

橡胶制品应对环保法规 (续一)

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 介绍中国、欧盟、德国、日本等新近实行的涉及橡胶制品的重要环保法规。对禁限物质和高度关注物质 (SVHC) 的危害性以及替代品的选用对策作了较详细的说明, 包括重金属、十溴二苯醚、短链氯化石蜡、多环芳烃 (PAHs)、N-亚硝胺、偶氮染料、邻苯二甲酸酯、亚乙基硫脲 (促进剂 ETU、促进剂 NA-22)、二邻甲苯胍 (促进剂 DOTG)、二苯胍 (促进剂 D)、偶氮二甲酰胺 (发泡剂 AC) 等。还对挥发性有机化合物 (VOC) 的产生和限制作简要介绍。

关键词: 橡胶制品; 环保法规; 禁限物质; 高度关注物质; 重金属; 多环芳烃; N-亚硝胺; 挥发性有机化合物

中图分类号: TQ336; TQ330.38; X38 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X (2016) 10-0627-07

(接上期)

非轮胎橡胶制品广泛使用的石蜡油和环烷油中多环芳烃含量很低 (伪劣油品除外), 国产克拉玛依石蜡油 KP6030 和环烷油 KN4010 经 SGS 检测, 均未检出德国 GS 认证 ZEK 01-08 (2008-04-01 实施) 所列的 16 种多环芳烃。SGS 测试报告编号分别为 No. GZ080502815/CHEM 和 No. GZ080592807/CHEM, 日期 2008-06-12, 检测限: $0.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。检测结果说明可以用于符合欧盟法规和德国 GS 认证要求的制品。

炭黑是影响橡胶制品中多环芳烃含量的最主要因素。表 6 所示是国产炭黑的检测报告中多环芳烃的实测数据。国产炭黑的原料油主要是煤

焦油, 其他是蒽油、萘油和乙烯焦油等。煤焦油是极其复杂的化学物质混合物, 主要组分是多环芳烃化合物和杂环化合物, 有几百种之多, 其中较多的是萘 (平均占 10%), 其他占 1% 以上的还有蒽、菲、芘、苊、茛、蒾、茈、茈烯、荧蒽等。炭黑使用的原料油品种和来源复杂, 导致炭黑中的多环芳烃的种类和含量差别很大, 这是橡胶制品 (特别是非轮胎橡胶制品) 企业很棘手的问题。由表 6 可见, 即使是同一公司同一牌号的炭黑产品, 其多环芳烃品种和总量也并不稳定, 使需要符合德国 GS 认证的橡胶制品很难达标, 即使已经达标, 但换了批号就出问题, 为此遭遇退货或罚款的案例也时有发生。

表 6 国产部分炭黑中多环芳烃含量的实测值 mg · kg⁻¹

项 目	N220	N330		N550		CZ500R	N660		N774	色素炭黑	CF炭黑
炭黑企业 ¹⁾	K	K	K	K	K	B	K	K	K	X	W
检测报告 ²⁾	a	b	c	b	d	e	b	b	c	f	g
苯并(a)芘	0.5	1.5	3.17	0.1	—	—	1	1	14.4	—	—
18种PAHs ³⁾					3.9 ⁴⁾	2.4 ⁵⁾				6.9 ⁶⁾	55.7 ⁷⁾
16种PAHs ⁸⁾	95	150	152	2			25	25	292		
8种PAHs ⁹⁾	3	4	7.23	0.2			2	2	51.6		

注: 1) K, B, X, W 均为中国炭黑企业。2) 检测公司/报告日期: a. Birrla Carbon (美)/2014-08-10; b. Birrla Carbon (美)/2012-08-16; c. Birrla Carbon (美)/2015-03; d. SGS (上海)/2014-05-24; e. SGS (上海)/2015-06-16; f. SGS (广州)/2012-04-23; g. SGS (上海)/2014-11-22。3) 德国 ZEK 01-08。4) 荧蒽 0.3, 芘 3.6, 其余 16 种未检出。5) 萘 1.9, 芘 0.5, 其余 16 种未检出。6) 萘 3.4, 菲 1.3, 荧蒽 1.0, 芘 1.2, 其余 14 种未检出。7) 萘 19.4, 苊 8.8, 菲 25.8, 荧蒽 1.7, 其余 14 种未检出。8) 美国 EPA。9) 欧盟 2005/69/EC。

