

3种增塑剂对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响

袁彬彬¹, 刘力^{1*}, 梁继竹², 张立群¹

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 江阴海达橡塑股份有限公司, 江苏 江阴 214424)

摘要:研究增塑剂 TOTM, TP-95 和 TP-90B 对氯磺化聚乙烯橡胶性能的影响, 并与增塑剂 DOP 进行对比。结果表明: 加入增塑剂 TP-95 和 TP-90B 的胶料 t_{90} 缩短, 而加入增塑剂 TOTM 的胶料 t_{90} 延长; 加入增塑剂 TP-90B 的硫化胶物理性能较好; 增塑剂 TOTM 具有更好的热稳定性; 加入增塑剂可提高硫化胶的低温脆性, 增塑剂 TP-95 硫化胶的低温脆性最佳; 加入增塑剂会降低硫化胶的阻燃性能, 增塑剂 TP-90B 硫化胶的阻燃性能下降程度最小。

关键词:增塑剂; 氯磺化聚乙烯橡胶; 低温脆性; 阻燃性能

中图分类号: TQ330.38⁺4; TQ333.92 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)04-0213-04

氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)自工业化生产以来已有 50 多年的历史, 因其耐候、耐臭氧、耐热、耐油、耐燃、耐化学品和着色等性能优异而被用于制造高耐久性的汽车零部件和一般工业橡胶制品。但 CSM 的耐寒性不佳, 因此其应用受到了限制。

增塑剂不但能改善高聚物的加工性能, 还能提高低温性能。理想的增塑剂应具有与橡胶基体相容性、热稳定性和阻燃性好以及塑化效率高、挥发性低、迁移性小和无毒等特点。作为 CSM 常用的增塑剂, DOP 虽然增塑效果良好, 但对人体有害, 其用途越来越受到限制。本工作研究增塑剂 TOTM, TP-95 和 TP-90B 对 CSM 胶料性能的影响, 并与增塑剂 DOP 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

CSM, 牌号 40, 美国杜邦公司产品; 增塑剂 TOTM(偏苯三酸三辛酯), 天津市通达化工有限公司产品; 增塑剂 TP-95(己二酸烷基醚酯)和 TP-90B(烷基聚醚), 美国罗门哈斯公司产品; 纳米氢氧化镁(粒径为 50 nm), 山东凯利隆化工有限公司产品; 季戊四醇, 北京百灵威化学科技有限

公司产品; 增塑剂 DOP, 市售。

1.2 基本配方

CSM 100, 纳米氢氧化镁 50, 氧化镁 4, 季戊四醇 3, 硫黄 1, 促进剂 TMTD 2, 增塑剂(变品种) 20。

1.3 试验设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 开炼机, 广东湛江机械厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; P3555B2 型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; CMT4104 型电子拉力试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品; MZ-4068 型橡塑低温脆性试验仪, 江都市明珠试验机械厂产品; JF-3 型氧指数测定仪, 江宁县分析仪器厂产品; RZH-1001 型热老化试验箱, 天津市天宇实验仪器有限公司产品; VA3000 型动态力学分析仪(DMA), 法国 01dB-Mettravib 公司产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至 1 mm, 对 CSM 生胶进行塑炼, 薄通 5 次。辊距调至 1.5 mm, 将 CSM 塑炼胶放在开炼机上进行混炼, 待包辊后依次加入氧化镁、季戊四醇, 再交替加入(5 次加完)纳米氢氧化镁和增塑剂, 最后加入促进剂和硫黄, 分别打三角包、打卷各 5 次, 然后出片。

混炼胶在电热平板硫化机上硫化, 硫化条件

作者简介:袁彬彬(1986—), 男, 湖北荆州人, 硕士, 现在成都新材料产业研究院从事新材料产业研究工作。

* 通信联系人

为 160 ℃/15 MPa×*t*₉₀。

1.5 测试分析

采用 RPA 对混炼胶进行动态应变扫描,测试条件:温度 100 ℃,频率 1 Hz。采用 DMA 对硫化胶进行动态力学性能分析,测试条件:升温速率 3 ℃·min⁻¹,频率 1 Hz,应变 0.1%,温度范围 -50~+100 ℃。

胶料的硫化特性以及硫化胶的物理性能、低温脆性和阻燃性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物理性质

