

环保减震氯丁橡胶胶料的研制

吕 庆

(江阴海达橡塑股份有限公司,江苏 江阴 214424)

摘要:以符合欧盟环保要求的乙酰柠檬酸三丁酯(增塑剂 ATBC)、癸二酸二辛酯(增塑剂 DOS)、己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯(增塑剂 TP-95)和油酸丁酯(增塑剂 BO)分别替代增塑剂 DOP,以 3-甲基噻唑烷-硫酮-2(促进剂 MTT)替代促进剂 NA-22,对比研究氯丁橡胶(CR)环保减震胶料的性能。结果表明:添加增塑剂 TP-95 或 ATBC 的 CR 胶料的综合性能与添加 DOP 胶料相当,但增塑剂 TP-95 价格高昂,不宜选用;选用环保促进剂 MTT 替代促进剂 NA-22 制备环保 CR 胶料的硫化速率较大、交联密度较高、耐热性能较好,其他性能水平相当;优化配方胶料性能符合客户技术要求,已供应国内外市场。

关键词:氯丁橡胶;减震;环保;增塑剂;促进剂

中图分类号:TQ333.5;TQ330.38⁺4/⁺5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)06-0362-05

橡胶减震器是轨道车辆空调系统的重要减震部件之一,其工作过程中会接触到少量润滑脂,因此选用氯丁橡胶(CR)作为橡胶减震器的基体胶。以前的 CR 减震胶料配方中使用的增塑剂 DOP 即邻苯二甲酸二辛酯(DEHP)和促进剂亚乙基硫脲(ETU,NA-22)不符合欧盟环保要求。欧盟于 2006 年 12 月 18 日颁布的 REACH 法规对 DEHP 等 6 种邻苯二甲酸酯增塑剂进行了限制,规定它们在物品中的含量不得超过 0.1%。促进剂 NA-22 有致癌之嫌,世界卫生组织所属国际癌症研究中心曾评价其致癌性为 2B 组^[1],后进一步的评价为 3B 组,但一些国家(如芬兰、法国、瑞典和美国)将促进剂 NA-22 列为致癌物^[2]。

乙酰柠檬酸三丁酯(增塑剂 ATBC)是一种无毒无味安全型增塑剂,其耐热、耐寒、耐光和耐水性能优良,美国食品与药物管理局和新西兰批准用于肉类食品包装材料、儿童玩具、医用制品等领域。癸二酸二辛酯(增塑剂 DOS)为优良的耐寒型增塑剂,增塑效率高,挥发性低,既具有优良的耐寒性,又具有较好的耐热性、耐光性和电绝缘性,可作为多种橡胶的低温用增塑剂,美国、荷兰批准其用于食品包装材料。己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯(增塑剂 TP-95)是一种高耐寒型增塑

剂,在提供优异塑性的同时并不会对胶料的物理性能产生较大影响,并通过了美国食品与药物管理局认证,在与食品接触的胶料中其用量允许在配方总量的 30%以下。油酸丁酯(增塑剂 BO)为橡胶用低毒型耐低温增塑剂。

本工作以上述 4 种非邻苯二甲酸酯类增塑剂分别替代增塑剂 DOP,并以 3-甲基噻唑烷-硫酮-2(促进剂 MTT,外观为灰米色颗粒,活性成分质量分数为 0.8,熔点为 55~65℃,具有与 NA-22 类似的环状硫酮基团 S=O 结构,可与 CR 的烯丙基氯反应形成交联点,促进氧化锌对 CR 的交联)替代促进剂 NA-22^[3-5],对比研究 CR 胶料的物理性能、耐老化性能和阻燃性能,以确定一种性能良好、价格相当的非邻苯二甲酸酯类环保增塑剂。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号 S40V,日本电气化学工业公司产品。炭黑 N774,卡博特化工(天津)有限公司产品。增塑剂 DOP,山东齐鲁增塑剂厂产品。增塑剂 DOS 和增塑剂 ATBC,上海蓝帆化工有限公司产品。增塑剂 TP-95,美国陶氏化学公司产品。增塑剂 BO,上海千为油脂科技有限公司产品。促进剂 MTT,牌号 Rhenogran MTT 80;促进剂