作者简介: 谢忠麟 (1941—), 男, 广东乐昌人, 北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师, 从事非轮胎橡胶制品的开发以及特种橡胶、橡塑并用、热塑性弹性体、塑料改性等新型材料的应用研究工作。

美国卡博特 (Cabot) 公司开发了生产低 PAH 含量炭黑的专利方法^[51-52]。为橡胶制品行业应对欧盟多环芳烃新法规, 该公司新近推出替代传统橡

胶用炭黑的LP系列低PAH炭黑^[53](见表7)。

表7 卡博特公司低PAH炭黑

低PAH炭黑牌号	可替代的炭黑牌号
Spheron SO-LP	N539, N550, N650, N683
Spheron 4000-LP	N762, N772, N774
Vulcan 6-LP	N220

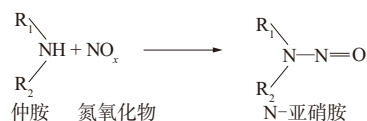
LP系列炭黑的多环芳烃含量的指标:苯并(a)芘含量最大值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、欧盟8种PAHs中每种含量的最大值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、德国GS认证18种PAHs总量的最大值为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我国的一些炭黑企业也在开发低PAH炭黑,已取得可喜的进展,例如表6中B公司的CZ500R炭黑。虽然目前国产低PAH炭黑因萘含量较大而令橡胶制品达不到GS认证的新要求,但仍希望引起重视。非轮胎橡胶制品企业盼望能获得更多、更好、更稳定的国产低PAH炭黑产品。

2.4 N-亚硝胺

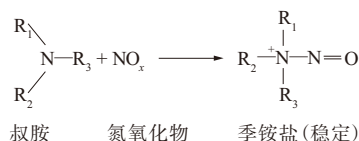
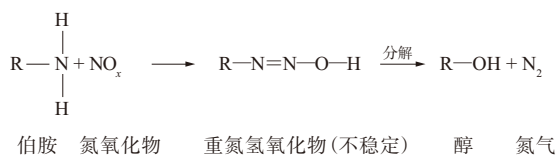
N-亚硝胺是含有N-亚硝基官能团(—N—N=O)物质的总称,目前在已发现的130多种N-亚硝胺类化合物中,80%以上的都是强致癌物。N-亚硝胺与DNA相互作用,发生烷基化,形成O⁶-甲基鸟嘌呤等,导致DNA损伤和诱发基因突变而引发癌症(见图5^[54])。

具有仲胺结构的橡胶助剂是产生N-亚硝胺的化学物质,它们在高温硫化时分解出来的仲胺以及残留在制品中的仲胺会与亚硝化剂(氮氧化物 NO_x ,主要成分是 NO_2 和 NO)反应生成稳定的致癌

物N-亚硝胺:



伯胺与氮氧化物反应后,生成的N-亚硝胺不稳定且容易分解,不会危害人类健康,叔胺不会生成N-亚硝胺:



大气中氮氧化物污染主要来源于生产和生活所用的煤、石油等燃料燃烧的产物(包括汽车及一切内燃机排放的 NO_x)。表8^[55]示出轮胎硫化车间的实测数据。由表8可见,具有仲胺结构的促进剂(TMTD, NOBS和DTDM)对N-亚硝胺的产生有很大的影响。

国内外对N-亚硝胺都严格禁限,管控标准和规范很多,表9示出了涉及橡胶和弹性体材料的部分标准管控的品种。橡胶制品生产和使用中产生N-亚硝胺的助剂主要是具有仲胺结构的硫化促进剂(也有少量其他助剂),国内外在研发和使用替

