

# 环保促进剂Vultac TB710在三元乙丙橡胶中的应用

陶平,王亮燕\*,邹惠芳,王定东

(南京利德东方橡塑科技有限公司,江苏南京 210028)

**摘要:**研究不产生亚硝胺的促进剂Vultac TB710(硫黄给予体)在三元乙丙橡胶中的应用。结果表明:促进剂Vultac TB710完全替代促进剂TMTD-80/DPTT-75/DTDM-80,胶料的硫化速度明显减慢,硫化胶的拉伸强度、拉伸伸长率和压缩永久变形增大,增大促进剂Vultac TB710用量,胶料的硫化速度提高;促进剂Vultac TB710的有效成分烷基苯酚二硫化物硫化时分解生成的烷基苯酚自由基或烷基硫自由基与受阻酚结构酚类防老剂具有相似的结构特点,其具有明显的热氧防护性能。

**关键词:**促进剂;三元乙丙橡胶;烷基苯酚二硫化物;硫化速度;耐热性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>5;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)09-23-05

三元乙丙橡胶(EPDM)作为一种弹性、耐磨性能、耐热性能和耐候性能等优良的胶种,在汽车用橡胶制品中获得广泛应用,如用于门窗密封条、液压制动软管和密封圈、空调通风管道、发动机冷却系统和空调制冷系统中的密封件等。EPDM的分子中仅含有少量的第三单体,硫化活性相对较低。为了提高胶料的硫化速度和硫化程度,通常在配方中采用活性高、品种多、用量大的促进剂(秋兰姆类、二硫代吗啡啉和二硫代氨基甲酸盐)并用体系<sup>[1]</sup>,而二硫代吗啡啉(DTDM)作为硫黄给予体替代部分硫黄用于半有效硫化体系时,可使EPDM在保持高的拉伸强度和耐疲劳性能的同时,具有较好的耐热性能。

近年来,国际上对某些促进剂在橡胶加工过程中易产生有害亚硝胺的问题日益重视,有关亚硝胺化合物的生成、影响等课题研究成为全球橡胶促进剂领域的热点话题。N-亚硝胺是由仲胺与氮氧化物反应生成的。在胶料的硫化过程中,以仲胺(如吗啡啉、二异丙胺等)为基础的硫化促进剂分解后产生的仲胺与空气或配合剂中的氮氧化物反应生成N-亚硝胺,生成的亚硝胺可将DNA烷基化,存在最终诱发癌症的可能性。因此德国法

规TRGS 552规定禁用12种致癌的N-亚硝胺,涉及多种目前国内广泛使用的橡胶助剂。2001年10月欧盟发表的《未来化学品政策战略白皮书》更是将促进剂DTDM和某些秋兰姆类促进剂(如TMTD等)列为限期淘汰的化学品<sup>[2]</sup>。

本工作研究新型环保促进剂在EPDM胶料中的应用情况,以期为企业选择不产生亚硝胺的硫黄给予体提供借鉴。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

EPDM,牌号ESPRENE 552,日本住友化学株式会社产品;促进剂TMTD-80, DPTT-75, MBT-80和预分散硫黄S-80,宁波硫华聚合物有限公司产品;促进剂ZBEC,朗盛(无锡)化工有限公司产品;促进剂Vultac TB710,法国阿科玛公司产品。

### 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

### 1.3 主要设备与仪器

XK-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;GT-M2000-A型无转子硫化仪和AI-7000M型电子拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品;XLB-D350×350型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;HD-10型厚度仪,上海化工机械厂有限公司产品;GT-7010-M型老化试验箱,高铁检测

**作者简介:**陶平(1983—),男,安徽马鞍山人,南京利德东方橡塑科技有限公司高级工程师,博士,主要从事配方设计与产品工艺研究工作。

\*通信联系人

表1 试验配方

组 分	配方编号								
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
硫黄 S-80	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0
促进剂TMTD-80	1	0	1	1	0	0	0	0	0
促进剂DPTT-75	1	1	0	1	0	0	0	0	0
促进剂DTDM-80	1	1	1	0	0	0	0	0	0
促进剂MBT-80	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂ZBEC	1	1	1	1	1	1	1	1	1
促进剂Vultac TB710	0	1	1	1	3	2	4	5	6

