.6 | 19.5 | 19.8 | 20.0 | 20.3 |
| 拉断伸长率/%            | 580  | 520  | 510  | 520  | 530  |
| 邵尔 A 型硬度/度         | 55   | 57   | 58   | 59   | 58   |
| 弹性 /%              | 20   | 28   | 30   | 32   | 25   |
| 拉断永久变形/%           | 17   | 12   | 10   | 9    | 15   |
| 老化后性能(100℃×48h)    |      |      |      |      |      |
| 拉伸强度/MPa           | 14.7 | 17.0 | 17.7 | 18.1 | 17.1 |
| 拉断伸长率/%            | 300  | 390  | 380  | 360  | 320  |
| 邵尔 A 型硬度/度         | 61   | 60   | 60   | 60   | 60   |

从表 3 中可以看出,无论采用 HY 211 还是采用 DTDM 代替部分硫黄,硫化橡胶的拉伸强度和 300%定伸应力都有所提高,尤其是弹性提高幅度较大。随着 HY 211 用量的提高,硫化橡胶的拉伸强度和 300%定伸应力逐步提高,但都比 DTDM 稍低,这还有待于进一步证明。同时在 100℃×48 h 的老化条件下,采用两种不同的硫黄给予体,硫化橡胶老化后的拉伸强度和伸长率保持率都比纯硫黄硫化体系有较大的提高。

显然,这可以通过硫化网络结构来解释。众所周知,采用 DTDM 的活性硫所形成的硫化网络主要以双硫键和单硫键为主。而 HY 211 除了活性硫生成稳定的单硫键外,还生成具有苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基与橡胶分子链之间的交联键。因此,利用活性硫以及其它的活性自由基的作用,使得硫化网络结构产生了改变,从而提高硫化橡胶的拉伸强度、定伸应力和耐热氧老化特性。特别值得一提的是,使用 HY 211,硫化橡胶的弹性明显提高,这可能是硫化网络中交联键结构的多样性的影响。另一方面,从 HY 211 混合物的有效成分烷基苯酚二硫化物来看,在硫化时分解的烷基苯酚自由基或烷基硫自由基,与受阻酚结构的酚类防老剂具有相类似的结构特点,因此具有明显的耐热氧老化性能。同时在硫化过程中生成的具有苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基的大分子交联键,从而在热稳定性方面表现为明显的耐热氧老化性能和较强的抗硫化返原性。而 DTDM 则因含有具有仲胺结构的吗啉基与仲胺结构的防老剂具有

相似的结构,因而具有耐热氧老化性。同时,这也正是 DTDM 在橡胶混炼和硫化等加工过程中极易产生亚硝胺,有致癌作用的原因。

HY 211 混合物还是一种较好的增粘树脂。在胶料中,其苯环上的烷基与橡胶具有较好的相容性,而且苯环上的羟基又可以与橡胶大分子链形成氢键,提高胶料的自粘性。同时 HY 211 混合物的其它组分可以增加与橡胶分子链的湿润性,从而提高 HY 211 混合物在橡胶中的分散,这对于提高橡胶共混物的共硫化有着重要的作用。

3 结论

1. 以 HY 211 混合物代替部分硫黄(包括含 DTDM)的硫化橡胶,在总硫量一定(1.34~1.36 份)的条件下,与添加纯硫黄(1.5 份)的硫化橡胶相比,拉伸强度、定伸应力和弹性都有所提高,并且随着 HY 211 混合物用量的提高,拉伸强度、定伸应力和弹性逐步提高。

2. 与纯硫黄的硫化橡胶相比,随着 HY 211 混合物用量的提高,老化后拉伸强度、伸长率的保持率逐步增加,且 HY 211 混合物明显优于 DTDM。这些都说明烷基苯酚受阻酚结构和吗啉基具有良好的抗热氧老化作用。

3. 使用 HY 211 混合物,具有比硫黄硫化体系和 DTDM 硫化体系较好的抗硫化返原性。这可能与 HY 211 混合物在橡胶中特有的交联键在后硫化过程中的重排有较大的关系。

4. 作为无亚硝胺的硫黄给予体,HY 211 混合物具有良好的推广应用前景。