

新型增塑剂 DINCH 对丁腈橡胶性能的影响

吴锡惠,刘 勇,林 芳,张 婷,姜景波

(凯迪西北橡胶有限公司,陕西 咸阳 712023)

摘要:研究新型增塑剂 DINCH 对丁腈橡胶(NBR)性能的影响,并与几种常用增塑剂进行对比。结果表明,在过氧化物和硫黄硫化体系下,加入增塑剂 DINCH 的 NBR 硫化胶具有较好的强伸性能和较低的压缩永久变形,其耐寒性能介于增塑剂 DBP 或 DOP 和增塑剂 DBS 或 DOS 硫化胶之间,且耐油性良好。

关键词:丁腈橡胶;增塑剂;物理性能;耐寒性能;耐油性

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)03-0160-04

增塑剂因能改善胶料的加工性能、降低粘度、增加流动性、降低硬度和改善耐寒性能而被广泛使用。对于极性橡胶,如丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶、氯醚橡胶等,最常用的增塑剂有邻苯二甲酸酯类和脂肪族二元酸酯类等。邻苯二甲酸酯类增塑剂与橡胶的相容性好,但其挥发温度低,低温易结晶且有致癌嫌疑;脂肪族二元酸酯类增塑剂的耐热性和耐寒性能好,低温柔软性优良,但其迁移性大,易被抽出^[1]。因此,开发环保型高性能增塑剂是今后橡胶工业发展的必然趋势。

新型增塑剂 DINCH 的主要化学成分是 1,2-环己二甲酸二(异壬基)酯,其分子结构是在邻苯二甲酸酯类增塑剂的基础上对芳香环进行加成处理,使其苯环变成饱和的环己烷结构,属于环保型无毒增塑剂,是邻苯二甲酸酯类和脂肪族二元酸酯类增塑剂的有效替代品。该增塑剂专为敏感性应用领域设计,可接触应用并具有极佳的毒理学特性,如可用于医疗器具、运动器材、玩具和食品包装领域;同时出于环保考虑,也可在工业橡胶制品中推广应用。

本工作主要研究增塑剂 DINCH 对 NBR 胶料性能的影响,并与几种常用增塑剂进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR,牌号 N41,结合丙烯腈质量分数为

0.29,中国石油兰州石化公司产品;橡塑共沉胶,牌号 NV5075,结合丙烯腈质量分数为 0.16,上海新赛可德国际贸易有限公司提供;炭黑 N539,山西运城绛县德信隆化工有限公司产品;增塑剂 DINCH,无色、无味液体,pH 值约为 7,上海巴斯夫应用化工有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方:NBR 100,炭黑 N539 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,流动排气助剂 2,防老剂 RD 1.5,防老剂 4010NA 1.5,增粘树脂 5,增塑剂(变品种) 18。

过氧化物硫化体系:硫化剂 DCP 3,助交联剂 PDM 2。

硫黄硫化体系:硫黄 2.5,次磺酰胺类促进剂 1.2。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-D 400×400 型平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;AGS-X 型电子拉力机,岛津苏州设备有限公司产品;LX-A 型橡胶硬度计,上海市轻工业局标准计量管理所试验工厂产品;XCY 型单式硫化橡胶脆化温度测定仪,天津市材料试验机厂产品;MN-2000 型自动门尼粘度计,上海登杰机器设备有限公司产品;JTC-10 型台式测厚机,江都市精艺试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

采用开炼机制备混炼胶,辊筒速比为 1:1.2。混炼工艺为:加入 NBR、增粘树脂,薄通压合,辊

距为 0.2~0.5 mm $\xrightarrow{8\text{ min}}$ 辊距调至 1~1.5 mm,加入部分炭黑、氧化锌、防老剂等助剂 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 辊距调至 2~4 mm,加入剩余炭黑和增塑剂 $\xrightarrow{10\text{ min}}$ 保持辊距不变,加入硫化剂 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 辊距调至 0.2~0.5 mm,薄通 3 次 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 辊距调至 2~4 mm,打卷竖放混匀下片(3 min)。将混炼胶在室温下放置 24 h 后,裁剪、称量、硫化。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

