

促进剂MTT对硫黄调节型氯丁橡胶性能的影响

潘建茂, 孙 森, 吴贻珍

(无锡市贝尔特胶带有限公司, 江苏 无锡 214176)

摘要: 研究促进剂MTT对硫黄调节型氯丁橡胶(CR)性能的影响, 并与促进剂ETU进行对比。结果表明: 随着促进剂MTT用量增大, 硫黄调节型CR焦烧时间延长, 硫化速度加快, 定伸应力和拉伸强度提高, 耐磨性能和弹性变化不大, 耐热空气老化性能改善; 与促进剂ETU相比, 促进剂MTT胶料的加工安全性能好, 硫化速度快, 胶料物理性能相差不大, 且符合环保要求。促进剂MTT可替代促进剂ETU用于硫黄调节型CR中。

关键词: 氯丁橡胶; 硫黄调节型; 促进剂MTT; 促进剂ETU; 环保

氯丁橡胶(CR)自20世纪30年代首次由杜邦公司实现工业化生产至今已有80多年的历史。CR综合性能优异, 具有良好的物理性能、动态性能、粘合性能、耐老化性能和耐化学腐蚀性能等, 耐臭氧老化性能、耐天候性能和阻燃性能尤为突出, 目前仍是一种不可替代的橡胶材料^[1]。

CR最基本的硫化体系为金属氧化物(如氧化锌、氧化镁)/促进剂体系。在硫黄调节型CR中不加促进剂就能达到满意的硫化效果, 但为了进一步提高CR的耐热性能和减小压缩永久变形等, 一般仍会使用少量促进剂。最常用的促进剂为促进剂ETU(又称促进剂NA-22), 但近年发现促进剂ETU有潜在的致癌危险, 在美国已被列为B2类致癌物, 在一些国家和组织已禁止其使用。因此, 寻找环保型促进剂替代促进剂ETU是非常有必要的。

促进剂MTT(3-甲基四氢噻唑-2-硫酮)是一种无毒环保的CR用促进剂, 在国内外已经引起关注。Fuchs E等^[2]和吕庆^[3]考察了促进剂MTT在非硫黄调节型CR中的应用效果, 结果表明: 促进剂MTT胶料具有焦烧时间长、硫化速度快、交联程度高和耐热性能好的特点, 促进剂MTT可以替代促进剂ETU用于非硫黄调节型CR。朗盛化学公司还专门开发了适用促进剂MTT的CR新品种^[4-5]。

本工作主要研究促进剂MTT替代促进剂ETU对硫黄调节型CR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号SN121(硫黄调节型), 山西山纳合成橡胶有限公司产品; 防粘辊母胶T-100, 无锡市华祥科技有限公司产品; 半补强炭黑N774, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 促进剂ETU和MTT, 无锡驻友化工贸易有限公司提供。

1.2 配方

CR, 100; 炭黑N774, 55; 活性氧化镁, 4; 硬脂酸, 1; 母胶T-100, 5; 防老剂ODA, 3; 防老剂6PPD, 1; 芳烃油, 5; 活性氧化锌, 5; 促进剂(变品种), 变量。

1.3 主要设备与仪器

Φ160×320双辊开炼机和400×400平板硫化机, 无锡第一橡胶机械有限公司产品; MZ1000型无转子硫化仪、MZ5000D型电子材料试验机、401B-A型老化试验箱、MZ-4065型橡胶回弹试验仪和MZ-4060型辊筒式磨耗试验机, 江都明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。混炼工艺为: 先将CR与母胶T-100薄通共混, 然后加入氧化镁、硬脂酸和防老剂, 炭黑和油交替分批加入, 最后加入氧化锌和促进剂, 混炼均匀、打三角包薄通5次, 下片, 停放。

混炼胶返炼,下片。在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$, 20 MPa 。

1.5 性能测试

胶料硫化特性测试按照GB/T 16584—1996进行,试验条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 30\text{ min}$,硫化速度指数(V_c)= $100/(t_{90}-t_{s1})$;拉伸性能测试按照GB/T 528—2009进行,采用2型试样;撕裂性能测试按照GB/T 529—2009进行,采用直角型试样;压缩永久变形测试按照GB/T 7759—1996进行,试验

条件为 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$,压缩率25%,采用B型试样;热空气老化性能测试按照GB/T 3512—2001进行;弹性测试按照GB/T 1681—2009进行;DIN磨耗量测试按照GB/T 9867—2008进行。