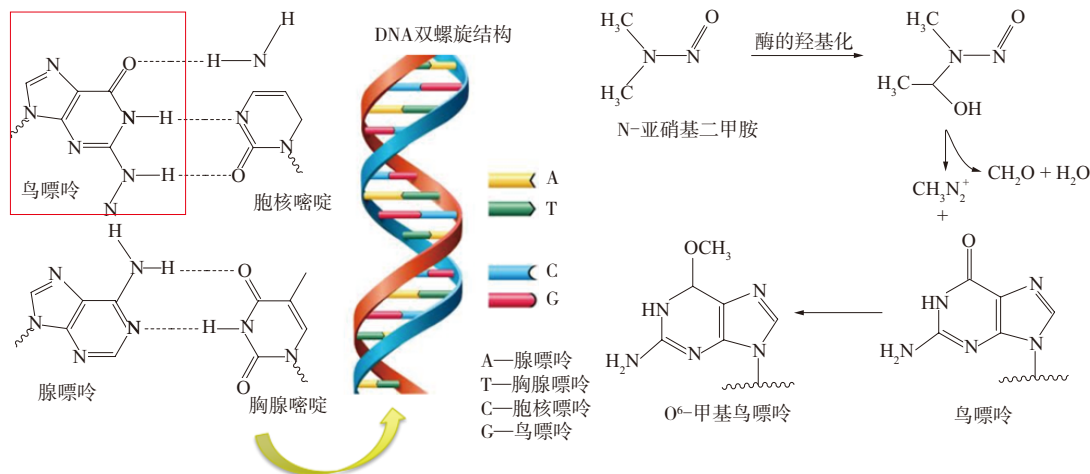


图5 N-亚硝胺致癌机理

表8 硫化过程中促进剂对生成N-亚硝胺的影响

促进剂	N-亚硝胺	挥发性N-亚硝胺		
		硫化时(气相)含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	过硫化时(气相)含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	硫化胶中含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
NOBS	N-亚硝基吗啉	8.4	9.1	329
OTTBS	N-亚硝基吗啉	2.2	5.1	44
OTOS+CZ	N-亚硝基吗啉	2.8	3.9	68
OTTBS+CZ	N-亚硝基吗啉	0.1	3.3	10
DTDM+NS	N-亚硝基吗啉			482
TMTD	N-亚硝基二甲胺			327

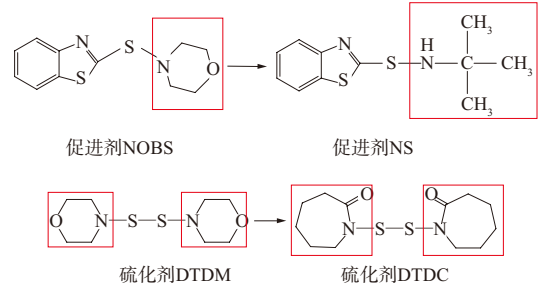
表9 国内外部分标准管控的N-亚硝胺

N-亚硝胺名称(缩写)	GB/T 24153 ^[56] (中)	GB 25038 ^[24] (中)	TGRS 552 ^[19] (德)	EN 12868 ^[20] (欧)	EN 71-12 ^[21] (欧)
N-亚硝基二丁胺(NDBA)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝胺二乙醇胺(NDELA)	×	×	✓	×	✓
N-亚硝基二乙胺(NDEA)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基二异丙胺(NDiPA)	×	×	✓	×	✓
N-亚硝基二甲胺(NDMA)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基二丙胺(NDPA)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基-N-乙基苯胺(NEPHA)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基甲基乙基胺(NMEA)	✓	×	✓	×	×
N-亚硝基甲基苯胺(NMPhA)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基吗啉(NMOR)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基哌啶(NPID)	✓	✓	✓	✓	✓
N-亚硝基吡咯烷(NPYR)	✓	✓	✓	✓	×
N-亚硝基二苯胺(NDPhA)	✓	×	×	×	×
N-亚硝基二苄胺(NDBzA)	✓	×	×	✓	✓
N-亚硝基二异壬胺(NDiNA)	×	×	×	✓	✓
N-亚硝基二异丁胺(NDiBA)	×	×	×	×	✓
总项数	12	9	12	11	13
禁限要求	胶鞋用橡胶中不应检出 制品生产场所 $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 儿童弹性体玩具限值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$):N-亚硝胺 0.05,N-亚硝基化合物 1				

代品方面做了许多工作,表10示出了橡胶制品配方中可供选用的主要替代助剂。

表10中环保替代品替代原则如下。

(1) 用伯胺或叔胺结构的助剂替代仲胺结构的助剂,例如:



