

# 烷基酚二硫化物SL9210对天然橡胶和天然橡胶/顺丁橡胶并用胶耐老化性能的影响

张洁,李红伟,张成,王文芳\*,董栋

(北京彤程创展科技有限公司,北京 100176)

**摘要:**研究具有新型取代基结构的烷基酚二硫化物SL9210(简称SL9210)对天然橡胶(NR)和NR/顺丁橡胶并用胶耐老化性能的影响。结果表明:SL9210可作为高效硫黄给予体,与橡胶分子交联形成单硫键或双硫键,具有较好的抗硫化返原性能;与未采用烷基酚二硫化物的硫化胶相比,采用烷基酚二硫化物尤其是SL9210的硫化胶耐老化性能提高。

**关键词:**烷基酚二硫化物;天然橡胶;顺丁橡胶;耐老化性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>2;TQ332;TQ333.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)01-17-04

橡胶材料在使用过程中易受到氧气、温度、湿度和金属离子的影响,导致其性能下降,实用价值丧失,甚至无法使用。因此改善橡胶材料的耐老化性能尤为重要<sup>[1]</sup>。

一般情况下,橡胶用硫黄交联形成的交联键有单硫键、双硫键和多硫键<sup>[2]</sup>,单硫键和双硫键键能较高,稳定性好;多硫键键能较低,易受到环境影响而发生断链,稳定性差。橡胶用硫黄给予体交联可有效改善交联网络,提高橡胶材料的耐老化性能。作为硫黄给予体,二硫代二吗啉(DTDM)、N,N'-二硫代二己内酰胺(DTDC)、偶联剂Si69、秋兰姆、烷基酚二硫化物和硫化剂VA-7等均能在硫化过程中释放活性硫,与橡胶分子交联形成单硫键或双硫键。因此,采用硫黄给予体的橡胶材料交联网络结构稳定,耐热性能、耐压缩性能和定伸应力提高。

烷基酚二硫化物SL9210(以下简称SL9210)是一种具有新型取代基结构的烷基酚硫化物,其结合硫质量分数达0.23,可作为高效硫黄给予体。与市售烷基酚二硫化物相比,SL9210中烷基酚取代烷基的位置及结构经过特殊设计,可使胶料具有优异的耐老化性能。烷基酚二硫化物与橡

胶分子的交联结构如图1所示。

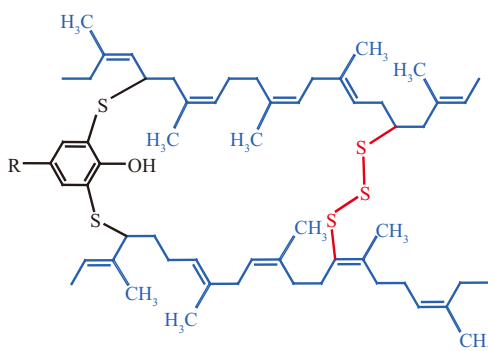


图1 烷基酚二硫化物与橡胶分子的交联结构示意图

本工作研究SL9210对天然橡胶(NR)和NR/顺丁橡胶(BR)并用胶耐老化性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,上海正上化工科技有限公司提供;顺丁橡胶(BR),中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品;炭黑N330,天津天一世纪化工有限公司产品;氧化锌,天津裕胜化工有限公司产品;硬脂酸,泰柯棕化有限公司产品;油P50,法国道达尔公司产品;防老剂RD,中国石化南京化学工业有限公司产品;防老剂4020,上海加成化工有限公司产品;促进剂NS,上海君浦化工有限公司产品;硫黄,美国富莱克斯公司产品;