注:配方其余组分及用量为EPDM 100,炭黑N550 80,陶土 20,硬脂酸 1,氧化锌(间接法) 5,PEG 4000 2.5,防老剂RD 1,防老剂MB 1,石蜡油2280 20。5<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方硫化体系为环保硫化体系。

仪器有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

先将EPDM在开炼机上在辊距为0.7 mm、辊温为(35±5) °C的条件下塑炼1 min至包辊;调整辊距为1.3 mm、辊温为(35±5) °C,加入1/2混合料(氧化锌、炭黑、硬脂酸、油、陶土、PEG、防老剂),待全部混入后(在堆积胶或辊筒表面上没有游离炭黑)每边割刀3次;调整辊距为1.8 mm、辊温为(35±5) °C,加入剩余1/2混合料,待全部混入后每边割刀1次,在辊筒上均匀加入促进剂和硫黄,待全部混入后每边割刀3次,排胶。调节辊距为0.8 mm、辊温为(35±5) °C,投入混炼胶,薄通6次,下片,停放24 h。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 °C/13 MPa× $t_{90}$ 。

#### 1.5 性能测试

各项性能均按照相应国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环保促进剂Vultac TB710反应机理

环保促进剂Vultac TB710的有效成分为烷基苯酚二硫化物,硫化时可以分解成活性硫、苯酚双

活性硫、烷基苯酚或烷基苯酚硫等自由基。橡胶大分子在烷基苯酚自由基或烷基苯酚硫自由基及氧化锌、有机促进剂、硬脂酸、硫黄诱导活化形成很强的硫化络合物的作用下,生成橡胶分子链自由基,通过活性硫产生交联作用。

### 2.2 促进剂体系对EPDM胶料性能的影响

#### 2.2.1 硫化特性

促进剂体系对EPDM胶料硫化特性的影响如表2所示,其中硫化速度( $V_c$ )=100/( $t_{90}-t_{s1}$ ),数值越大表示硫化速度越快; $F_{max}-F_L$ 表征交联密度,数值越大表示交联密度越大<sup>[3]</sup>。

从表2可以看出,不同促进剂体系胶料的硫化速度存在明显差异。3<sup>#</sup>配方采用等量的促进剂Vultac TB710替代促进剂DPTT-75,胶料的硫化速度加快,生产效率提高, $t_{10}$ 适中,加工安全性尚可,但促进剂体系中的TMTD-80和DTDM-80存在环保问题。5<sup>#</sup>配方采用等量的促进剂Vultac TB710完全替代促进剂TMTD-80/DPTT-75/DTDM-80,胶料的硫化速度明显减慢;7<sup>#</sup>和8<sup>#</sup>配方增大促进剂Vultac TB710用量,胶料的硫化速度加快;9<sup>#</sup>配方采用促进剂Vultac TB710替代硫黄S-80,胶料的硫化速度减慢,这可能是因为促进剂Vultac TB710所

表2 促进剂体系对EPDM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>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
$F_L/(dN \cdot m)$	4.29	4.20	4.49	4.77	4.36	4.43	4.50	4.33	4.33
$F_{max}/(dN \cdot m)$	25.68	27.20	22.00	25.82	26.28	24.55	26.64	25.90	25.95
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	21.39	23.00	17.51	21.05	21.92	20.12	22.14	21.57	21.62
$t_{s1}/min$	1.47	1.53	1.78	1.30	1.90	1.88	1.90	1.75	1.92
$t_{10}/min$	1.88	2.00	2.12	1.57	2.65	2.48	2.67	2.52	2.85
$t_{50}/min$	4.05	4.08	4.35	3.00	7.47	6.68	7.72	7.62	10.00
$t_{90}/min$	9.08	9.37	8.90	8.48	21.05	19.32	19.53	16.78	27.53
$V_c/min^{-1}$	13.14	12.76	14.04	13.26	5.22	5.73	5.67	6.65	3.90

形成的苯酚双活性硫自由基、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基存在共轭效应,从而降低了胶料的硫化速度。