NA-22, 牌号 Rhenogran ETU 80, 德国莱茵化学公司产品。

表 1 所示为 5 种增塑剂的理化性质。

表 1 5 种增塑剂的理化性质

项 目	增塑剂				
	DOP	DOS	ATBC	TP-95	BO
外观	无色透明液体	无色透明油状液体	淡黄色透明油状液体	浅琥珀色液体	淡黄色透明油状液体
相对分子质量	390.6	426.7	402.5	435	338.6
密度 ¹⁾ /(Mg·m ⁻³)	0.986	0.913	1.046	1.01	0.87
粘度 ²⁾ /(mPa·s)	81.4	19.9	42.7	15~25	8.2 ²⁾
低温柔软					
温度 ^{3)[6]/℃}	-39.0	-69.1	-36.0	-67.0	-66.8
闪点(开口)/℃	218	215	204	≥280	180
折光率	1.485	1.449	1.448	1.445	1.448
溶解度参数 ^{[7]/}					
MPa ^{1/2}	16.84	17.29	18.45	17.98	17.17

注:1)和2)试验温度均为 25℃。3)按 ASTM D 1043—2002《Standard Test Method for Stiffness Properties of Plastics as a Function of Temperature by Means of a Torsion Test》采用克拉什-伯格法进行测定。

1.2 试验配方

CR 100, 炭黑 30, 活性氧化锌 5, 活性氧化镁 4, 增塑剂(变品种) 15, 防老剂 OD 2, 防老剂 OCD 2, 微晶蜡 0.5, 促进剂(变品种) 1。

1.3 试验设备和仪器

SK-160A 型两辊开炼机, 上海轻工机械股份有限公司产品; 50 t 平板硫化机, 湖州宏川橡胶机械厂产品; GT-TCS2000 型电子拉力试验机, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; GT-708S2 型门尼粘度仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; EKT-2000SP 型无转子硫化仪, 晖中科技有限公司产品; JF-4 型氧指数测定仪, 南京江宁分析仪器厂产品; MZ-4065 型回弹性试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; CSS-44100 型万能试验机、CSS-280S 型电液伺服动静试验机和 SD-100 型伺服动静弹性体性能试验机, 长春试验机研究有限公司产品。

1.4 试样制备

调节开炼机辊距至约 2 mm, 将 CR 置于开炼机上薄通、塑炼包辊后加入防老剂、氧化镁, 然后加入炭黑, 待炭黑全部混入后分批少量加入增塑

剂, 最后加入氧化锌和促进剂, 混炼均匀、薄通后下片冷却, 停放 24 h 后进行返炼出片, 胶料在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 160℃/20 MPa×20 min。

1.5 性能测试

1.5.1 胶料性能

门尼粘度按 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第 1 部分: 门尼粘度的测定》进行测定; 硫化特性采用无转子硫化仪按 GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定。

1.5.2 硫化胶性能

拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定; 撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定, 采用直角形试样; 剥离强度按照 GB/T 7760—2003《硫化橡胶或热塑性橡胶与硬质板材粘合强度的测定 90°剥离法》进行测定; 回弹值按 GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》进行测定; 氧指数按 GB/T 10707—2008《橡胶燃烧性能的测定》进行测定; 热空气老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》进行测定; 压缩永久变形按 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测定, 试验条件为 100℃×24 h 和 -20℃×24 h, 压缩率均为 25%。

1.5.3 成品性能

静刚度(采用万能试验机)、动刚度(采用电液伺服动静试验机)和疲劳性能(采用伺服动静弹性体性能试验机)按 TB/T 2843—2007《机车车辆用橡胶弹性元件通用技术条件》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂品种的影响

本部分试验添加促进剂 MTT。

2.1.1 门尼粘度

门尼粘度可以表征胶料增塑效果和加工性能。未添加增塑剂、添加增塑剂 DOP, DOS, AT-BC, TP-95 和 BO 的 CR 胶料门尼粘度[ML(1+

4)100℃]分别为54,33,40,45,43和28。可以看出,添加增塑剂都能降低CR胶料的门尼粘度,但效果不同。添加增塑剂BO胶料的门尼粘度最低,其余胶料门尼粘度依次降低的顺序为增塑剂ATBC、增塑剂TP-95、增塑剂DOS、增塑剂DOP,这与文献[8]中增塑剂的相对增塑效率的顺序相一致。虽然增塑剂BO的增塑效果最好,但相容性较差,容易渗出,其他3种环保增塑剂的增塑效果均不及增塑剂DOP,因此为达到与原产品胶料相同的门尼粘度,需调整配方中环保增塑剂的用量。

