

环保促进剂MTT在氯丁橡胶中的应用试验

李 卉^{1,2}, 李云峰^{1,2}, 赵红霞^{1,2}, 王才朋^{1,2}

(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和DPTU相比,促进剂MTT等量替代促进剂ETU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⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)08-40-02

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,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,DETU,DPTU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[#]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[#]—4[#]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[#]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 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	6.84	4.78	6.33	7.76
硫化仪数据(150℃)				
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[#]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[#]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，其值越大，胶料的交联密度越高，即1[#]配方胶料的交联密度最大，其次为4[#]配方胶料，3[#]配方胶料较小；4[#]配方胶料的 t_{90} 最短， t_{s1} 最长，1[#]配方胶料的 t_{90} 最长，2[#]配方胶料的 t_{s1} 最短；1[#]配方胶料的 V_c 最慢，2[#]和3[#]配方胶料的 V_c 相当，4[#]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[#]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 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
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 ³	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℃×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[#]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[#]和4[#]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差别不大，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。

收稿日期：2018-01-27

2023年全球一次性手套市值将达100亿美元

中图分类号：TQ336.6/.7 文献标志码：D

据研究和市场(Research and Markets)公司的报告预测，全球一次性手套市值将以7.5%的年复合增长率增长，到2023年将达到100.61亿美元。

一次性手套广泛应用于医疗保健、制药、食品和汽车等行业。推动一次性手套市场增长的主要因素是对安全和卫生的关注以及耐温和抗破裂

手套、与控制乳胶感染相关的新技术。未来一次性手套的需求将持续上升。报告中介绍了全球一次性手套的市场形势、应用和区域分割。一次性手套按原料被细分为天然橡胶手套、丁腈橡胶手套、乙烯基橡胶手套、氯丁橡胶手套和聚乙烯手套等；按应用领域被细分为医疗手套和非医疗手套。

(本刊编辑部)