(2) 目前,尚无具有硫化特性相当的商业化非仲胺类超促进剂替代仲胺类超促进剂(秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐),只好采用一些虽然在化学

结构上仍属于仲胺,但产生少量N-亚硝胺的促进剂。例如TBzTD(二硫化四苄基秋兰姆)和TiBTD(二硫化四异丁基秋兰姆)替代TMTD等秋兰姆促进剂,ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌)替代BZ等二硫代氨基甲酸盐促进剂。在这些促进剂中,由于苄基的相对分子质量大,二苄胺不易挥发,可减少胶料中N-亚硝胺的生成。另外,二异丁胺的支化结构具有空间位阻作用,使硫化时释放出的游离胺与亚硝化剂的反应受到抑制,从而产生的N-亚硝胺量大大减小。

普通秋兰姆促进剂与其替代品的比较如表11所示^[54]。

由表11可见,替代品TBzTD和TiBTD的亚硝胺产生量很低,其中TiBTD只有TMTD的0.01~0.02,而TBzTD未测出。

表10 产生致癌N-亚硝胺的助剂及环保替代品

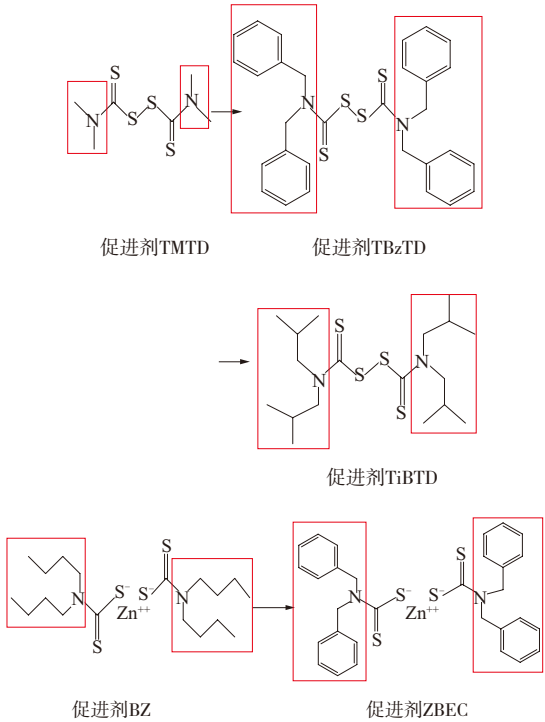
种 类	产生N-亚硝胺的助剂	环保替代品
促进剂		
次磺酰胺	NOBS, OTOS, DZ (DCBS), DiBS	NS (TBBS), OTTBS (OTTOS), CBBS, TBSI; CZ (CBS), AMZ
二硫代氨基甲酸盐	BZ (ZDBC), EZ (ZDC, ZDEC; TDEC (TL), PZ (ZMDC), PX (ZDMC)	ZBDC (ZBEC, DBZ) ¹⁾ ; 二硫代磷酸盐: ZBPD (ZBTP), ZDDP, ZDDT, TP, ZBOP, ZDT, ZAT, ZADT, ZDDT
秋兰姆	TMTD (TT), TETD, TMTM (TS), TBTD, DPTT, TRA	TBzTD ¹⁾ , TiBTd; 二硫代磷酸盐 (ZBPD等)
硫化剂		
硫代吗啉	DTDM	DTDC (CLD)
防老剂		
二硫代氨基甲酸盐	NBC (NBDC)	尚无直接替代品, 根据生胶品种选用其他防老剂

注: 1) 国家鼓励的有毒有害原料(产品)替代目录(2012年版)第77项: 促进剂ZBDC替代促进剂PZ, 第78项: 促进剂TBzTD替代促进剂TMTD。

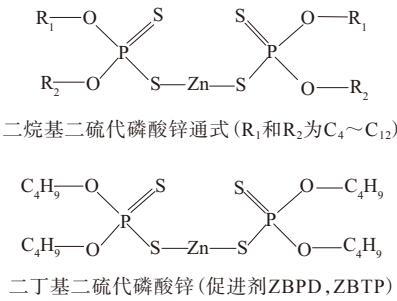
表11 普通秋兰姆促进剂与其替代品的比较

促进剂	亚硝胺质量分数×10 ⁹	相对分子质量(M _w)	相对分子质量之比
TMTD	约100	240	1.0
TMTM	80~100	208	0.9
TETD	20~40	296	1.2
TBTD	约10	408	1.7
TiBTd	1~2	408	1.7
TBzTD	0	544	2.3