2 结果与讨论

2.1 促进剂MTT用量对硫黄调节型CR硫化特性的影响

促进剂MTT和ETU的用量对硫黄调节型CR硫化特性的影响如图1所示。

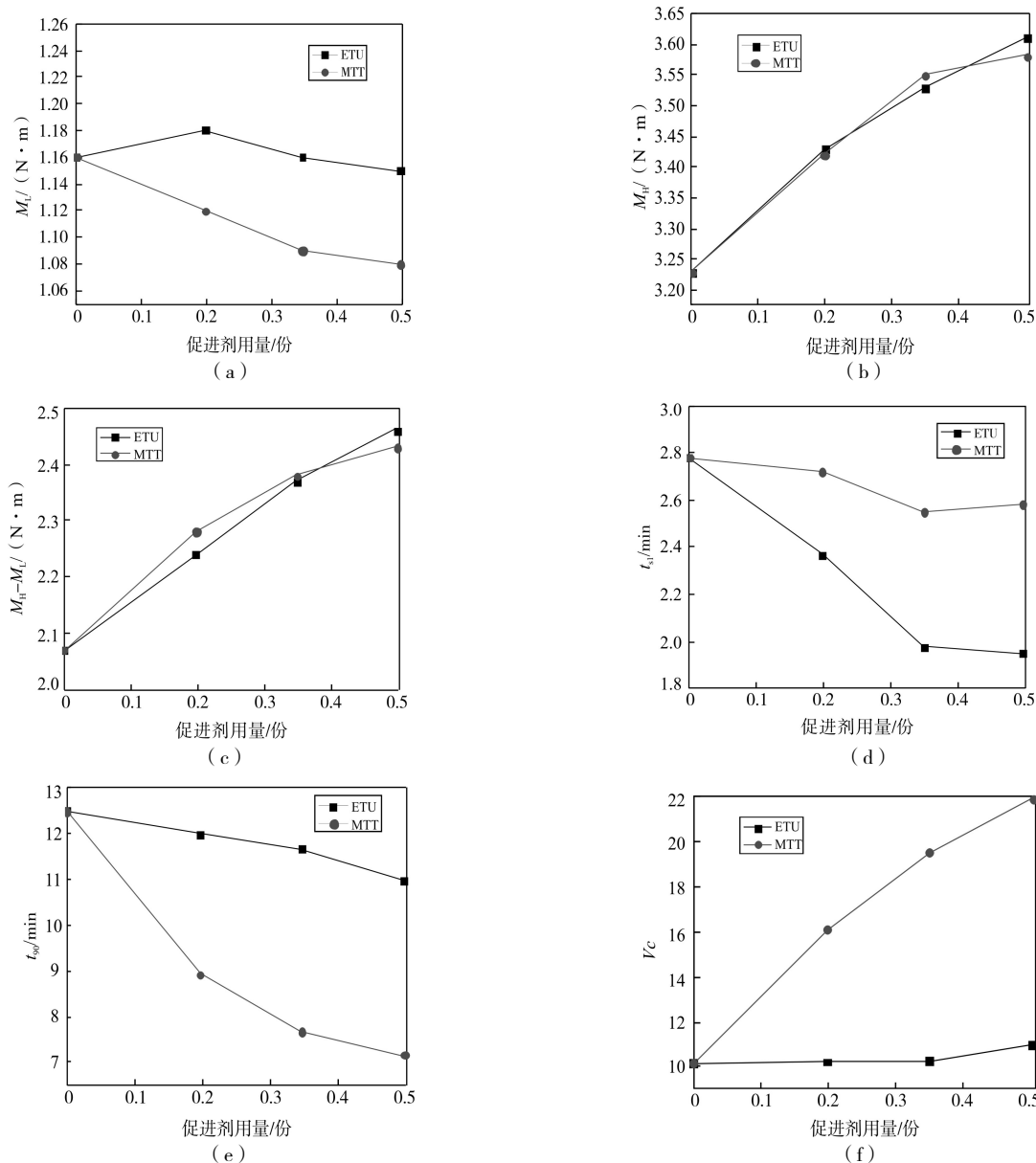


图1 促进剂MTT和ETU用量对硫黄调节型CR硫化特性的影响

从图1可以看出:随着促进剂用量增大,促进剂ETU胶料的 M_L 先增大后减小,而促进剂MTT胶料的 M_L 呈下降趋势,且比促进剂ETU胶料的 M_L 低,说明在硫化温度下促进剂MTT胶料的流动性优于促进剂ETU胶料,有利于充模及对骨架材料的浸润;随着促进剂用量增大,2种胶料的 M_H 均增大,且相差不大, M_H-M_L 增大,说明2种促进剂都能提高硫化胶的交联程度;随着促进剂用量增大,胶料的焦烧时间缩短,硫化速度加快,与促进剂ETU胶料相