### 2.2.2 物理性能

促进剂体系对EPDM硫化胶物理性能的影响如表3所示。

表3 促进剂体系对EPDM硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号								
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
邵尔A型硬度/度	75	76	72	75	74	73	75	77	74
10%定伸应力/MPa	1.08	1.06	1.03	1.12	1.13	1.04	1.19	1.16	1.11
100%定伸应力/MPa	4.68	4.40	3.45	4.46	4.06	3.75	4.27	3.84	3.48
拉伸强度/MPa	15.7	15.8	16.1	16.0	16.4	16.1	16.8	16.7	15.3
拉断伸长率/%	339	363	485	371	439	472	451	513	506
压缩永久变形/%									
120℃×24h	50	57	53	56	62	57	68	75	68
120℃×72h	63	69	66	69	77	73	81	86	84

从表3可以看出:2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方分别采用促进剂Vultac TB710替代促进剂TMTD-80和DTDM-80,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度变化不大;3<sup>#</sup>配方采用促进剂Vultac TB710替代促进剂DPTT-75,硫化胶的硬度和100%定伸应力明显降低,但拉伸强度基本不变;5<sup>#</sup>配方采用促进剂Vultac TB710全部替代促进剂TMTD-80/DPTT-75/DTDM-80,硫化胶的10%定伸应力和拉伸强度略有提高,拉断伸长率明显增大,而100%定伸应力下降;随着促进剂Vultac TB710用量的增大,硫化胶的100%定伸应力和拉伸强度逐渐提高。

从表3还可以看出:1<sup>#</sup>配方硫化胶的压缩永久变形较小,说明其抗压缩永久变形能力较好;将促进剂Vultac TB710分别替代促进剂TMTD-80, DPTT-75和DTDM-80,硫化胶的压缩永久变形均有所增大,全部替代后压缩永久变形较大;增大促进剂Vultac TB710用量,硫化胶的压缩永久变形增大。根据Tobolsky等提出的橡胶在高温下压缩永久变形的“双网络模型”理论,硫化胶在高温下的压缩永久变形与硫化胶的初始交联密度、变形程度及交联网络结构的热稳定性有关。交联密度越大,交联结构的热稳定性越好,硫化胶的高温压缩永久变形越小。由以上分析结果可知,采用促进剂Vultac TB710的硫化胶交联密度与交联结构稳定性比采用促进剂TMTD-80, DPTT-75和DTDM-80的硫化胶差,因此压缩永久变形大。

### 2.2.3 耐老化性能

热氧老化是造成橡胶损坏的主要原因,橡胶

在200℃以下发生热氧老化,氧是引起老化的主要因素,热只起到活化氧化、加快氧化速度的作用。老化是通过自由基的反应进行的,聚合物中的碳-碳键断裂形成碳自由基,可能形成新交联键,新交联键的产生会引起聚合物的硬化和脆性。对于EPDM,拉断伸长率变化是一个敏感的老化特性表征<sup>[4]</sup>。

促进剂体系对EPDM硫化胶耐老化性能的影响如表4所示。

从表4可以看出,经120℃×72h老化后,1<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方硫化胶的性能保持率较高,其他配方硫化胶的性能保持率相对较低,这可能是由于1<sup>#</sup>与4<sup>#</sup>配方硫化体系采用了促进剂TMTD-80,促进剂ZBEC(二苄基二硫代氨基甲酸锌)有助于提高耐老化性能。对于5<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方,9<sup>#</sup>配方硫化胶的耐老化性能较好,这是由于促进剂Vultac TB710除了活性硫生成稳定的单硫键外,还生成具有苯酚双活性硫、烷基苯酚自由基或烷基硫自由基与橡胶分子链之间的交联键。由于活性硫以及其他活性自由基的作用,硫化网络结构发生了改变,从而提高了硫化胶的定伸应力、拉伸强度和耐热老化性能。特别值得说明的是,促进剂Vultac TB710对硫化胶弹性有着明显的提高作用,这可能得益于硫化网络中交联结构的多样性。另一方面,从促进剂Vultac TB710的有效成分烷基苯酚二硫化物来看,其硫化时分解产生的烷基苯酚自由基或烷基硫自由基与受阻酚结构酚类防老剂具有相似的结构特点,因此其具有明显的热氧防护