替代例子:



(3) 采用无氮促进剂, 完全与N-亚硝胺无关。成功商业化的主要是二烷基二硫代磷酸盐, 多为锌盐:



近几年,我国高校、科研院所和生产企业在无/低N-亚硝胺促进剂和硫化剂的研发和应用方面做了许多工作^[57-60],特别是轮胎胶料中NS替代NOBS取得了卓著的成绩,为实现绿色轮胎生产提供了保证。TBzTD, ZBEC和DTDC在非轮胎工业制品(例如EPDM汽车密封条)和胶鞋领域也开始应用,但应用面尚不大,有待拓广,颇具市场潜力。

2.5 偶氮染料

REACH法规附录Ⅷ^[9]、德国TRGS 614^[22]、欧盟2002/61/EC^[23]和中国GB 25038—2010^[24]等法规和标准禁用有24种致癌芳香胺的偶氮染料,橡胶行业主要涉及胶鞋、胶布等非轮胎制品用织物。虽然禁限明确是致癌偶氮染料,但对于用这些芳香胺合成的某些偶氮着色剂也应避免使用,例如联苯胺黄类和永固桔黄G(中间体是致癌芳香胺3,3'-二氯联苯胺)、永固黄(中间体是致癌芳香胺3,3'-二甲基联苯胺)。

关于禁用染料请参阅文献[61], 本文不予赘述。

2.6 邻苯二甲酸酯增塑剂

二烷基邻苯二甲酸酯是聚氯乙烯(PVC)和许

多极性橡胶[丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)、氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化聚乙烯(CM)、氯醚橡胶(ECO)和丙烯酸酯橡胶(ACM)等]的重要增塑剂,历史悠久(1930年上市),量大面广。大量研究表明,邻苯二甲酸酯具有生殖毒性,在人体内发挥着类似雌性激素的作用,可干扰内分泌,使男性精液和精子减少,精子运动能力低下,精子形态异常,严重的会导致睾丸癌,危害男性生殖系统。这种物质也会通过女性的呼吸系统和皮肤进入体内,如果过多使用,会增加女性患乳腺癌的几率,还会危害到她们未来生育的男婴的生殖系统。因此,须对在食品、化妆品、儿童玩具以及橡塑制品等中的邻苯二甲酸酯进行严格管控。除了各国及欧盟有管控法规/标准外,一些知名品牌企业还有比这些法规/标准更严的标准,例如耐克和阿迪达斯公司在胶鞋中有限用标准(但我国强制执行的国标GB 25038—2010《胶鞋健康安全技术规范》尚未有限用)。表12示出部分法规/标准限用的邻苯二甲酸酯的品种和限值。

最常用的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)都在禁/限用之列,对非轮胎橡胶制品企业影响尤大。采用邻苯二甲酸酯增塑剂的替代品是大势所趋,近年来国内外工业应用的

替代品种主要有:a. 癸二酸酯,例如癸二酸二辛酯(DOS);b. 己二酸酯,例如己二酸二辛酯(DOA);c. 柠檬酸酯,例如乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC);d. 对苯二甲酸二辛酯(DOTP),例如美国Estman公司的Estman 168;e. 偏苯三酸三辛酯(TOTM);f. 醚-酯,例如己二酸双(丁氧基乙氧基)乙酯,如美国Rohm & Haas公司的TP-95,日本ADK公司的RS-107;g. 中、低相对分子质量聚酯,例如美国HallStar公司的己二酸聚酯、癸二酸聚酯、戊二酸聚酯、混合聚酯等;h. 1,2-环己烷二羧酸二(异壬基)酯,例如德国巴斯夫(BASF)的Hexamoll DINCH;i. 烷基磺酸苯酯,例如德国朗盛(Lanxess)的Mesamoll。以上增塑剂国内均有生产、销售或研发。