2.1.2 物理性能

增塑剂品种对CR胶料物理性能的影响如表2所示。

表 2 增塑剂品种对 CR 胶料物理性能的影响

项 目	空白	增塑剂				
		DOP	DOS	ATBC	TP-95	BO
邵尔 A 型硬度/度	65	50	52	53	51	50
拉伸强度/MPa	22.6	17.5	17.0	17.2	16.4	17.6
拉断伸长率/%	379	449	391	407	425	547
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	42	31	27	32	32	34
回弹值/%	46	51	52	53	56	44
压缩永久变形/%						
-20℃	20.6	19.6	22.2	23.5	18.8	41.9
100℃	12.5	10.1	16.9	13.1	11.5	23.1

从表2可以看出:与添加增塑剂DOP的CR胶料相比,添加增塑剂BO胶料的邵尔A型硬度不变,其余3种胶料小幅增大;添加增塑剂TP-95胶料的拉伸强度稍小,其余变化不明显;添加增塑剂BO胶料的拉断伸长率较大,其余胶料都减小,其中添加增塑剂DOS胶料的下降幅度最大;添加增塑剂DOS胶料的撕裂强度明显减小,其余均有所增大;添加增塑剂BO胶料的回弹值较小,其余3种均增大,其中添加增塑剂TP-95胶料最大。

压缩永久变形是减震橡胶件的重要性能之一,根据轨道车辆在不同气候条件城市运行的特点,考核其高/低温压缩永久变形性能。从表2还可以看出,添加增塑剂DOP胶料的高/低温压缩永久变形均较小,添加增塑剂TP-95的胶料与DOP水平相当,其次是添加增塑剂ATBC和DOS胶料。添加增塑剂BO胶料的高低温压缩

永久变形均最大,增塑剂BO耐寒性较好,其填充胶料的低温压缩永久变形较大的原因有待进一步考察。

综合分析胶料的物理性能,添加增塑剂TP-95和ATBC胶料的物理性能与增塑剂DOP相近,由于添加增塑剂DOS后胶料撕裂强度减小,作为替代增塑剂要排在前两者之后。由于添加增塑剂BO胶料的弹性和低温压缩永久变形性能较差,因此基本上排除其作为替代增塑剂的可能性。

2.1.3 耐老化性能

CR热空气老化主要为氧化交联型老化,一般表现为硬度增大、拉断伸长率减小。TE指数是衡量胶料耐热老化性能好坏方法之一^[9],TE指数越大,耐热老化性能越好,反之亦然。增塑剂品种对CR胶料耐老化性能的影响如表3所示。

表 3 增塑剂品种对 CR 胶料耐老化性能的影响

项 目	空白	增塑剂				
		DOP	DOS	ATBC	TP-95	BO
邵尔 A 型硬度						
变化/度	+3	+2	+2	+3	+2	+5
拉伸强度变化率/%	-3	-1	-16	+8	-4	-4
拉断伸长率						
变化率/%	-11	-4	-7	+9	-2	-5
TE 指数 ¹⁾	84	95	65	117	94	91

注:1)TE指数=拉伸强度保持率×拉断伸长率保持率×100。

从表3可以看出,添加增塑剂ATBC胶料的TE指数最大,其次为添加增塑剂DOP的胶料,这可能是由于在100℃下增塑剂ATBC的挥发性低于DOP的缘故^[5]。添加增塑剂DOS胶料的耐热老化性能最差,添加增塑剂ATBC和BO胶料较好,与添加增塑剂DOP的胶料差不多。