比,促进剂MTT胶料硫化时间较短,有非常明显的硫化速度优势,同时焦烧时间较长,说明促进剂MTT可以缩短硫化时间,提高生产效率,同时具有很好的加工安全性。

2.2 促进剂MTT用量对硫黄调节型CR物理性能的影响

促进剂MTT和ETU用量对硫黄调节型CR物理性能的影响如图2和表1所示。

从图2和表1可以看出:加入促进剂MTT和

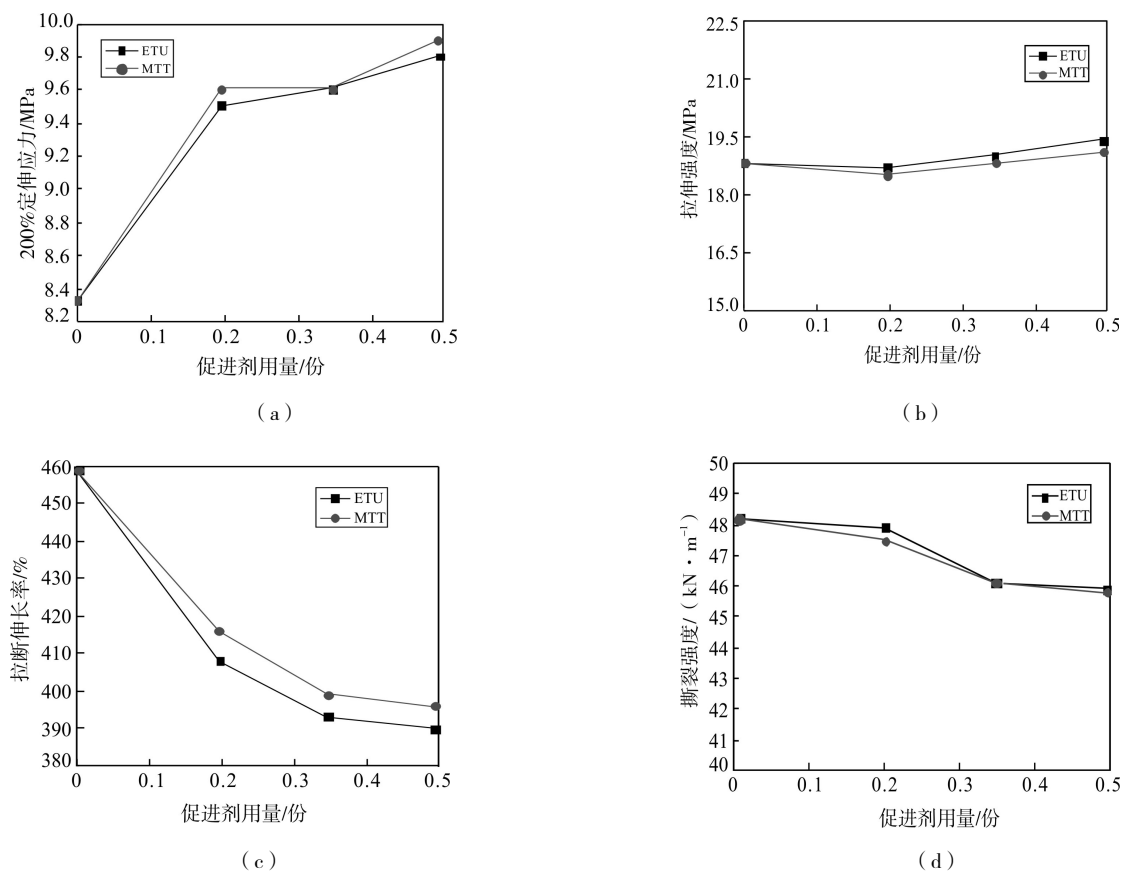


图2 促进剂MTT和ETU用量对硫黄调节型CR强伸性能的影响

ETU, 胶料硬度、200%定伸应力和拉伸强度提高, 即胶料交联程度增大, 撕裂强度和拉断伸长率下降, 但降幅不大, 回弹值和耐磨性能变化很小, 2种促进剂胶料的物理性能相当; 热空气老化后胶料硬度变化、拉断伸长率变化率和压缩永久变形减小, 胶料耐热老化性能提高, 促进剂MTT

和ETU对胶料耐热空气老化性能的影响差别不大, 说明促进剂MTT可以替代促进剂ETU用于硫黄调节型CR。

3 结论

(1) 加入促进剂能提高硫黄调节型CR的硫化

表1 促进剂MTT和ETU用量对硫黄调节型CR硬度、弹性、磨耗性能和热空气老化性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方	4 [#] 配方	5 [#] 配方	6 [#] 配方	7 [#] 配方
促进剂种类	无	促进剂ETU	促进剂ETU	促进剂ETU	促进剂MTT	促进剂MTT	促进剂MTT
促进剂用量/份	0	0.20	0.35	0.50	0.20	0.35	0.50
邵尔A型硬度/度	75	76	77	76	76	76	76
回弹值/%	24	25	24	24	24	25	24
DIN磨耗量/mm ³	92	92	92	90	95	92	93
热空气老化后							
邵尔A型硬度变化/度	+13	+12	+10	+11	+11	+11	+12
拉伸强度变化率/%	-2.7	-2.7	-2.1	-2.6	+1.1	+0.5	+0.2
拉断伸长率变化率/%	-46.6	-38.5	-35.4	-35.6	-35.8	-36.6	-36.3
压缩永久变形/%	91	83	82	81	82	80	81