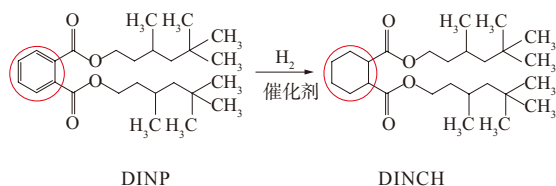
DOS在NBR中添加量有限,因为添加超限会喷出。而DOA对水体会造成污染而危害环境,日本丰田公司依据加拿大环境保护法(CEPA, 1999)对DOA进行管控(限值 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[44],因此两者都不是好的选择。ATBC容易抽出(多用于PVC玩具),TOTM增塑效果较差(适宜用于耐热电料),两者在NBR胶料中使用较少。其余5种邻苯二甲酸酯的环保替代品在非轮胎制品中较适宜应用,研究表明^[62],它们不具有危害人体的毒性。

DOTP是DOP的异构体,不属于邻苯二甲酸

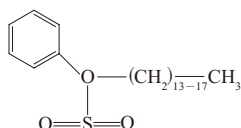
表12 部分法规/标准中限用的邻苯二甲酸酯

名 称	代号	CAS No.	法规/标准			
			REACH	SVHC	阿迪达斯A-01	耐克RSL
邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	28553-12-0	✓		✓	✓
邻苯二甲酸二正辛酯	DNOP	117-84-0	✓		✓	✓
邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	26761-40-0	✓		✓	✓
邻苯二甲酸(2-乙基己)酯	DEHP, DOP	117-81-7	✓	✓	✓	✓
邻苯二甲酸丁苄酯	BBP	85-68-7	✓	✓	✓	✓
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	84-74-2	✓	✓	✓	✓
邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	84-69-5			✓	✓
邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙)酯	DMEP	117-82-8		✓	✓	
邻苯二甲酸戊基异戊酯	DnIPP	776297-69-9		✓		
邻苯二甲酸二异戊酯	DIPP	605-50-5		✓		
邻苯二甲酸二正戊酯	DnPP, DPP	131-18-0		✓	✓	
邻苯二甲酸二正己酯	DnHP, DHP	84-75-3		✓	✓	
邻苯二甲酸二己酯,支链和直链		68515-50-4		✓		
邻苯二甲酸二C ₆ —C ₈ 支链烷基酯	DIHP	71888-89-6		✓	✓	
邻苯二甲酸二(C ₆ —C ₁₀)烷基酯		68648-93-1		✓		
邻苯二甲酸二C ₇ —C ₁₁ 支链烷基酯	DHNUP	68515-42-4		✓	✓	
共计项数			6	12	12	7
单项限值/(mg · kg ⁻¹)			1 000	1 000		
全项总计限值/(mg · kg ⁻¹)					500	500(婴幼儿及儿童) 1 000(成人)

酯类,价格比DOP稍高,且气味大。TP-95耐高低温性能优于DOP,与NBR相容性好,可以较大量填充,但价格高。中低相对分子质量聚酯在适当组成和相对分子质量的前提下(例如HallStar公司的某些产品),可以达到或优于DOP的性能。DINCH是目前相对看好的增塑剂,由邻苯二甲酸二壬酯(DINP)通过加氢反应使苯环氢化成环己烷,消除了对人体和环境的危害,反应式如下:



Mesamoll是烷基苯磺酸酯为主成分(质量分数为0.75~0.85)与烷基磺酸二苯酯(质量分数为0.15~0.25)的复合物,烷基为直链 C_{13} — C_{17} ^[63], Mesamoll的分子结构如下:



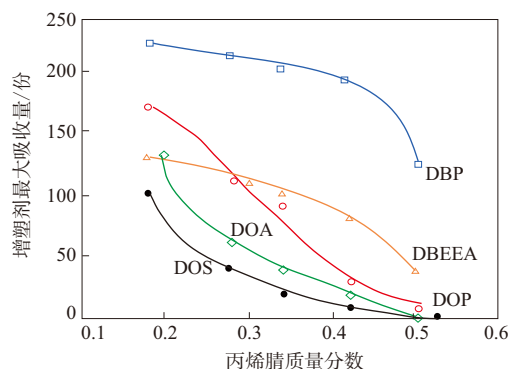
Mesamoll通过美国FDA认证,也被纳入欧盟指令90/128/EEC,是可用于与食品接触的产品,还符合德国DIN EN71玩具安全标准。Mesamoll与PVC、NBR和聚氨酯(PU)的相容性很好,有广泛的市场。朗盛公司的Krynac 3340F是一款替代NBR/DOP的新型环保充油NBR产品,在丙烯腈质量分数为0.33的高相对分子质量的NBR中充52份Mesamoll^[64],特别适宜生产低硬度印刷胶辊(邵尔A型硬度为25~30度)和其他低硬度橡胶制品。