表4 促进剂体系对EPDM硫化胶耐老化性能的影响

项 目	配方编号								
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>
120 °C × 72 h 老化后									
邵尔A型硬度变化/度	+3	+4	+4	+4	+5	+4	+6	+4	+4
拉伸强度变化率/%	-3.4	-3.8	-3.7	0	-1.8	-3.6	-5.4	-6.0	-1.3
拉伸伸长率变化率/%	-25	-40	-32	-30	-40	-39	-44	-53	-40
120 °C × 168 h 老化后									
邵尔A型硬度变化/度	+5	+4	+6	+5	+6	+7	+7	+5	+7
拉伸强度变化率/%	0	+2.5	+0.6	+2.5	0	-1.4	-5.3	-3.0	-0.6
拉伸伸长率变化率/%	-35	-41	-36	-34	-46	-50	-50	-55	-46
360 °C × 72 h 老化后									
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+6	+6	+6	+7	+7	+5	+7
拉伸强度变化率/%	-0.7	+1.2	+3.7	+1.3	+0.6	0	-7.1	-7.2	-1.3
拉伸伸长率变化率/%	-37	-39	-38	-36	-46	-52	-53	-60	-45

作用。

随着老化时间的延长(120 °C × 168 h), 1<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方硫化胶的性能保持率仍较高, 其他配方硫化胶的性能保持率仍相对较低。总体而言, 各配方硫化胶的拉伸强度变化幅度减小, 这是因为老化过程是再交联、分子链老化降解相竞争的过程, 再交联大于分子链老化降解, 拉伸强度变化减小; 拉伸伸长率下降幅度增大, 这是由于增塑剂挥发后, 橡胶分子链之间缺少了增塑剂的润滑作用, 摩擦力增大, 导致硫化胶更容易被拉断。

进一步延长老化时间(120 °C × 360 h), 各促进剂体系硫化胶的硬度变化基本持平。硫化胶的拉伸强度显示出不同的变化规律。对于1<sup>#</sup>—4<sup>#</sup>配方, 除3<sup>#</sup>配方外其余3个配方硫化胶的拉伸强度变化幅度均减小, 而硫化胶的拉伸伸长率变化幅度则呈减小趋势。对于5<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>配方, 5<sup>#</sup>和6<sup>#</sup>配方硫化胶的拉伸强度变化幅度减小, 其余均增大。特别值得注意的是, 对于环保硫化体系而言, 9<sup>#</sup>配方硫化胶的拉伸伸长率变化幅度最小, 这主要归因于促进剂Vultac TB710在硫化过程中形成的网络结构。

### 3 结论

(1) 在EPDM胶料中, 用促进剂Vultac TB710完全替代促进剂TMTD-80/DPTT-75/DTDM-80, 胶料的硫化速度明显减慢, 增大促进剂Vultac TB710用量, 胶料的硫化速度提高; 采用促进剂

Vultac TB710替代硫黄S-80后胶料的硫化速度较慢。

(2) 采用促进剂Vultac TB710完全替代促进剂TMTD-80/DPTT-75/DTDM-80, 硫化胶的10%定伸应力和拉伸强度略有提高, 拉伸伸长率明显增大, 100%定伸应力下降; 随着促进剂Vultac TB710用量的增大, 硫化胶的100%定伸应力和拉伸强度逐渐提高。

(3) 采用促进剂Vultac TB710的硫化胶压缩永久变形较大。

(4) 在热氧老化过程中, 随着老化时间的延长, 不同促进剂体系EPDM硫化胶的拉伸强度变化幅度基本呈现先降低后增大再降低的过程, 在环保硫化体系胶料中, 促进剂Vultac TB710替代硫黄和促进剂TMTD-80/DPTT-75/DTDM-80的9<sup>#</sup>配方胶料的耐老化性能较好。

### 参考文献:

- [1] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 91-94.
- [2] 谢忠麟. 橡胶制品的环保问题及对策[J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 106-114.
- [3] Van Duin M., Dees M., Dikland H. Advantage of EPDM Rubber Peroxides with a Third Monomer. Part I. Improved Peroxide Curing Efficiency in Window Gasket Applications[J]. Kunstsch and Gummi Kunststoffe, 2008, 61(5): 233-234.
- [4] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 113.

