

氯丁橡胶环保促进剂MTT的试验

蔡海军¹, 宗 胜¹, 王巧福¹, 谢忠麟^{2*}

(1. 苏州华东橡胶工业有限公司, 江苏 苏州 215134; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 试验研究环保促进剂MTT(3-甲基-2-噻唑硫酮)替代促进剂ETU(亚乙基硫脲)的效果。结果表明,按标准检验配方进行对比,MTT-80和MTT的性能均优于ETU。按实用试验配方进行对比,对于W型氯丁橡胶(CR)SN232和M-40,与含ETU胶料相比,含MTT-80胶料的焦烧安全性好,硫化曲线平坦,耐热老化性能优异,耐臭氧性能相当,拉伸性能稍逊,但也有较好水平,以MTT-80替代ETU具有实用生产价值;而对于WRT型CR(S-40V),含MTT-80与ETU的胶料性能差距较大,还需进一步探讨。

关键词: 氯丁橡胶;亚乙基硫脲;3-甲基-2-噻唑硫酮;促进剂;硫化行为;耐热性

中图分类号: TQ333.5; TQ330.38⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)04-0216-06

促进剂ETU(亚乙基硫脲,即促进剂NA-22)是硫醇调节型氯丁橡胶(CR)广泛使用的关键促进剂,由于有致癌和生殖毒性^[1],已被列入SHVC(高关注物质)清单,而且在硫化或高温使用过程中散发出有毒的芥子气^[2],需要替代。

迄今采用过的促进剂ETU替代品主要有:1)非ETU的硫脲^[3-6],如二乙基硫脲(DETU)、二苯基硫脲(DPTU)、二丁基硫脲(DBTU)和三甲基硫脲(TMU),这些硫脲也会释放芥子气^[7],从发展眼光来看不宜推荐;2)噻唑类杂环化合物,如MTT(3-甲基-2-噻唑硫酮,又名3-甲基噻唑-2-硫酮、3-甲基-2-噻唑烷硫酮、3-甲基-四氢噻唑-2-硫酮)^[8]和TMO(2-硫代-3-甲基氧代噻唑烷);3)噻二唑类杂环化合物,如DMTD(2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑)^[2]和DMTD二聚物[5,5'-二硫代双(1,3,4-噻二唑-2-硫醇)]^[9];4)成分未详的新品,如2014年推出的SMR102^[10]。

在上述替代品中,MTT的化学结构与ETU接近,都是五元环,而且都有硫酮基团(C=S),此基团可以与CR的烯丙基氯反应而形成交联点,促进氧化锌对CR的交联,适宜作ETU的替代品。20世纪60年代就发现2-噻唑硫酮可以用作CR的硫化

促进剂^[11],1985年德国莱茵化学公司推出MTT,商品名Rhenocure CRV/LG;为提高在胶料中的分散性,又推出了Rhenogran MTT-80。CR检验标准ASTM D 3190—2008^[12]、ISO 2475:1999^[13]和GB/T 21462—2008^[14]都指定在检验配方中使用MTT-80。Rhenogran MTT-80在欧洲使用比较普遍,近几年我国开展了MTT的研制工作^[15-16],已有几家助剂企业生产MTT或MTT-80供应市场。

关于在CR中用MTT或MTT-80替代ETU,虽然国内有一些报道^[17-20],但未涉及国内使用最广的W型CR。因此,本工作采用W型CR(SN232)的标准检验配方对MTT-80替代ETU进行试验,并对以W型CR(SN232和M40)以及WRT型CR(S-40V)为主料的实用配方胶料的硫化特性和物理性能进行评价,以验证MTT-80替代ETU的效果,为实际的生产应用做技术准备。

1 实验

1.1 主要原材料

CR:1)牌号SN232,聚氯丁二烯,硫醇调节型,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为42~54,山纳合成橡胶有限责任公司产品;2)牌号M-40,聚氯丁二烯,硫醇调节型,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为43~53;3)牌号S-40V,氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物,硫醇调节型,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为43~53,后两者均为日本电气化