在过氧化物和硫黄硫化体系下,增塑剂品种对 NBR 胶料硫化特性的影响分别如表 1 和 2 所示。

表 1 过氧化物硫化体系下增塑剂品种对 NBR 胶料硫化特性(151 ℃)的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
$M_L/(dN \cdot m)$	4.09	5.26	4.38	5.85	4.50
$M_H/(dN \cdot m)$	24.50	27.80	24.57	27.20	20.38
t_{10}/min	0.87	1.21	0.84	1.51	1.41
t_{90}/min	28.36	27.43	22.08	27.90	20.08

表 2 硫黄硫化体系下增塑剂品种对 NBR 胶料硫化特性(151 ℃)的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
$M_L/(dN \cdot m)$	3.12	4.35	3.15	3.12	3.12
$M_H/(dN \cdot m)$	20.17	27.15	22.32	24.21	17.26
t_{10}/min	0.94	0.59	1.46	1.03	1.05
t_{90}/min	10.91	12.31	7.42	12.37	8.11

从表 1 和 2 可以看出,在两种硫化体系下,加入增塑剂 DINCH 的胶料 M_H 大于加入增塑剂 DOS 的胶料,但小于加入增塑剂 DBP,DOP 或 DBS 的胶料。由此说明增塑剂 DINCH 的软化增塑效果介于增塑剂 DOS 和其他增塑剂之间。

分析认为,增塑剂 DINCH 是以环己烷结构取代邻苯二甲酸酯类增塑剂中刚性较强的苯环结构,且增塑剂 DINCH 分子中含有柔顺性良好的脂肪族碳链,环己烷和脂肪族碳链的存在对橡胶

大分子链起着屏蔽隔离作用,增大了分子间的距离,提高了大分子链段的运动性^[2],使得 NBR 分子链在被屏蔽隔离后分子链段之间的运动性提高。因此,与增塑剂 DBP,DOP 和 DBS 相比,增塑剂 DINCH 的软化增塑效果较优。

2.2 物理性能

在过氧化物和硫黄硫化体系下,增塑剂品种对 NBR 硫化胶物理性能的影响分别如表 3 和 4 所示。

从表 3 和 4 可以看出,在两种硫化体系下,加入增塑剂 DINCH 的硫化胶具有比加入其他增塑剂硫化胶更高的拉伸强度和拉断伸长率(个别除

表 3 过氧化物硫化体系下增塑剂品种对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
邵尔 A 型硬度/度	82	84	83	84	84
100%定伸应力/MPa	10.7	11.7	10.6	11.2	10.1
拉伸强度/MPa	16.1	15.1	14.8	13.4	15.0
拉断伸长率/%	142	128	140	126	149
拉断永久变形/%	0	0	0	2	0
压缩永久变形 ^{1)/} %	31	37	31	37	31
100 ℃×24 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度/度	82	87	84	87	85
拉伸强度/MPa	15.7	15.3	15.1	13.9	15.3
拉断伸长率/%	132	128	140	125	142
拉断永久变形/%	2	6	2	5	4

注:1)试验条件为 100 ℃×22 h,压缩率为 25%。硫化条件为 151 ℃×50 min。

表 4 硫黄硫化体系下增塑剂品种对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
邵尔 A 型硬度/度	84	86	84	84	84
100%定伸应力/MPa	8.6	10.2	8.3	8.9	8.5
拉伸强度/MPa	16.3	14.9	15.7	15.3	15.5
拉断伸长率/%	211	169	208	185	204
拉断永久变形/%	3	2	3	2	2
压缩永久变形 ^{1)/} %	52	59	53	60	52
100 ℃×24 h 热空气老化后					
邵尔 A 型硬度/度	85	88	84	85	85
拉伸强度/MPa	15.8	15.9	15.8	15.2	15.5
拉断伸长率/%	160	138	165	154	182
拉断永久变形/%	6	6	3	6	5