2.1.4 粘合强度

轨道车辆橡胶减震弹性单元很多都是橡胶-金属粘合件,必须具有较大的粘合强度才能满足牢固、安全、长寿的苛刻运行要求。未添加增塑剂以及添加增塑剂DOP,DOS,ATBC,TP-95和BO的CR胶料粘合强度分别为14.3,15.7,11.7,15.1,15.2和12.3kN·m⁻¹。可以看出:与添加增塑剂DOP的CR胶料相比,添加增塑剂DOS和BO对胶料粘合强度有明显的不良影响;而添

加增塑剂 TP-95 和 ATBC 胶料的剥离强度与添加增塑剂 DOP 胶料水平相当。

2.1.5 阻燃性能

高聚物材料的阻燃性能一般用氧指数来表征^[10],氧指数小于 22 属于可燃材料,22~27 为难燃材料,大于 27 为高难燃材料。未添加增塑剂以及添加增塑剂 DOP,DOS,ATBC,TP-95 和 BO 的 CR 胶料氧指数分别为 32.2,28.5,29.0,30.4,30.3 和 26.4。可以看出:未添加增塑剂的 CR 胶料阻燃性能较好,添加增塑剂后胶料的氧指数减小;与添加增塑剂 DOP 的 CR 胶料相比,除了添加增塑剂 BO 胶料的氧指数减小外,其余胶料的氧指数均增大,其中添加增塑剂 ATBC 的胶料阻燃性能最好。

综上所述,增塑剂 TP-95 和 ATBC 可以替代增塑剂 DOP,而增塑剂 DOS 和 BO 不宜采用。但由于增塑剂 TP-95 价格高昂,而增塑剂 ATBC 与 DOP 相差不大,且符合欧盟环保要求,因此后续试验选用增塑剂 ATBC。

2.2 促进剂品种的影响

2.2.1 硫化特性

促进剂品种对 CR 胶料硫化特性的影响如表 4 所示。

表 4 促进剂品种对 CR 胶料硫化特性的影响

项 目	促进剂	
	MTT	NA-22
门尼焦烧时间(120 ℃)/min		
t_5	6.8	9.0
t_{35}	11.65	16.75
$t_{35}-t_5$	4.85	7.75
硫化仪数据(160 ℃)		
$M_L/(N \cdot m)$	4.3	4.7
$M_H/(N \cdot m)$	115.6	112.7
$M_H-M_L/(N \cdot m)$	111.3	108.0
t_{s2}/min	0.50	0.75
t_{90}/min	5.25	12.42
硫化速率指数/ min^{-1}	21.05	8.57

从表 4 可以看出:添加促进剂 MTT 胶料的硫化速率指数比添加促进剂 NA-22 胶料大,说明前者硫化速度快; M_H-M_L 可表征胶料的交联程度^[3],添加促进剂 MTT 胶料的交联程度较高,这些结果与文献[3]报道一致。

2.2.2 物理性能

添加促进剂 MTT 和 NA-22 的 CR 胶料拉伸强度分别为 17.1 和 16.7 MPa,拉断伸长率分别为 436%和 503%;100 ℃×72 h 老化后胶料拉断伸长率变化率分别为 26.3%和 34.6%,压缩永久变形(100 ℃×24 h)变化率分别为-8.4%和-15.6%。这说明添加促进剂 MTT 胶料的耐老化性能较好,其余各项性能处于同一水平。由此可见,促进剂 MTT 可以替代促进剂 NA-22。

2.3 成品性能

以环保增塑剂 ATBC 和促进剂 MTT 分别替代增塑剂 DOP 和促进剂 NA-22,优化配方为:CR 100,炭黑 32,活性氧化锌 5,活性氧化镁 4,硬脂酸 0.5,增塑剂 ATBC 15,防老剂 OD 2,防老剂 OCD 2,加工助剂 2,微晶蜡 0.5,促进剂 MTT 1,其他 2。胶料的物理性能符合技术要求,成品减震件性能如表 5 所示。