作者简介:蔡海军(1980—),男,江苏淮安人,苏州华东橡胶工业有限公司助理工程师,主要从事胶管的配方和工艺以及新产品的开发工作。

*通信联系人

学工业公司产品。3-甲基-2-噻唑硫酮:1) 牌号 Rhenogan MTT-80(简称MTT-80), MTT质量分数为0.80的聚合物载体预分散母粒,德国莱茵化学公司产品;2) 牌号MTT,纯品粉料,濮阳蔚林化工股份有限公司产品。ETU, 牌号NA-22,上海加成化工有限公司产品。炭黑N550和N774,江西黑猫炭黑股份有限公司产品。氧化镁,牌号Kyowamag 150,日本协和化学工业公司产品。防老剂ODA,华星(宿迁)化学有限公司产品。防老剂4010NA,中国石化集团南京化学工业有限公司产品。癸二酸二辛酯(增塑剂DOS),上海蓝帆化工有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 标准检验配方

配方A:参照GB/T 21462—2008《氯丁二烯橡胶(CR) 评价方法》规定的试验配方3(硫醇型CR),促进剂采用MTT-80;配方B:同配方A,但促进剂采用MTT,其用量经折算与MTT有效含量相等;配方C:参照山纳合成橡胶有限责任公司现行企业标准Q/140200SNX002—2012,促进剂采用ETU。

标准检验配方见表1。

表1 标准检验配方				份
组 分	配方编号			
	A	B	C	
CR (SN232)	100	100	100	
间接法氧化锌	5	5	5	
氧化镁	4	4	4	
硬脂酸	0	0	0.5	
促进剂MTT-80	0.45	0	0	
促进剂MTT	0	0.35	0	
促进剂ETU	0	0	0.35	

1.2.2 制品试验配方

试验配方共分3组6个配方:配方SA,SB和SC中CR相应使用SN232,M-40和S-40V,前两种相当于美国杜邦公司的W型CR,后一种相当于美国杜邦公司的WRT型CR,后缀-1表示使用促进剂ETU,后缀-2表示使用促进剂MTT-80。试验配方参照防尘罩配方拟定(见表2),目的是通过试验评价用MTT-80替代ETU的效果。S-40V使用的促进剂ETU和MTT-80用量均比SN232和M-40大,这是因为WRT型CR要想达到W型CR的硫化速度,促进剂的用量需要增加50%以上。

表2 制品试验配方							份
组 分	配方编号						
	SA-1	SA-2	SB-1	SB-2	SC-1	SC-2	
CR (SN232)	100	100	0	0	0	0	
CR (M-40)	0	0	100	100	0	0	
CR (S-40V)	0	0	0	0	100	100	
促进剂ETU	0.7	0	0.7	0	1	0	
促进剂MTT-80	0	1	0	1	0	1.5	

注:配方其余组分及用量为炭黑N550 20,炭黑N774 30,间接法氧化锌 5,氧化镁 4,硬脂酸 1,防老剂ODA 2,防老剂4010NA 1,石蜡 1,增塑剂DOS 25,促进剂TMTD 0.5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,无锡橡胶机械厂产品;50 t 平板硫化机,宜兴市轻工机械厂产品;MDR2000E型无转子硫化仪和MV2000E型门尼粘度仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;AI-7000S型拉力试验机,中国台湾高铁仪器检测有限公司产品;401A型老化箱,启东市双棱测试设备有限公司产品;XK-9020型脆性温度试验机、XK-6060型耐油试验仪和XK-8070型臭氧老化试验箱,昆山向科检测仪器有限公司公司产品;Spectrum 100型傅里叶转换红外光谱仪,美国珀金埃尔默(PerkinsElmer)公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 标准检验配方试样

按GB/T 21462—2008规定的开炼法操作程序进行混炼和硫化。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃×15 min。

1.4.2 制品试验配方试样

按常规的混炼程序在开炼机上进行混炼。加料顺序为:CR→氧化镁、防老剂、硬脂酸、石蜡→炭黑和增塑剂DOS交替加入→氧化锌、促进剂,混合均匀、薄通、下片、冷却后,放置24 h后返炼,在平板硫化机上硫化,硫化条件为170 ℃×10 min,但压缩永久变形试样的硫化条件为170 ℃×15 min。