注:1)同表 3。硫化条件为 151 ℃×30 min。

外)以及较低的压缩永久变形。在过氧化物硫化体系下,加入增塑剂 DINCH 的硫化胶邵尔 A 型硬度最小,100%定伸应力介于增塑剂 DOP 或 DOS 和增塑剂 DBP 或 DBS 硫化胶之间;在硫黄硫化体系下,加入增塑剂 DBP 的硫化胶邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力最大,加入增塑剂 DINCH 的硫化胶邵尔 A 型硬度和 100%定伸应力均与加入增塑剂 DOP,DBS 或 DOS 的硫化胶相当。

与增塑剂 DBS 和 DOS 相比,增塑剂 DINCH 的增塑效果较好。这主要是由于极性增塑剂在对橡胶增塑时,酯基对增塑剂的相容性贡献最大,且环己烷结构增塑剂的相容性比脂肪族链烃结构增塑剂好^[3]。因此,加入增塑剂 DINCH 的硫化胶强伸性能优于加入脂肪族二元酸酯类增塑剂 DBS 和 DOS 的硫化胶。

与增塑剂 DBP 和 DOP 相比,增塑剂 DINCH 分子中含有极性酯基基团,能与 NBR 分子中的一CN 极性基团产生相互作用,从而削弱了 NBR 分子链间的作用力。同时由于增塑剂 DINCH 分子中环己烷结构的柔性优于增塑剂 DBP 和 DOP 分子中的苯环结构,且增塑剂 DINCH 分子中还含有柔顺性良好的脂肪碳链,在 NBR 分子链之间起到隔离屏蔽作用,进一步削弱了橡胶分子链间的相互作用^[4]。因此,加入增塑剂 DINCH 的硫化胶强伸性能优于加入增塑剂 DBP 和 DOP 的硫化胶。

2.3 耐寒性能

在过氧化物和硫黄硫化体系下,增塑剂品种对 NBR 硫化胶脆性温度的影响如表 5 所示。

增塑剂的化学结构对提高 NBR 硫化胶的耐寒性能具有决定性作用,增塑剂分子中的环状结构与橡胶形成真溶液后增加了大分子的旋转势

垒,阻碍了橡胶大分子运动,不利于耐寒性能的提高,具有亚甲基直链结构的脂肪酸酯类增塑剂耐寒性能优异,且碳链越长增塑效果越好^[5]。

从表 5 可以看出,在两种硫化体系下,加入增塑剂 DINCH 的硫化胶脆性温度介于增塑剂 DBS 或 DOS 和增塑剂 DBP 或 DOP 硫化胶之间。从化学结构看,由于增塑剂 DBS 和 DOS 具有长的亚甲基直链结构,有利于橡胶分子链段的运动,低温脆性较好。增塑剂 DBP 和 DOP 表现出较差的耐寒性能,这主要是由于分子中苯环结构的存在,且增塑剂 DBP 和 DOP 具有低温结晶性,不利于橡胶大分子链段的运动。增塑剂 DINCH 的分子结构是在邻苯二甲酸酯类增塑剂的基础上保留了较长脂肪族碳链,并将原具有刚性的苯环结构进行加成处理,变为具有一定柔性的环己烷结构。因此,增塑剂 DINCH 的耐寒性能介于增塑剂 DBP 或 DOP 和增塑剂 DBS 或 DOS 之间。

2.4 耐油性

在过氧化物和硫黄硫化体系下,增塑剂品种对 NBR 硫化胶体积变化率的影响如表 6 所示。

表 6 两种硫化体系下增塑剂品种对 NBR 硫化胶体积变化率的影响 %

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
过氧化物硫化体系					
1# 标准油	-11	-10	-13	-10	-10
3# 标准油	+5	+5	+5	+5	+6
硫黄硫化体系					
1# 标准油	-10	-10	-14	-10	-10
3# 标准油	+5	+6	+5	+5	+5

注:1# 标准油浸泡试验条件为 130 ℃×72 h;3# 标准油浸泡试验条件为 100 ℃×72 h。

从表 6 可以看出,在两种硫化体系下,1# 标准油中 NBR 硫化胶的体积变化率均为负值,3# 标准油中 NBR 硫化胶的体积变化率均为正值。NBR 硫化胶的耐油性主要与 NBR 结合丙烯腈含量有关。油的苯胺点高低可以用来衡量油溶胀性大小,苯胺点低,易使橡胶溶胀;苯胺点高,则不易使橡胶溶胀^[2]。