图6^[65]和7^[66]及表13^[67]和14^[68-69]示出一些环保增塑剂替代邻苯二甲酸酯的部分试验结果。

近年我国在邻苯二甲酸酯替代增塑剂的研究和生产方面做了许多工作,合成和应用的文献时有报道^[70-74],但在橡胶制品中的应用远不及PVC及其制品。

参考文献:

- [51] 伊里娜·S·尤罗夫斯卡亚,威廉·L·西夫里特,史蒂文·J·利斯特,等.具有低的多芳香烃量的炭黑及其制造方法[P].中国:CN 101573417,2009-11-04.



DBEEA为己二酸双(丁氧基乙氧基)乙酯。

图6 NBR的丙烯腈含量对增塑剂吸收量的影响

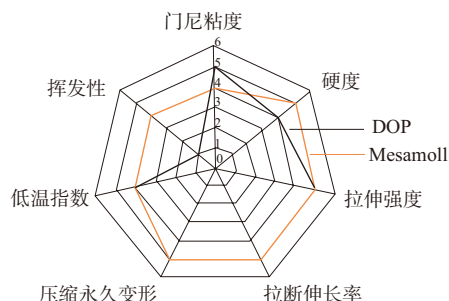


图7 Mesamoll和DOP对NBR性能的影响

表13 Mesamoll与DOP在NBR胶料中的应用对比

项 目	Mesamoll	DOP
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	39 (4)	35 (5)
邵尔A型硬度/度	53 (5)	56 (4)
拉伸强度/MPa	20.5 (5)	18.0 (5)
拉断伸长率/%	640 (5)	620 (5)
压缩永久变形(100 °C × 70 h)/%	17 (5)	15 (5)
低温指数/%	-15 (4)	-17 (4)
挥发率/%	-7 (4)	-17 (1)

注:试验胶料NBR(丙烯腈质量分数为0.33)、增塑剂等量;括号内数字为性能评级,0—6表征增塑剂对该项性能影响优劣的顺序,0—性能不符合要求,1—6为最差至最好。

[52] Yurovskaya Irina S, William L S Ifleet, Steven J List. Carbon Black Having Low PAH Amounts and Methods of Making Same[P]. USA: USP 8 034 316B2, 2011-10-11.

[53] Cabot Corporation. Low Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) [EB/OL]. http://www.cabotcorp.com/solutions/applications/industrial-rubber-products/low-pah?utm_source=lin-first-paragraph&utm_medium=press-release&utm_campaign=carbon-blacks-for-elastomer-reinforcement-2015-06-press-release-low-PAH-product-launch.

[54] Bear Hung. Environmental Solution in Rubber Industry[Z]. Taipei: Cosmos Chemical Co. Ltd., 2014.

[55] 佚名. 轮胎生产和使用过程中致癌和有毒物质的来源[J]. 江皖

表14 NBR胶料中增塑剂的比较

项 目	环保增塑剂				邻苯二甲酸酯	
	DINCH	DOTP	TP-95	生物基增塑剂 ¹⁾	DOP	DINP
邵尔A型硬度/度	59	60	60	61	62	58
300%定伸应力/MPa	8.0	8.1		9.1	9.0	7.3
拉伸强度/MPa	14.7	16.1	13.8	15.5	16.0	14.3
拉断伸长率/%	520	605	495	515	555	615
脆性温度/℃	-35	-35	-42	-32	-32	-36
玻璃化温度(T_g)/℃			-44.8			
热空气老化(125℃×70 h)后						
邵尔A型硬度变化/度	13	12		8	14	8
拉伸强度变化率/%	15	12		13	15	16
拉断伸长率变化率/%	-40	-40		-35	-41	-29
质量变化率/%	-7.5	-5.4	-3.5	-3.5	-8.2	-2.7
浸IRM 903 [#] 油(125℃×70 h)后						
邵尔A型硬度变化/度	16	5		5	4	2
拉伸强度变化率/%	-8	-6		-2	-2	5
拉断伸长率变化率/%	-37	-39		-34	-38	-31
体积变化率/%	-12.9	0.4	-0.5	0.9	0.5	4.0
质量变化率/%	-10.9	-0.6	-0.8	-0.6	-0.7	3.0
浸燃油C(23℃×70 h)后						
邵尔A型硬度变化/度	-23	-23		-24	-25	-27
拉伸强度变化率/%	-55	-51		-46	-49	-52
拉断伸长率变化率/%	-49	-50		-47	-50	-56
体积变化率/%	40	38		38	38	48
质量变化率/%	26	24		24	24	32