**作者简介:**张洁(1982—),男,河南南阳人,北京彤程创展科技有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶助剂的研究和开发。

\*通信联系人

SL9210(基本性能见表1),华奇化工(中国)有限公司产品;聚对叔丁基苯酚二硫化物(以下用Sample A表示,基本性能见表1),市售品。

表1 两种烷基酚二硫化物基本性能

项 目	Sample A	SL9210
外观	琥珀色	琥珀色
软化点/℃	81.6	82.8
硫质量分数	0.258 0	0.237 3

## 1.2 试验配方

NR胶料配方如表2所示,NR/BR并用胶配方如表3所示。

表2 NR胶料配方 份

组 分	1#配方	2#配方	3#配方
Sample A	0	1	0
SL9210	0	0	1
硫黄	2	1.5	1.5

注:配方其余组分和用量为NR 100,炭黑N330 45,硬脂酸 2,氧化锌 4.5,促进剂NS 1。

表3 NR/BR并用胶配方 份

组 分	4#配方	5#配方	6#配方
Sample A	0	1	0
SL9210	0	0	1
硫黄	1.5	1.2	1.2

注:配方其余组分和用量为NR 50,BR 50,炭黑N375 55,硬脂酸 2,氧化锌 3.5,油P50 6,防护蜡B-MAX 2,防老剂RD 1,防老剂4020 2,促进剂NS 1。

## 1.3 主要设备

1.6 L密炼机,美国法雷尔公司产品;XK-160型开炼机,青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司产品;BH-25T型平板硫化机,江都区真武镇博海试验机械厂产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

## 1.4 试样制备

胶料混炼分两段:一段混炼在密炼机中进行,加入生胶、炭黑和小料混炼6 min,温度升至160℃,下片,冷却至90℃以下;二段混炼在开炼机上进行,加入一段混炼胶、促进剂、硫黄和SL9210或Sample A,在50℃下混炼5 min,下片。胶料在平板硫化机上硫化。

## 1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 1233—2008《未硫化橡胶

初期硫化特性的测定 用圆盘剪切粘度计进行测试》进行测试。邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。拉伸性能按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。硫化返原性能通过硫化返原率 $R_t$ 表示,其值越小,说明 $t$ 时刻的返原程度越小,计算公式如公式(1)所示<sup>[3]</sup>。

$$R_t = \frac{F_{\max} - F_t}{F_{\max} - F_L} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $F_t$ 为 $t$ 时刻的转矩。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NR胶料

1#—3#配方胶料的硫化曲线如图2所示。从图2可以看出:与1#配方胶料相比,2#和3#配方胶料的转矩峰值较小;随着时间延长,1#配方胶料的转矩下降明显,2#和3#配方胶料的转矩缓慢下降,这表明Sample A和SL9210具有抗硫化返原作用;通过公式(1)计算,1#—3#配方胶料60 min时的硫化返原率分别为29.54%,24.76%和24.98%。分析可知,Sample A和SL9210在硫化过程中释放活性硫,与橡胶分子形成单硫键和双硫键,从而提高胶料的热稳定性。

1#—3#配方硫化胶的物理性能如表4所示。从表4可以看出,老化后2#和3#配方硫化胶的物理性能明显优于1#配方硫化胶。这是因为一方面,橡胶在老化过程中分子链断裂后与烷基酚二硫化物释放的活性硫形成单硫键和双硫键,提高了硫化胶的

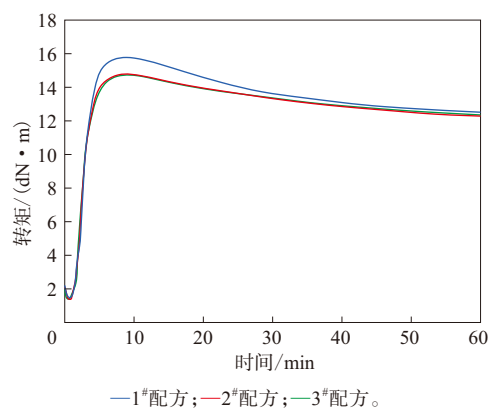


图2 1#—3#配方胶料的硫化曲线(160℃)