NBR 硫化胶在 1# 标准油中的体积变化率均为负值,这主要是由于 1# 标准油的苯胺点较高,且 NBR 为极性橡胶,对 1# 标准油的抗溶胀能力

表 5 两种硫化体系下增塑剂品种对 NBR 硫化胶脆性温度的影响 ℃

硫化体系	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
过氧化物	-42	-39	-40	-47	-47
	正常	正常	正常	正常	正常
硫黄	-35	-35	-35	-45	-44
	正常	断	正常	正常	正常

较强,增塑剂和其他小分子物质被部分抽出。相对而言,3[#]标准油的苯胺点比 1[#]标准油更低,极性更大,与极性增塑剂的亲和力更好,不仅容易导致增塑剂被抽出,而且容易渗进硫化胶^[6]。因此,NBR 硫化胶在 3[#]标准油中的体积变化率均为正值。

从表 6 还可以看出,增塑剂 DINCH 的耐油抽出性和溶胀性均与其他增塑剂相当。

3 结论

(1)在两种硫化体系下,加入增塑剂 DINCH 的 NBR 硫化胶具有比其他增塑剂硫化胶更好的强伸性能和较低的压缩永久变形。

(2)加入增塑剂 DINCH 的 NBR 硫化胶的耐寒性能介于增塑剂 DBP 或 DOP 和增塑剂 DBS 或 DOS 硫化胶之间。

(3)增塑剂 DINCH 具有优异的耐油抽出性

能。加入增塑剂 DINCH 的 NBR 硫化胶在 1[#]标准油中的体积收缩率较小,在 3[#]标准油中的体积变化率与其他增塑剂硫化胶相当。

参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006: 537.
- [2] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 148,303.
- [3] 安梦学. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2002:39.
- [4] 陈振勇,林新花,魏明勇,等. 环保酯型增塑剂用量对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(5):374-377.
- [5] 纪奎江,邓本诚,李俊山. 丁腈橡胶加工和应用[M]. 北京:石油化学工业出版社,1978:82-83.
- [6] 戴洪艳,陈福林,岑兰,等. 环保型增塑剂腰果壳油对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):38-42.

收稿日期:2012-09-13

Effect of New Plasticizer DINCH on Properties of NBR Compound

WU Xi-hui ,LIU Yong ,LIN Fang ,ZHANG Ting ,JIANG Jing-bo

(Kaidi Northwest Rubber Co. ,Ltd,Xianyang 712023,China)

Abstract: The effect of new plasticizer DINCH on the properties of NBR compound was investigated and compared to several common plasticizers. The results showed that,in the peroxide and sulfur vulcanization systems,NBR vulcanizate with plasticizer DINCH had better tensile properties, lower compression set,and good oil resistance;the cold resistance of the vulcanizate with DINCH was better than that with plasticizer DBP(or DOP) and plasticizer DBS(or DOS).

Key words: NBR;plasticizer;physical property;cold resistance;oil resistance

钢丝子午线轮胎用橡胶-金属粘合增强剂及其制备方法

中图分类号:TQ330.38⁺7 文献标志码:D

由杭州新速工业助剂有限公司申请的专利(公开号 CN 101875730A,公开日期 2010-11-03)“钢丝子午线轮胎用橡胶-金属粘合增强剂及其制备方法”,涉及的钢丝子午线轮胎用橡胶-金属粘合增强剂是采用钴、镍、铜和锌的 4 种金属盐制备的。该粘合增强剂是以 4 种金属盐[以金属物质的量计的配比为钴:镍:铜:锌=

(50~70):(20~40):(6~10):(2~4)]为起始原料依次经过温度梯度法和浓度阶梯法制备碱式碳酸金属复合盐、连续脱水法制备中间体以及硼酰化置换反应制备低钴硼酰化金属复合盐得到产品。该发明将传统工艺中的金属钴比例从 100%调整为 50%~70%,减少了金属钴的消耗,使成本降低了 15%~20%,且产品的物化指标和使用性能与硼酰化钴相当,老化后的抽出力和保持率优于硼酰化钴。

(本刊编辑部 赵 敏)