1.5 测试分析

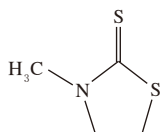
红外光谱分析:MTT采用KBr压片法、MTT-80采用直接压片法测定。

胶料性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

MTT的化学结构如下所示,是具有硫酮基和



甲基的噻唑五元环结构。图1所示为促进剂MTT和MTT-80的红外光谱(局部),并参考文献^[15-16,21]以及化学结构类似的4-甲基噻唑烷-2-硫酮的红外光谱^[22]进行解析。

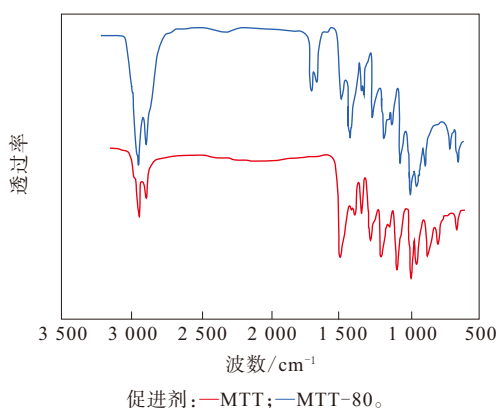


图1 促进剂MTT和MTT-80的红外光谱

从图1可以看出,MTT/MTT-80在 $1\,226/1\,226\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{S}$ 双键的伸缩振动吸收峰, $1\,023/1\,018\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{S}$ 单键的伸缩振动吸收峰, $1\,104/1\,103\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 单键的伸缩振动吸收峰, $982/982$ 和 $906/906\text{ cm}^{-1}$ 为五元杂环的骨架弯曲振动吸收峰, $1\,310/1\,309\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲吸收峰, $1\,504/1\,503\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_3$ 的反对称弯曲吸收峰, $2\,921/2\,918\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 不对称振动的吸收峰, $2\,862/2\,860\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 对称振动的吸收峰。以上特征吸收峰均说明MTT和MTT-80都是含有硫酮官能基团和甲基的五元氮杂环化合物,符合3-甲基-2-噻唑硫酮的结构特点。精确地表征受试物质的化学结构和纯度需要相应采用核磁共振波谱法和高效液相色谱分析,本研究未进行这方面的工作。

MTT-80的红外光谱与MTT还有些区别: $1\,737\text{ cm}^{-1}$ 为 $>\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 722 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆吸收峰。参照德国莱茵化学公司资料得知:Rhenogran MTT-80的聚合物载体为三元乙丙橡胶(EPDM)或乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA),因此可以判断本试验所用MTT-80的载体是EVA而不是EPDM。

2.2 标准检验配方胶料的性能对比

标准检验配方胶料的性能测试结果如图2和表3所示。表中硫化速率(V_c)按文献[23]计算, $V_c=100/(t_{90}-t_{s1})$,数值越大表示硫化速度越快。用硫化仪的最大转矩与最小转矩之差来表征交联密度是简便可行的传统方法,而且业已经过研究确认可以定量表征交联密度^[24]。本研究以最大转矩与最小转矩之差来表征交联程度,差值越大表示交联程度越高。

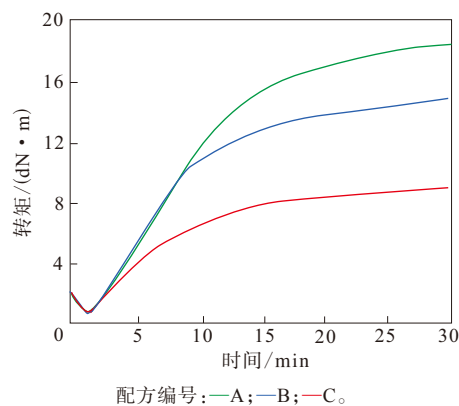


图2 标准检验配方胶料的硫化曲线(160 °C)