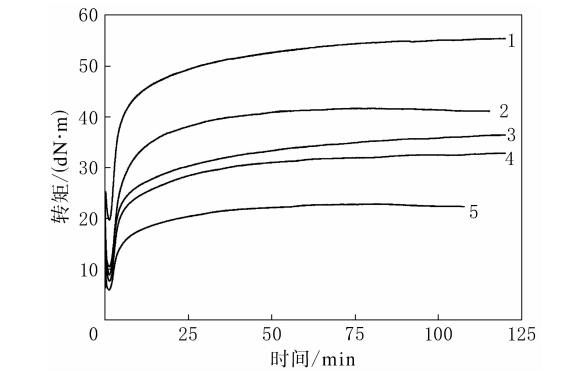
4 种增塑剂的物理性质如表 1 所示。

项 目	增塑剂品种			
	TOTM	TP-95	TP-90B	DOP
密度/(Mg·m ⁻³)	0.988	1.010	0.970	0.982
相对分子质量	547	435	336	391
粘度/(mPa·s)	300	20	10	57
	(20 ℃)	(25 ℃)	(20 ℃)	(20 ℃)
沸点(0.1 MPa)/℃	430	350	285	370

2.2 硫化特性

增塑剂对 CSM 胶料硫化曲线和硫化特性参数的影响分别如图 1 和表 2 所示。

从图 1 和表 2 可以看出:与空白胶料相比,加入增塑剂的胶料 *M*_L 和 Δ*M*(*M*_H-*M*_L) 均减小,其中增塑剂 TP-95 的效果最明显,其后依次为增塑剂 DOP, TOTM 和 TP-90B;增塑剂 TP-95 和 TP-90B 对胶料的硫化有一定的促进作用,胶料



1—空白。增塑剂品种:2—TP-90B;3—TOTM;4—DOP;5—TP-95。
图 1 增塑剂对 CSM 胶料硫化曲线(160 ℃)的影响

表 2 增塑剂对 CSM 胶料硫化特性参数(160 ℃)的影响

项 目	空白	增塑剂品种			
		TOTM	TP-95	TP-90B	DOP
<i>M</i> _L /(dN·m)	19.74	8.92	5.94	10.52	7.70
<i>M</i> _H /(dN·m)	55.43	36.45	22.85	41.68	32.86
<i>t</i> ₁₀ /min	2.07	2.10	2.07	2.18	2.23
<i>t</i> ₉₀ /min	42.00	53.43	31.57	27.50	39.72

的 *t*₉₀ 缩短;而增塑剂 TOTM 对胶料的硫化有一定的延缓作用,胶料的 *t*₉₀ 延长。

采用平衡溶胀法^[1],测得空白硫化胶的交联密度为 2.10×10⁻⁴ mol·mL⁻¹,加入增塑剂 TOTM,TP-95 和 TP-90B 和 DOP 的硫化胶交联密度分别为 1.35×10⁻⁴,1.12×10⁻⁴,1.82×10⁻⁴ 和 1.22×10⁻⁴ mol·mL⁻¹。可以看出,交联密度与硫化特性参数所反映的信息是一致的,加入增塑剂的硫化胶交联效率降低,交联密度减小,其中增塑剂 TP-90B 硫化胶的交联密度最大,其后依次为增塑剂 TOTM,DOP 和 TP-95 硫化胶。

2.3 RPA 分析

增塑剂对 CSM 混炼胶剪切储能模量(*G'*)与应变(ε)关系曲线的影响如图 2 所示。

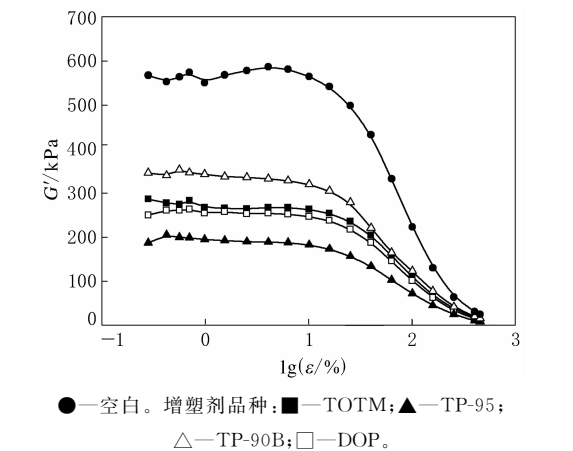


图 2 增塑剂对 CSM 混炼胶 *G'*-lgε 曲线的影响

从图 2 可以看出:与空白胶料相比,加入增塑剂的胶料 *G'* 减小,加工性能得到改善。这是因为胶料中的增塑剂降低了填料浓度和聚合网络浓度,减小了可供交联的橡胶浓度^[2]。不同增塑剂的改善效果不一样,增塑剂 TP-95 具有最好的加工性能,其后依次为增塑剂 DOP, TOTM 和 TP-90B。