表4 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方硫化胶的物理性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方
邵尔A型硬度/度	68	67	67
10%定伸应力/MPa	0.70	0.76	0.78
30%定伸应力/MPa	1.30	1.30	1.33
50%定伸应力/MPa	1.81	1.80	1.83
100%定伸应力/MPa	3.56	3.50	3.56
300%定伸应力/MPa	17.37	17.39	17.03
拉伸强度/MPa	27.57	27.41	28.29
拉断伸长率/%	436	439	455
100℃×168 h老化后			
邵尔A型硬度/度	69	62	62
10%定伸应力/MPa	1.02	0.66	0.65
30%定伸应力/MPa	2.22	1.35	1.27
50%定伸应力/MPa	1.72	2.09	1.85
100%定伸应力/MPa	—	—	3.79
拉伸强度/MPa	2.69	3.43	3.79
拉断伸长率/%	38	83	104

注:硫化条件为160℃×10 min。

稳定性;另一方面,烷基酚二硫化物可作为抗氧化剂,与橡胶分子链结合后有效改善硫化胶的抗氧化性能。与2<sup>#</sup>配方硫化胶相比,3<sup>#</sup>配方硫化胶老化后的拉伸强度和拉断伸长率较大,这是因为SL9210具有特殊酚类结构,既能保证硫化胶的物理性能,又能提高其耐老化性能。

为进一步研究SL9210对NR耐老化性能的影响,对胶料进行过硫化,硫化条件为160℃×120 min。1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方过硫化胶100℃×168 h老化后的物理性能如表5所示。从表5可以看出,老化后,1<sup>#</sup>配方过硫化胶的邵尔A型硬度、10%定伸应力和30%定伸应力较大,拉断伸长率却仅为36%,这表明橡胶分子被氧化,胶料失去弹性;2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方过硫化胶的耐老化性能提高,其中3<sup>#</sup>配方过硫化胶老化后的拉断伸长率较高,10%定伸应力和30%定伸应力较低,表明老化后3<sup>#</sup>配方过硫化胶仍具较好的

表5 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>配方过硫化胶100℃×168 h老化后的物理性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方
邵尔A型硬度/度	71	63	63
10%定伸应力/MPa	1.20	0.75	0.62
30%定伸应力/MPa	2.64	1.62	1.28
50%定伸应力/MPa	—	2.47	1.89
拉伸强度/MPa	3.08	2.46	3.04
拉断伸长率/%	36	50	85

粘弹性,这说明SL9210提高了高温下硫化胶的耐老化性能。

## 2.2 NR/BR并用胶

4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方硫化胶的物理性能如表6所示。从表6可以看出:4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方硫化胶老化前后的物理性能相差不大,这表明NR与BR并用后,硫化胶的耐老化性能提高;与4<sup>#</sup>和5<sup>#</sup>配方硫化胶相比,6<sup>#</sup>配方硫化胶老化后的拉伸强度和拉断伸长率较大,说明SL9210对硫化胶耐老化性能的改善效果更好。

表6 4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方硫化胶的物理性能

项 目	4 <sup>#</sup> 配方	5 <sup>#</sup> 配方	6 <sup>#</sup> 配方
50%定伸应力/MPa	1.49	1.56	1.44
100%定伸应力/MPa	2.51	2.65	2.40
300%定伸应力/MPa	12.00	12.73	11.40
拉伸强度/MPa	21.07	20.71	21.30
拉断伸长率/%	475	452	490
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	76	77	78
80℃×100 h老化后			
50%定伸应力/MPa	2.1	2.1	2.0
100%定伸应力/MPa	3.8	3.9	3.6
300%定伸应力/MPa	16.1	16.9	15.9
拉伸强度/MPa	19.6	19.9	20.4
拉断伸长率/%	355	348	376
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	46	44	48

注:同表4。

## 3 结论

SL9210可作为高效硫黄给予体用于NR和NR/BR并用胶中,与橡胶分子形成单硫键或双硫键,其具有抗硫化返原作用;与未采用烷基酚二硫化物的硫化胶相比,采用烷基酚二硫化物的硫化胶耐老化性能提高,其中采用SL9210的硫化胶耐老化性能更佳。

## 参考文献:

- [1] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,1997:247-249.
- [2] 武爱军,康安福.用溶剂萃取法分析硫黄硫化异戊橡胶中硫键的结构[J].世界橡胶工业,2016,43(5):34-38.
- [3] 温煜明,张涛.用硫化返原率曲线表征胶料的抗硫化返原性能[J].橡胶工业,2005,52(7):406-409.