表3 标准检验配方胶料的硫化特性和物理性能

项 目	配方A	配方B	配方C	企业标准
硫化仪数据(160 °C)				
最小转矩/(dN·m)	0.9	1.0	0.8	
最大转矩/(dN·m)	18.5	14.9	9.0	
最大转矩与最小转矩之差/(dN·m)	17.6	13.9	8.2	
t_{s1}/min	2.3	1.3	2.7	
t_{s2}/min	3.2	2.9	3.8	
t_{10}/min	3.0	2.3	2.5	
t_{90}/min	19.0	17.8	18.7	
V_c/min^{-1}	5.78	6.06	6.25	
邵尔A型硬度/度	48	48	47	
100%定伸应力/MPa	1.01	0.96	0.90	
300%定伸应力/MPa	1.78	1.65	1.70	
500%定伸应力/MPa	4.3	4.1	3.6	≥ 4.0
拉伸强度/MPa	20.23	19.75	14.28	≥ 13.0
拉断伸长率/%	900	933	732	≥ 700
拉断永久变形/%	4	11	10	

从图2和表3可以看出,MTT-80与ETU类似,都能有效硫化W型CR(SN232)。与使用ETU的企业标准配方C胶料相比,使用MTT-80的配方A胶料的交联程度高,表现为定伸应力和拉伸强度高、拉断永久变形低。3个配方胶料的硫化速度比较

接近,但配方C胶料略高。配方A胶料的拉伸性能都达到了企业指标要求,且高于使用ETU的配方C胶料。另外,用MTT替代MTT-80的配方B胶料的硫化速度、交联程度以及拉伸性能均与MTT-80胶料相近,虽然ASTM和GB标准都必须使用MTT-80或质量分数为0.80的MTT,但可以从另一角度判断,在实际生产中也可以采用MTT。由于德国莱茵化学公司的MTT-80除了含有载体EVA或EPDM外,还含有分散剂等助剂,有利于在CR胶料中的分散,可获得较好的性能。使用MTT需要注意混炼工艺,使之在胶料中分散均匀。我国目前有一些市售的质量分数为0.80的MTT,本工作仅对它们与莱茵MTT-80进行对比,还需进一步试验。

2.3 制品试验配方胶料的性能对比

2.3.1 加工性能

制品试验配方混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间测试结果见表4。

项 目	配方编号					
	SA-1	SA-2	SB-1	SB-2	SC-1	SC-2
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	25	25	31	34	29	29
门尼焦烧时间 t_5 /min	23.0	44.4	11.3	31.7	20.0	40.5

从表4可以看出,含ETU和MTT-80的相同牌号CR的门尼粘度基本相同,但含MTT-80比含ETU的相应牌号CR混炼胶的门尼焦烧性能好,可以提高CR的加工安全性。

2.3.2 硫化特性

制品试验配方胶料的硫化曲线如图3所示,硫化特性参数见表5。

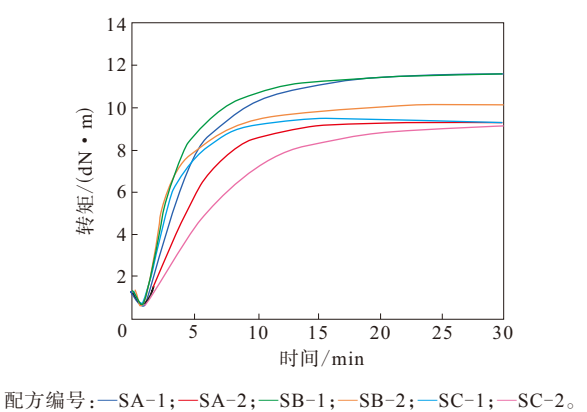


图3 制品试验配方胶料的硫化曲线(170℃)

项 目	配方编号					
	SA-1	SA-2	SB-1	SB-2	SC-1	SC-2
最小转矩/(dN·m)	0.5	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6
最大转矩/(dN·m)	11.5	9.3	11.6	10.1	9.5	8.9
最大转矩与最小转矩之差/(dN·m)	11.0	8.7	10.9	9.4	8.9	8.3
t_{10} /min	1.7	1.8	1.1	1.1	1.2	2.1
t_{50} /min	3.6	4.2	2.7	2.3	2.5	5.5
t_{60} /min	4.5	5.0	3.7	3.0	3.1	6.8
t_{90} /min	10.8	10.0	8.6	8.4	6.9	13.6
V_c /min ⁻¹	9.3	11.5	13.3	13.7	17.5	3.8