2.4 物理性能

增塑剂对 CSM 硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

表 3 增塑剂对 CSM 硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	增塑剂品种			
		TOTM	TP-95	TP-90B	DOP
邵尔 A 型硬度/度	88	73	72	88	73
100%定伸应力/MPa	14.4	6.0	4.2	11.5	5.2
拉伸强度/MPa	25.5	20.5	16.9	25.4	17.7
拉断伸长率/%	348	450	540	305	364
125℃×168 h 老化后					
邵尔 A 型硬度					
变化/度	0	+2	+6	+4	+10
拉伸强度变化率/%	+23	-3	+19	+11	+6
拉断伸长率					
变化率/%	-74	-74	-79	-76	-77

从表 3 可以看出,与空白硫化胶相比,加入增塑剂后,填料对橡胶的补强作用减小,硫化胶的硬度(TP-90B 除外)、100%定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率增大(TP-90B 除外)。分析认为:增塑剂 TP-90B 对胶料的硫化有促进作用,而且交联程度相对较大,因此硫化胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度最大,拉断伸长率最小;而加入增塑剂 TOTM 和 TP-95 的硫化胶物理性能稍差。

经 125℃×168 h 老化后,由于橡胶的分子结构和交联键结构发生变化,硫化胶的硬度增大,拉断伸长率减小。加入增塑剂 TOTM 的硫化胶硬度、拉伸强度和拉断伸长率的变化率均小于其他增塑剂硫化胶,其中增塑剂 TOTM 硫化胶的拉伸强度变小,其他增塑剂硫化胶的拉伸强度均明显增大。分析认为:增塑剂 TOTM 具有较高的相对分子质量和沸点,老化时挥发程度小,而其他增塑剂的相对分子质量和沸点相对较低,容易挥发,导致增塑剂的含量减小,使硫化胶的拉伸强度增大;在老化过程中胶料会继续发生交联,使性能发生变化,而增塑剂 TOTM 有延缓交联的作用,在相同的时间内交联程度较其他增塑剂低,因此在老化条件下增塑剂 TOTM 表现出更好的热稳定性。

2.5 动态力学性能

增塑剂对 CSM 硫化胶动态力学性能的影响如图 3~5 所示, E' 为储能模量, E'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 3 和 4 可以看出,与空白硫化胶相比,加入增塑剂 TOTM、DOP 和 TP-95 的硫化胶 E' 和 E'' 均有所减小,而加入增塑剂 TP-90B 的硫化胶