速度,与促进剂ETU胶料相比,促进剂MTT胶料的加工安全性能好,硫化速度快。

(2) 加入促进剂MTT和ETU能提高硫黄调节型CR的交联程度,胶料硬度、定伸应力和拉伸强度提高,撕裂强度和拉断伸长率下降,回弹值和耐磨性能变化不大,压缩永久变形减小,耐热空气老化性能提高,2种促进剂胶料的物理性能相当。

(3) 促进剂MTT无毒环保,可以在硫黄调节型CR中替代促进剂ETU使用,值得推广。

参考文献:

[1] 张泗文. 氯丁橡胶仍将是一种不可替代的橡胶材料[J].

合成橡胶工业, 2000, 23 (3): 142-147.

[2] Fuchs E, Reinhartz K S. Improvement of the Crosslinking of Polychloroprene [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2000, 53 (7/8): 419-425.

[3] 吕庆. 环保减震氯丁橡胶胶料的研制[J]. 橡胶工业, 2013, 60 (6): 362-366.

[4] Varnhorn K, Neuner T. Baypren New Development with Old Polymer[A]. Sveriges Gummitekniska Forenings Varkonferens. Malmo, Sweden: 2013.

[5] Varnhorn K. A New Baypren (Polychloroprene) for Improved Curing with Methyl-Thiazolidine-Thione-2[A]. International Elastomer Conference, Cleveland, OH USA: 2013.

Influence of Curing Accelerator MTT on the Properties of Sulfur Modified CR

Pan Jianmao, Sun Sen, Wu Yizhen
(Wuxi Rubber Belt Co., Ltd., Wuxi 214176, China)

Abstract: The influence of curing accelerator MTT on the properties of sulfur modified CR was investigated and compared with accelerator ETU. The experimental test results showed that with the increase of MTT amount, the scorch time of the compound was extended, the curing speed increased, the modulus and tensile strength of the vulcanizates increased, the wear resistance and resilience changed little, and the heat aging properties were

improved. Compared with ETU, the processing properties of the compound with MTT were better, the curing speed was faster, the physical properties of the vulcanizates were similar and the product met the requirements of environmental regulations. It was concluded that MTT could be applied to replace ETU in the sulfur modified CR compound.

Keywords: CR; sulfur modified; accelerator MTT; accelerator ETU; environmentally friendly

信息·资讯

第九期全国轮胎配方设计技术高级培训班在北京举办

2014年10月9—21日,由中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息中心、北京橡胶工业研究设计院主办的“第九期全国轮胎配方设计技术高级培训班”在北京举办,来自轮胎企业、科研院所、原材料企业的117位学员参加了本期培训班。

我国绿色轮胎产业化已进入实施阶段,轮胎产品正向低碳节能、舒适安全、智能化的方向发展,绿色轮胎配方技术和高性能原材料越来越引起行业的关注。本期培训班围绕轮胎配方设计方面的知识安排了系统的教学课程,邀请了马良清、李花婷、陈志宏、吴友平等20余位轮胎配方设计、原材料研发和性能测试领域的专家授课。与往期培训班相比,本期培训班学员和授课老师人数更多,时间安排更紧凑,授课内容更新颖、更丰富。

本期培训班对现代橡胶配方设计方法、轿车子午线轮胎配方设计及制造工艺、全钢子午线轮胎配方设计及制造工艺、轮胎绿色生产新工艺与常见问题处理、轮胎配方的硫化体系和

防护体系设计等进行了系统讲解,对高分散白炭黑、不溶性硫黄、硫化活性剂、粘合体系、防护体系、增粘树脂以及新型功能助剂等原材料的研究与应用进行了深入分析,安排了非常实用的轮胎剖析报告讲座以及轮胎使用中常见问题分析等课程。授课老师进行现场答疑,解决了学员们在实际工作中遇到的一些实际问题,学员们都获益匪浅。

全国轮胎配方设计技术高级培训班迄今已成功举办了9期,累计1000多名学员参加了培训。培训班为轮胎及相关企业培养技术骨干和中坚力量发挥了重要作用,促进了轮胎行业工程技术人员业务水平的提升。



本刊编辑部