从图3可以看出,除了配方SC-1(S-40V/ETU)胶料有轻度硫化返原现象、配方SC-2(S-40V/MTT-80)硫化迟缓外,其他4个配方胶料的硫化曲线平坦。含ETU混炼胶的最大转矩和交联程度都高于含MTT-80的混炼胶。两组W型CR的硫化速度比较接近,说明从硫化速度考虑可以用MTT-80替代ETU。

2.3.3 物理性能

制品试验配方硫化胶的物理性能见表6。

项 目	配方编号					
	SA-1	SA-2	SB-1	SB-2	SC-1	SC-2
邵尔A型硬度/度	54	51	54	51	55	51
100%定伸应力/MPa	1.87	1.59	1.94	1.72	2.06	1.71
300%定伸应力/MPa	9.88	8.46	10.84	9.35	11.27	8.56
拉伸强度/MPa	13.40	12.74	15.08	11.64	12.50	12.17
拉断伸长率/%	362	406	375	337	322	395
拉断永久变形/%	5	3	2	2	10	6
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	34	35	33	30	31
100℃×70h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+4	+5	+2	+4	+5	+7
拉伸强度变化率/%	-5	+6	-7	+17	+2	-8
拉断伸长率变化率/%	-8	0	-9	+7	-6	-16
压缩永久变形(100℃×22h)	18	20	14	16	15	23
脆性温度/℃	-57	-57	-57	-55	-55	-57
耐油性 ¹⁾						
体积变化率/%	59	69	58	34	59	73
质量变化率/%	42	49	42	20	41	51
耐臭氧老化性能 ²⁾	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂	无龟裂

注:1) 903#油,100℃×70h;2) 臭氧体积分数 50×10⁻⁸,温度 40℃,伸长率 20%,暴露时间 72h。

从表6可以得出如下结果。

(1) 硬度:用MTT-80替代ETU后,硫化胶的邵尔A型硬度均有所下降,在试验范围内下降了3~

4度。

(2) 拉伸性能: 含ETU硫化胶的定伸应力和拉伸强度都高于含MTT的硫化胶, 这与表5相对应, 说明前者的交联程度大于后者, 尤其是SB-1与SB-2差距较大, 但SA-1与SA-2差距较小, 初步认为CR SN232用MTT-80替代ETU比M-40更为合适。这种情况与2.2节所述不一致, 前述配方A(用MTT-80)硫化胶的拉伸强度高于配方C(用ETU)硫化胶, 这可能是由于炭黑填充胶与纯胶的差异所致。

(3) 撕裂强度: 用MTT-80替代ETU后, 硫化胶的撕裂强度保持相同水平。

(4) 耐热空气老化性能: 对于W型CR(SN232和M-40), 含MTT-80的硫化胶耐热空气老化性能明显优于含ETU的硫化胶; 而对于WRT型CR(S-40V), 含MTT-80的硫化胶耐老化性能不如含ETU的硫化胶, 这是由于含MTT-80的胶料的硫化速度和交联程度均比含ETU的胶料低。

(5) 压缩永久变形: 含MTT-80的SN232和M-40胶料的压缩永久变形性能比含ETU的胶料稍差, 但比较接近; 而由于交联程度较低的原因, 含MTT-80的S-40V胶料的压缩永久变形性能比含ETU的胶料差。

(6) 耐寒性能: 3组6个制品试验配方硫化胶的脆性温度相近, 说明MTT-80替代ETU对硫化胶的耐寒性能无影响。

(7) 耐油性能: 含ETU的3种胶料(配方SA-1, SB-1和SC-1)的体积变化率和质量变化率几乎相同; 而含MTT-80的配方SA-2和SC-2的胶料则相应变化率大些。需要特别指出的是, 配方SB-2胶料的体积变化率和质量变化率比配方SB-1胶料小得多, 说明对于M-40CR, 用MTT-80替代ETU可以获得更好的耐油性能, 但由于试验次数少, 还不能做出如此结论, 有待进一步研究。