收稿日期:2016-10-08

## Influence of Alkylphenol Disulfide SL9210 on Aging Resistance of NR and NR/BR Blend

ZHANG Jie, LI Hongwei, ZHANG Cheng, WANG Wenfang, DONG Dong  
(Beijing Red Avenue Technology Co., Ltd, Beijing 100176, China)

**Abstract:** The effects of alkylphenol disulfide SL9210 on the aging resistance of natural rubber (NR) and NR/butadiene rubber (BR) were investigated. Alkylphenol disulfide SL9210 was a highly effective sulfur donor and the crosslinking of rubber with alkylphenol disulfide SL9210 formed monosulfide and disulfide bonds. The compound cured by alkylphenol disulfide SL9210 showed good anti-reversion property and possessed better aging resistance than that cured without alkylphenol disulfide.

**Key words:** alkylphenol disulfide; natural rubber; butadiene rubber; aging resistance

### 第17届全国橡胶工业信息发布会在 杭州召开

中图分类号: TQ330; TQ336.1 文献标志码: D

2016年11月24日,由中国橡胶工业协会(以下简称中橡协)主办的第17届全国橡胶工业信息发布会在杭州召开,来自国内外橡胶及相关行业的代表出席了会议。围绕“包容共享、开放合作、创新发展”的会议主题,与会专家分享了橡胶行业发展成果以及未来发展趋势的信息和观点。

工业和信息化部原材料工业司石化化工处调研员韩敬友在《轮胎行业“十三五”发展思路和建议》的报告中指出,目前我国轮胎行业存在创新能力不强、市场无序竞争严重、装置自动化程度低和生产效率低、标准体系建设落后、品牌意识不强等问题。“十三五”期间的重点任务主要包括四方面:(1)实施创新驱动战略,加强产学研用纵向合作,强化工艺技术、专用装备和信息化技术的横向协同,建设国家和行业创新平台,加强知识产权保护,加大人才培养和引进;(2)促进行业转型升级,加强行业自律,利用先进技术装备、信息化技术进行改造,开展兼并重组,优化资源配置;(3)加强民族品牌建设;(4)稳步有序走出去。

中国汽车工业协会副秘书长师建华对2016年汽车工业经济运行形势进行了分析。2016年1—10月我国汽车工业经济运行的主要特点是:汽车产销量同比增长较快;乘用车市场“苦乐不均”,SUV市场继续保持高速增长;商用车产销同比下

降结束,货车拉动作用明显;新能源汽车保持高速增长。他认为中国汽车市场已进入中低速增长、竞争不断加剧的新常态。2017年影响汽车行业运行的主要趋势和因素没有改变,中国汽车市场仍将保持低速平稳增长。“十三五”规划重点是:大力发展中国品牌;推动低碳化、信息化、智能化发展;坚持国际化发展;深化管理改革;打造国际水平供应链;跨产业协同发展。

中橡协副会长兼秘书长徐文英用“好转”两个字来评价当前我国橡胶行业的经济运行情况,在介绍整个橡胶行业取得不俗成绩的同时,指出仍面临中美之间的贸易摩擦加剧,人民币汇率波动,复合橡胶标准的修改,以及环保、人工成本、经济下行压力等问题,建议我国橡胶企业要立足国内市场,兼顾国外市场,做品牌、高附加值产品。

山东丰源轮胎制造股份有限公司总工程师罗吉良介绍了碳纳米管材料在轮胎中的应用,通过试验证明采用碳纳米管材料的轮胎各项性能均达到预期效果,特别是在提高轮胎静电释放能力、缩短刹车距离即提高车辆安全性能方面有显著效果,完全符合社会需求,值得大力推广应用。

中国化学工业桂林工程有限公司党委副书记张彤从精益制造、降本增效、智能制造三方面介绍了新形势下橡胶装备高端智能化的发展。

在信息发布会的同期还举行了中橡协第九届会员代表大会。

(储 民)