从表 5 可以看出,成品性能符合技术要求,优

表 5 环保产品和原产品的性能对比

项 目	原产品	环保产品	指标 ¹⁾
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度/度	50	51	50±3
拉伸强度/MPa	16.9	17.4	≥15
拉断伸长率/%	452	418	≥300
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	31	30	≥26
压缩永久变形/%			
100 ℃×24 h	11.2	12.6	≤30
-20 ℃×24 h	19.6	20.5	≤40
剥离强度/(kN·m ⁻¹)	14.7	14.4	≥8
回弹值/%	49	51	≥40
氧指数	29.2	31.7	≥28
100 ℃×72 h 热空气老化后			
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	+2	0~5
拉伸强度变化率/%	-1	+1.2	≤15
拉断伸长率变化率/%	-4.2	-1.2	≤20
产品减震性能			
垂向静刚度(2~5 kN)/N	811	832	800±80
垂向动静刚度比			
(1~7 kN,1 000 次)	1.23	1.25	1.30
400 万次疲劳载荷后			
垂向厚度变化率/%	-2.5	-2.1	≤5
垂向静刚度变化率/%	6.7	6.3	≤10

注:1)客户要求的技术条件。

化配方完全可以取代原生产配方。新产品已经取代进口产品供应国内市场,而且部分产品还出口欧盟等国家。

3 结论

(1)添加增塑剂 TP-95 或 ATBC 胶料的综合物理性能与添加 DOP 胶料相当,可替代增塑剂 DOP,而增塑剂 DOS 和 BO 不宜采用。由于增塑剂 TP-95 价格高昂,而增塑剂 ATBC 与 DOP 相差不大,且符合欧盟环保要求,因此选用增塑剂 ATBC。

(2)促进剂 MTT 与促进剂 NA-22 相比,硫化速率大、交联密度高、耐热性能好,其他性能水平相当,因此促进剂 MTT 可以替代促进剂 NA-22 制备环保 CR 胶料。

(3)采用增塑剂 ATBC 和促进剂 MTT 分别替代增塑剂 DOP 和促进剂 NA-22,新配方胶料的物理性能和产品的减震性能都符合客户要求,可用于国内轨道车辆减震件的生产。

致谢:在本文撰写过程中得到了北京橡胶工业研究设计院谢忠麟教授级高级工程师的指导,在此

表示感谢!

参考文献:

- [1] International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Chemicals to Humans[R]. 1974.
- [2] International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Chemicals to Humans[R]. 2001.
- [3] 张泗文. 国外氯丁橡胶应用配方的新发展[J]. 橡胶工业, 1984, 32(12): 42-46.
- [4] Fuchs E, Reinhardt K S. Improvement of the Crosslinking of Polychloroprene[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2000, 53(7/8): 419-425.
- [5] 谢忠麟. 橡胶制品的环保问题和对策[J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 106-114.
- [6] 石万聪, 盛承祥. 增塑剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 148, 149, 251, 749, 752, 763.
- [7] Kern Sears, Joseph R Darby. The Technology of Plasticizer [M]. New York: Wiley-Interscience Publication, 1982: 966-975.
- [8] TB/T 2843—2007, 机车车辆用橡胶弹性元件通用技术条件[S].
- [9] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 21.
- [10] Allen R D. 高温使用性能获得改善的三元乙丙橡胶胶料[J]. 尤心, 译. 橡胶译丛, 1985(2): 42-43.

收稿日期: 2012-12-28

Development of an Environment-friendly CR Damping Compound

LÜ Qing

(Jiangyin Haida Rubber and Plastic Co., Ltd, Jiangyin 214424, China)

Abstract: The CR damping compound was prepared by using environment-friendly plasticizers acetyl tri-*n*-butyl citrate (ATBC), dioctyl sebacate (DOS), di-(butoxyethoxyethyl) adipate (TP-95) and butyl oleate (BO) to replace plasticizer DOP, and using environmental-friendly accelerator 3-methylthiozolidine-thione-2 (MTT) to replace accelerator NA-22, and the properties of the environment-friendly CR damping compound were investigated. The results showed that, the comprehensive properties of the CR compound filled with plasticizer TP-95 or ATBC were similar to the CR compound filled with plasticizer DOP, but TP-95 was much more expensive. Compared with the CR compound filled with accelerator NA-22, the curing rate and crosslink density of the compound filled with accelerator MTT were higher, the heat resistance was better, and other properties were similar. The optimized compound met the customer's technical requirements, and had been supplied to the domestic and foreign markets.

Key words: CR; damping; environment-friendly; plasticizer; accelerator