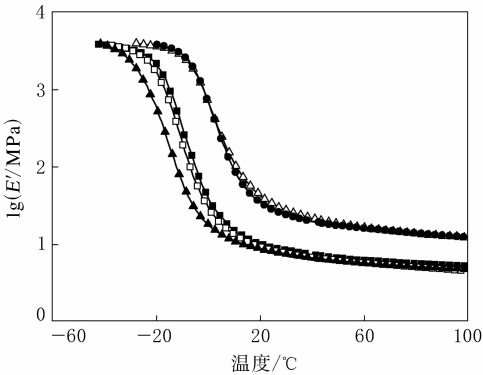


图 3 增塑剂对 CSM 硫化胶 $\lg E'$ -温度曲线的影响

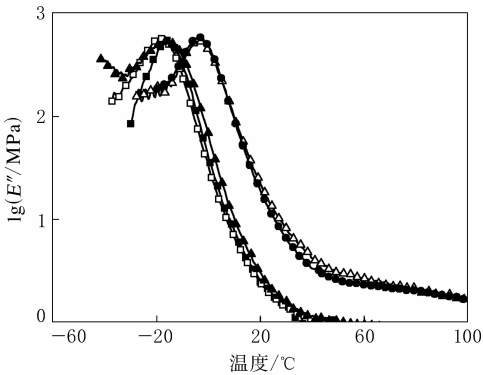


图 4 增塑剂对 CSM 硫化胶 $\lg E''$ -温度曲线的影响

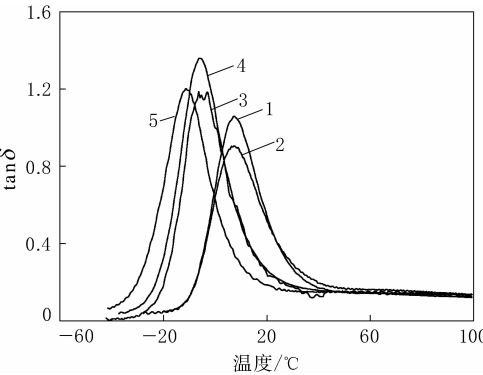


图 5 增塑剂对 CSM 硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

基本不变。这是因为增塑剂降低了填料浓度和聚合网络浓度,使强度下降,而增塑剂 TP-90B 促进了交联,使交联密度增大,弥补了这一损失。

加入增塑剂也使硫化胶的玻璃化转变区向低温方向移动。这是因为加入增塑剂能减弱橡胶分子间的相互作用力,且增塑剂相对分子质量和粘度较低,易于活动,增大了自由体积,提供了橡胶

分子链段活动时所需要的空间,使之更易自由运动,导致玻璃化温度(T_g)降低。

从图5可以看出, T_g 最低的是增塑剂 TP-95,其后依次为增塑剂 DOP, TOTM 和 TP-90B。增塑剂 TP-90B 硫化胶的 T_g 降幅较小可能是由于交联密度大对分子链段的运动存在一定的限制所致。

2.6 低温脆性

空白硫化胶的脆性温度为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加入增塑剂 TOTM, TP-95, TP-90B 和 DOP 的硫化胶脆性温度分别为 -41 , -46 , -30 和 $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可以看出,与空白硫化胶相比,加入增塑剂 TP-95 的硫化胶低温脆性最佳,其次为增塑剂 DOP 和 TOTM,而加入增塑剂 TP-90B 的硫化胶低温脆性最差,这与前面讨论的 T_g 变化规律是一致的。

2.7 阻燃性能

空白硫化胶的极限氧指数为 31.1, 加入增塑剂 TOTM, TP-95, TP-90B 和 DOP 的硫化胶极限氧指数分别为 27.6, 25.9, 30.0 和 26.1。可以看出,与空白硫化胶相比,加入增塑剂的硫化胶氧指数明显减小,阻燃性能下降。加入增塑剂 TP-90B 的硫化胶阻燃性能下降程度最小,其后依次为增塑剂 TOTM, DOP 和 TP-95, 这是由增塑剂本身的性质所引起的。

3 结论

(1) 加入增塑剂 TP-95 和 TP-90B 的胶料 t_{90} 缩短, 而加入增塑剂 TOTM 的胶料 t_{90} 延长。

(2) 加入增塑剂可改善胶料的加工性能, 其中增塑剂 TP-95 胶料的加工性能最佳。

(3) 加入增塑剂 TP-90B 的硫化胶硬度、100%定伸应力和拉伸强度最大, 而加入增塑剂 TOTM 和 TP-95 的硫化胶物理性能稍差。增塑剂 TOTM 具有更好的热稳定性。

(4) 加入增塑剂可降低硫化胶的 T_g 和脆性温度, 其中增塑剂 TP-95 硫化胶的低温脆性最佳。

(5) 加入增塑剂会降低硫化胶的阻燃性能, 其中增塑剂 TP-90B 硫化胶的阻燃性能下降程度最小。

参考文献:

- [1] Boochathum P, Prajudtake W. Vulcanization of cis- and trans-Polyisoprene and Their Blends: Cure Characteristics and Crosslink Distribution[J]. European Polymer Journal, 2001, 37(3): 417-427.
- [2] 刘淑梅, 杨丽艳, 林化, 等. 用 RPA2000 检测混炼胶的性能[J]. 中国橡胶, 2001, 17(24): 20-21.

收稿日期: 2011-10-25

Effects of Three Plasticizers on Properties of Chlorosulfonated Polyethylene Rubber

YUAN Bin-bin¹, LIU Li¹, LIANG Ji-zhu², ZHANG Li-qun¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Jiangyin Haida Rubber and Plastics Co., Ltd, Jiangyin 214424, China)

Abstract: The effects of plasticizer TOTM, TP-95 and TP-90B on the properties of chlorosulfonated polyethylene rubber were investigated, and compared to plasticizer DOP. The results showed that, the t_{90} of compound was shortened with TP-95 or TP-90B, but extended with TOTM; the physical properties of vulcanizate with TP-90B were better; and vulcanizates with TOTM had better thermal stability. The low-temperature brittleness of vulcanizate was improved by using plasticizers, and TP-95 presented the best result. The flame retardant property of vulcanizate was decreased by using plasticizers, and the smallest decrease was with TP-90B.

Key words: plasticizer; chlorosulfonated polyethylene rubber; low-temperature brittleness; flame retardancy