(8) 耐臭氧老化性能: 在本试验条件下MTT-80替代ETU后仍能保持ETU硫化胶良好的耐臭氧老化性能。

综上所述, 可以认为在本试验选用的两种硫醇调节W型CR(SN232和M-40)中可以采用MTT-80替代ETU。而在所用的WRT型CR(S-40V)中, 与含ETU胶料相比, 含MTT-80胶料的硫化速度

慢、交联程度低、物理性能较差。分析认为, WRT型CR虽然也是硫醇调节型, 但与W型CR的单体组成不同, W型CR是2-氯-1,3-丁二烯的均聚物, 而WRT型CR则是2-氯-1,3-丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物, 由于共聚单体的加入, 两种单体结构单元在分子链中呈交替和无规排列, 与W型CR相比, WRT型CR的分子序列的规整性和结晶度降低, 从而改善了抗结晶性能。但是, 在改善耐寒性能的同时也带来了迟延硫化的倾向。

为了提高MTT硫化W型CR的速度, 可以增大MTT的用量, 例如2份MTT(相当于2.5份MTT-80)的硫化速度已比标准ETU用量(0.7份)快, 但1份MTT(相当于1.25份MTT-80)还是慢得多^[18]。在MTT-80硫化体系中, 用硫化活化剂 Rhenogran HPAC-70替代氧化镁, 焦烧性能好、硫化速度快, 特别是具有优异的耐老化性能, 如果采用MTT-80/HPAC-70/TCY-70并用, 则硫化速度进一步提高^[25]。Rhenogran HPAC-70是质量分数为0.60的防老剂MMB(甲基-2-巯基苯并咪唑)和DBU[1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳-7-烯]与质量分数为0.40的聚合物载体的预分散母粒。最近, 朗盛公司开发出专为MTT硫化的新型W型硫醇改性CR——Baypren 110 A VP, 当MTT用量(0.5份)和硫化温度(160℃)不变时, 其硫化速度比普通W型硫醇调节型CR(Baypren 110)快得多, 而且硫化曲线接近理想曲线(Baypren 110的硫化曲线是不拐弯的斜线)^[26]。

3 结语

对于W型硫醇调节型CR, 促进剂MTT是ETU的良好替代品, 具有在实际生产中应用的可能性。考虑到MTT价格高, 如何降低其用量也是一项重要课题。WRT型硫醇调节型CR使用MTT, 硫化速度慢, 还需要进一步研究。

参考文献:

- [1] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Some Thyrotropic Agents[A]. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2001: 659-701.
- [2] 范汝良. 汽车密封条生产过程中的VOC成因及低气味解决方案[A]. 第8届车用密封条设计制造技术研讨会, 上海: 2014-11-28.
- [3] Dupont Performance Elastomers. Technical Information: A Guides,

