

# 环保促进剂MTT在氯丁橡胶中的应用试验

李卉<sup>1,2</sup>, 李云峰<sup>1,2</sup>, 赵红霞<sup>1,2</sup>, 王才朋<sup>1,2</sup>

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究环保促进剂MTT替代促进剂ETU在氯丁橡胶(CR)中的应用, 并与促进剂DETU和DPTU进行对比。结果表明: 与促进剂DETU、DPTU相比, 促进剂MTT等量替代促进剂胶料的焦烧安全性好, 硫化速度较快, 交联密度较大, 拉伸性能较好, 压缩永久变形较小, 且无毒环保。

**关键词:** 促进剂; 氯丁橡胶; 环保; 交联密度; 压缩永久变形

**中图分类号:** TQ333.5; TQ330.38<sup>+</sup>5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)00-00-03

氯丁橡胶(CR)是一种综合性能优异的通用合成橡胶, 具有良好的物理性能和动态力学性能, 优异的耐老化、耐燃、耐油和耐化学腐蚀等性能, 广泛用于各个行业。通常采用金属氧化物硫化, 有时配合有机促进剂, 以提高硫化速度和交联密度。CR最常用的促进剂ETU含有有毒有害物质, 有致癌和导致胎畸形等危险, 美国环境保障章程(EPA)已将促进剂ETU列为B2类可能使人类致癌的物质, 因此寻找促进剂ETU的环保替代品是橡胶行业一项重要课题。

目前促进剂ETU常用的替代品中促进剂DETU可以等量替代, 且其胶料的物理性能较好, 但焦烧时间短得多; 促进剂DPTU可增量替代促进剂ETU, 但其胶料的物理性能较差。因这两种促进剂会释放芥子气, 从长远来看, 作为促进剂ETU的替代品并不理想。促进剂MTT(3-甲基四氢噻唑-2-硫酮)作为一种新型促进剂, 可代替促进剂ETU应用于CR中, 促进氧化锌与CR交联, 使胶料保持良好的物理性能和耐老化性能的同时, 还具有无毒环保性。本工作主要研究促进剂MTT及其他几种促进替代促进剂ETU在CR中的应用。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

CR, 牌号SN121, 山西山纳合成橡胶有限公司

**作者简介:** 李卉(1990—), 女, 山东阳谷人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司助理研究员, 学士, 主要从事绿色新型橡胶助剂的研制和应用研究工作。

产品; 炭黑N774, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 促进剂ETU, DETU, DPTU和MTT, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

### 1.2 配方

1<sup>#</sup>配方: CR 100, 炭黑N774 55, 氧化镁 4, 氧化锌 5, 芳烃油 5, 防老剂6PPD 1, 润滑剂HT222 2, 促进剂ETU 0.5。

2<sup>#</sup>—4<sup>#</sup>配方分别用促进剂DETU, DPTU和MTT等量替代促进剂ETU, 其余组分和用量均与1<sup>#</sup>配方相同。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; XSM-1/10~120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; INSTRON3365型电子材料万能试验机, 美国英斯特朗公司产品; GT-7080-S2型门尼粘度试验机、GT-MV2000型无转子硫化仪、GT-7024-RE型橡胶回弹性测试仪、GT-7012-D型DIN磨耗试验机和GT-7017-M型老化试验箱, 高铁检测仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料分两段混炼。一段混炼胶在1.7 L密炼机中进行, 将CR、炭黑和小料共混, 190 s后排胶, 排胶温度(120±5)℃。二段混炼在开炼机上进行, 4 mm辊距包辊1 min, 加氧化锌、氧化镁、促进剂后左右各割3刀, 1 mm辊距打4个包, 4 mm辊距打4个卷, 下片。

## 1.5 性能测试

各项性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

促进剂对胶料硫化特性的影响如表1所示。

表1 促进剂对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
门尼焦烧时间 $t_5$ (127 °C)/min	6.84	4.78	6.33	7.76
硫化仪数据(150 °C)				
$F_L$ /(dN·m)	0.77	0.75	0.83	0.71
$F_{max}$ /(dN·m)	18.25	14.90	13.64	15.63
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	17.48	14.15	12.81	14.92
$t_{s1}$ /min	1.83	1.14	1.59	1.77
$t_{90}$ /min	13.32	6.97	9.57	5.79
硫化速度 $V_c$	8.70	12.77	12.53	16.61

注： $V_c=100/(t_{90}-t_{s1})$ 。

从表1可以看出：4<sup>#</sup>配方胶料的 $F_L$ 最小，说明使用促进剂MTT胶料的流动性比其他促进剂胶料好；1<sup>#</sup>配方胶料的 $F_{max}-F_L$ 明显大于其他配方胶料，而 $F_{max}-F_L$ 表征胶料的交联密度，值越大，胶料的交联密度越高，即1<sup>#</sup>配方胶料的交联密度最大，其次为4<sup>#</sup>配方胶料，3<sup>#</sup>配方胶料较小；4<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{90}$ 最短， $t_{s1}$ 最长，1<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{90}$ 最长，2<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{s1}$ 最短；1<sup>#</sup>配方胶料的 $V_c$ 最慢，2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料的 $V_c$ 相当，4<sup>#</sup>配方胶料的 $V_c$ 最快。说明相对于促进剂ETU，促进剂DETU、DPTU和MTT均可缩短胶料的硫化时间，提高生产效率，其中促进剂MTT的效果最明显，加工安全性能较好，交联密度较大。

### 2.2 物理性能

促进剂对胶料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出：1<sup>#</sup>配方胶料的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度比其他配方胶料高，

表2 不同促进剂对胶料物理性能的影响

项 目	配方编号			
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	71	70	70	70
100%定伸应力/MPa	4.1	3.7	3.6	3.9
300%定伸应力/MPa	16.3	14.9	13.8	15.4
拉伸强度/MPa	18.5	18.0	17.2	18.2
拉断伸长率/%	385	423	422	405
回弹值/%	42	42	41	43
DIN磨耗量/cm <sup>3</sup>	0.154 8	0.149 9	0.156 2	0.151 3
压缩永久变形/%	12.93	13.25	19.06	12.96
100 °C×48 h热空气老化后				
邵尔A型硬度/度	74	74	74	74
100%定伸应力/MPa	5.6	5.2	5.2	5.4
300%定伸应力/MPa	18.5	17.8	16.8	17.5
拉伸强度/MPa	18.7	18.4	17.7	18.4
拉断伸长率/%	320	317	334	339

3<sup>#</sup>配方胶料的拉伸强度最小和压缩永久变形最大，这与其交联密度最小相对应，2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的拉伸性能较好，4个配方胶料的硬度、回弹值、耐磨性能和耐热空气老化性能影响差别不大。总体而言，促进剂MTT胶料与促进剂ETU胶料的性能最接近。

## 3 结论

(1) 与促进剂ETU胶料相比，促进剂DETU胶料的焦烧时间较短，交联密度较低；促进剂MTT胶料的焦烧时间略短，硫化速度较快，加工安全性能更好，交联密度较大。

(2) 促进剂ETU、DETU、DPTU和MMT胶料的硬度、回弹值、耐磨性能和耐热空气老化性能相当，而促进剂DPTU胶料的拉伸强度最小，压缩永久变形最大，促进剂MTT和DETU胶料的拉伸性能较好，压缩永久变形较小。

(3) 从环保角度考虑，促进剂MTT比促进剂DETU和DPTU更适合替代ETU使用。

收稿日期：2017-11-27