注:1) 美国HallStar公司的PLASTHALL[®] PR-A610, 是该公司替代邻苯二甲酸酯的新型增塑剂, 经美国农业部(USDA) 认证为100%生物基的可再生原材料, 具体成分不详。试验配方为NBR(Kynac 3345F) 100, 炭黑N660 65, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂RD 1, 增塑剂 20, 硫黄 0.4, 促进剂DM 2, 促进剂PZ 1.5。

兰, 摘译. 世界橡胶工业, 2014, 41(6): 49-54.

[56] GB/T 24153—2009. 橡胶及弹性体材料 N-亚硝基胺的测定[S].

[57] 彭华龙, 王小萍, 罗远方, 等. 促进剂NS的制备及硫化特性研究[J]. 橡胶工业, 2008, 55(7): 412-415.

[58] 刘勇, 连加松, 连四海. 两种无亚硝基促进剂ZBEC和TBzTD[EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-146558016860.html>.

[59] 爱斯卡尔. 无毒环保型硫化促进剂TBzTD及其原料二苄胺的合成[J]. 中国石油和化工, 2008(13): 50-51.

[60] 刘小钉, 祁世宁, 孙富强. N,N'-二硫代己内酰胺的合成及其在天然橡胶中的应用[J]. 科技情报的开发与应用, 2001, 21(21): 187-189.

[61] 章杰. 禁用染料和环保型染料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[62] Michael A Babich. Review of Exposure and Toxicity Data for Phthalate Substitutes[R]. New York: Versar Inc., Syracuse Research Corporation, 2010-01-15.

[63] Facklam Thomas, Job Karsten. Plasticizer Preparations with Good Gelling Properties[P]. USA: USP 012 999A1, 2012-05-24.

[64] Don M. Tsou. NBR on a Roll[J]. Rubber Journal Asia, 2001, 26(179): 3-4.

[65] 日本ゴム協会. ゴム工業便覧[M]. 4版. 东京: 日本ゴム協会, 1994: 242.

[66] 佚名. Ecological Plasticizer for Outstanding Performance in

NBR[EB/OL]. <http://www.chemtech-online.com/events/chemtech/2010/01/ecological-plasticizer-for-outstanding-performance-in-nbr.php>.

[67] HallStar Company. HallStar Phthalate Alternatives Comparison in Medium ACN Nitrile[Z]. Chicago: The HallStar Company Technical Publication, 2008.

[68] HallStar Company. TP-Series Plasticizers[Z]. Chicago: The HallStar Company Technical Publication, 2003.

[69] Melanie Wiedemeier. 朗盛环保生态增塑剂Mesamoll在NBR中的突出性能[J]. 吴建男, 摘译. 橡胶工业, 2009, 56(9): 575.

[70] 费柳月, 蒋平平, 卢云, 等. 聚酯增塑剂的合成与分析[J]. 塑料助剂, 2005(3): 35-41.

[71] 郭立耀. 混合聚酯的生产方法[P]. 中国: CN 1837258A, 2006-09-27.

[72] 郭立耀. 低分子量聚酯增塑剂的生产方法[P]. 中国: CN 101456945A, 2009-06-17.

[73] 石万聪. 新型增塑剂环己烷二羧酸二烷基酯[J]. 塑料助剂, 2010(1): 17-22.

[74] 魏明勇. 环保二元醇醚酯增塑剂的合成及在橡胶中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2009.

(未完待续)