- Compounding and Processing of Neoprene Rubber[Z]. Technical Information. Rev, 2008:4.
- [4] 佚名. 法国生产硫化剂乙烯基硫脲替代品[J]. 涂学忠, 译. 橡胶工业, 2005, 52(6):356.
- [5] Bear Hung. Environmental Soltion in Rubber Industry[EB/OL]. [http://www.rubbercenter.org/files/cluster/presentation Bear. pdf](http://www.rubbercenter.org/files/cluster/presentation%20Bear.pdf).
- [6] 黄良平, 杨军. CR用快速硫化体系[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(10):9-10.
- [7] Harald Kleinknecht. Modern Rubber Additives to Avoid Hazardous Substances[EB/OL]. [http://lanxess.com/uploads/tx_lxsmatrix/LXS_RCH_Kleinknecht_181011_16-9_engl. final. pdf](http://lanxess.com/uploads/tx_lxsmatrix/LXS_RCH_Kleinknecht_181011_16-9_engl_final.pdf).
- [8] Klingender R C. Handbook of Specialty Elastomers[M]. New York: CRC Press, 2008:17.
- [9] Yarzabal Z. 取代ETU的无亚硝胺替代品[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-598031112.html>.
- [10] Max Liu, Keith Berry, Kelyvn Soars. Robac SRM102, a New Safe and Effective Replacement for ETU in Polychloroprene[A]. 186th Meeting of Rubber Division[C]. Paper 42. Nashville: ACS, 2014-10-14.
- [11] Sullivan F A V, Westifield, Lindaw A C. Vulcanization of Elastomeric of Compositions[P]. USA:USP 3 370 051, 1968-02-20.
- [12] ASTM D 3190—1995. Standard Test Method for Rubber—Evaluation of Chloroprene Rubber (CR)[S].
- [13] ISO 2475: 1999. Chloroprene Rubber (CR) —General—Purpose Types—Evaluation Procedure[S].
- [14] GB/T 21462—2008. 氯丁二烯橡胶 (CR) 评价方法[S].
- [15] 胡智武, 谢峰, 郭澎湃, 等. 橡胶硫化促进剂3-甲基-2-噻唑硫酮的制备[J]. 内江师范学院学报, 2012, 27(4):33-36.
- [16] 宋振军. 3-甲基四氢噻唑-2-硫酮 (MTT) 的合成与表征[EB/OL]. [http://www.doc88.com/p-2166612707335. html](http://www.doc88.com/p-2166612707335.html).
- [17] Fuchs E, Reinartz K S. Improvement of the Crosslinking of Polychloroprene[A]. 154th Meeting of Rubber Division[C]. Nashville:ACS, 1998-09-29.
- [18] Fuchs E, Reinartz K S. Improvement of the Crosslinking of Polychloroprene[J]. Kautchuk und Gummi Kunststoffe, 2000, 53(7/8):419-425.
- [19] 吕庆. 环保减震CR胶料的研制[J]. 橡胶工业, 2013, 60(6):362-366.
- [20] 潘建茂, 孙森, 吴贻珍. 促进剂MTT对硫黄调节型氯丁橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技, 2014, 12(11):21-24.
- [21] 李思琦, 张昱, 王新宇, 等. 有机物中碳硫双键的波谱学研究[EB/OL]. <http://page.renren.com/601819793/channel-noteshow-917904786>.
- [22] 化学专业数据库: 红外谱图数据库. 4-甲基噻唑烷-2-硫酮[EB/OL]. [http://chemdb.sgst.cn/scdb/default. html](http://chemdb.sgst.cn/scdb/default.htm).
- [23] Van Duin M, Dees M, Dikland H. Advantage of EPDM Rubber Peroxides with a Third Monomer. Part 1: Improved Peroxide Curing Efficiency in Window Gasket Applications[J]. Kunstsch und Gummi Kunststoffe, 2008, 61(5):233-234.
- [24] GB/T 16584—1996. 橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性[S].
- [25] Saewe M, Kleiknecht H, Issel H-M, et al. Cure System for High Performance Rubber Applications[A]. The 5th International Conference[C]. Rubber-Chem. 2006, Paper 9. Munich: 2006-12-05.
- [26] Varnhorn K, Neuner T, Josten R, et al. New Option with Baypren [EB/OL]. [http://www.sgf.se/wp-content/uploads/Baypren-New-development-with-old-polymer. pdf](http://www.sgf.se/wp-content/uploads/Baypren-New-development-with-old-polymer.pdf).

第7届全国橡胶制品技术研讨会论文(一等奖)

Test of Environmentally-Friendly Accelerator MTT for CR

CAI Haijun¹, ZONG Sheng¹, WANG Qiaofu¹, XIE Zhonglin²

(1. Suzhou East China Rubber Industry Co., Ltd, Suzhou 215134, China; 2. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: In this study, environmentally-friendly accelerator MTT (3-methyl-2-thiazolyl-thione) was applied in CR compound and compared with accelerator ETU (ethylene thiourea). The results showed that, using standard formula, the performance of MTT-80 and MTT were better than ETU. With practical formula, it was found that in W-type CR (SN 232 and M-40) compound, compared with the ETU compound, the MTT-80 compound had better scorch safety, flat vulcanization curve, better heat aging properties, equivalent ozone resistance, slightly inferior tensile properties which, however, were still at a good level, and thus MTT80 could be used to replace ETU in practical production. For WRT-type CR (SV-40), there was a big difference between compound properties of MTT-80 and ETU compounds, and further study was needed.

Key words: CR; ethylene thiourea; 3-methyl-2-thiazolyl-thione; accelerator; vulcanization behavior; heat resistance