收稿日期: 2018-04-27

## Application of Environmentally Friendly Accelerator Vultac TB710 in EPDM

TAO Ping, WANG Liangyan, ZOU Huifang, WANG Dingdong  
(Nanjing Lide Oriental Rubber & Plastic Technology Co., Ltd. Nanjing 210028, China)

**Abstract:** The application of accelerator Vultac TB710 (sulfur donor) which did not produce nitrosamines in EPDM compound was studied. The results showed that, when accelerator Vultac TB710 replaced accelerator TMTD-80, DPTT-75, or DTDM-80 in the compound, the vulcanization speed of the compound slowed down, and the tensile strength, elongation at break and compression set increased. When the dosage of accelerator Vultac TB710 increased, the vulcanization speed of the compound increased. The active component of accelerator Vultac TB710, alkylphenol disulfide, decomposed during the vulcanization and produced alkylphenol free radicals or alkyl sulfide free radicals which possessed similar structural features as hindered phenol antioxidants and provided protection against thermal oxidative aging.

**Key words:** accelerator; EPDM; alkylphenol disulfide; curing speed; heat resistance

### 美国高速度等级轮胎销量看涨

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

据美国《橡胶与塑料新闻》2018年7月11日报道,知名市场研究机构捷孚凯(GfK)公司的最新零售专题调查显示,高速度级别轮胎越来越受到美国消费者欢迎。此次零售专题调查覆盖了全美近3.5万个销售点,这些销售点的轮胎销量占美国替换轮胎销量的2/3。

GfK公司调查报告显示,高品质产品不断推动美国轮胎市场的发展,高速度级别轮胎销量持续增长。在乘用车、运动型多用途汽车(SUV)和轻卡轮胎领域,消费者越来越喜欢高速度级别的轮胎。在占美国替换轮胎总销量55%的乘用车轮胎市场,畅销产品正从T级轮胎(最高速度为186 km·h<sup>-1</sup>)转向V级轮胎(最高速度为240 km·h<sup>-1</sup>)和H级轮胎(最高速度为270 km·h<sup>-1</sup>)。

报告显示,2016和2017年,H级轮胎在美国乘用车轮胎市场中占32%的份额,V级轮胎的市场份额从19%升至20%,T级轮胎的市场份额从29%升至31%。另一方面,占替换轮胎市场30%份额的SUV轮胎也出现了类似的变化,畅销产品从S级轮胎(最高速度为180 km·h<sup>-1</sup>)转向H级轮胎(最高速

度为209 km·h<sup>-1</sup>)。美国的四大轮胎制造商中,有3家的H级SUV轮胎销量增长。

调查报告显示,美国轻卡轮胎市场中R级轻卡轮胎(最高速度为170 km·h<sup>-1</sup>)所占的份额从2016年的52%下降至2017年的50.8%,S级轻卡轮胎(最高速度为180 km·h<sup>-1</sup>)的市场份额增大,但也仅占28.4%,短期内销量无法超越R级轮胎。

报告显示,轮胎价格与市场热点转向高速轮胎并无直接关系。虽然H级乘用车轮胎价格在2016—2017年间上涨了2.6%,但依然是该类轮胎中最便宜的,均价为每条116.72美元。V级轮胎价格在2016—2017年间下跌了0.5%,均价为每条133.68美元,尽管下跌幅度不大,但下跌意味着市场在调整经销商所定的较高价位。

GfK负责此次零售专题调查的常务董事尼尔·波特诺伊(Neil Portnoy)说:“消费者转向速度级别更高的轮胎,这表明他们把轮胎速度级别视为轮胎品质的代表,认为速度级别越高,轮胎性能和质量就越好,这愈发刺激了轮胎市场的变化。轮胎技术进步允许更平稳的高速行驶,使得高端轮胎对主流家庭轿车车主更有吸引力。”

(朱永康)