

大豆油对丁腈橡胶增塑作用的研究

韩悦¹,王朝¹,邵倩¹,张立群^{1,2*}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 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)

摘要:以环保大豆油用作丁腈橡胶(NBR)增塑剂,研究其用量对 NBR 胶料门尼粘度、流变性能和物理性能的影响,并与增塑剂 261 进行对比。结果表明:与增塑剂 261 增塑 NBR 胶料相比,大豆油增塑 NBR 胶料的门尼粘度和表观粘度较小,增塑效果和加工性能较好;当增塑剂用量为 5 份时,大豆油增塑 NBR 硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率较大;但随着增塑剂用量的增大,大豆油增塑 NBR 硫化胶的物理性能变差。

关键词:丁腈橡胶;大豆油;增塑剂;增塑效果;物理性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)08-0458-05

丁腈橡胶(NBR)具有优良的耐油、耐低温和耐磨性能,被广泛应用于汽车、航空航天、油田化工等领域^[1]。但由于 NBR 分子中存在丙烯腈刚性链段,极性较高,导致其粘度较大,不利于加工成型,一定程度上限制了 NBR 的应用。通过添加增塑剂可以有效降低 NBR 胶料的粘度,改善其加工性能^[1-2]。

目前用于 NBR 的增塑剂主要以极性增塑剂为主,邻苯二甲酸(C₇-C₈-C₉)酯(增塑剂 261)最为常用,由于增塑剂 261 与 NBR 极性相同,且增塑剂 261 分子中的酯官能团可以与 NBR 结构中的氰基(—CN)形成氢键作用,因此其相容性较好^[3]。但随着人们环保意识的增强,对增塑剂的安全卫生提出了更高要求^[4]。由于增塑剂 261 分子中存在苯环而开始不被提倡作为增塑剂使用,寻找环保增塑剂替代增塑剂 261 非常重要。大豆油是一种三羧酸甘油酯,虽然极性较弱,但其分子中的甘油酯结构仍然可以与 NBR 的—CN 产生氢键作用,同时,大豆油无毒、绿色环保、可再生、稳定性好、挥发度低^[5-6],因此,有望成为 NBR 用环保型增塑剂。

本工作分别以大豆油和增塑剂 261 对 NBR 进行增塑,并对其门尼粘度、流变性能和物理性能

进行对比研究。

1 实验

1.1 主要原材料

丁腈橡胶,牌号 230S,丙烯腈质量分数不大于 0.28,密度为 0.98 Mg·m⁻³,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 50,凝胶质量分数为 0.1~0.3,易挥发物质量分数不大于 0.005,吉林化学工业股份有限公司产品。大豆油,凝固点为 -18~-15℃,碘值为 1200~1370 g·kg⁻¹;各组分质量分数为:棕榈酸 0.06~0.08,油酸 0.25~0.36,硬脂酸 0.03~0.05,亚油酸 0.52~0.65,花生酸 0.001~0.004,亚麻酸 0.02~0.03,市售产品。增塑剂 261,福祿新型材料有限公司产品。

1.2 试验配方

NBR 100,炭黑 N330 50,氧化锌 5,硬脂酸 1.5,硫黄 1.5,促进剂 M 0.8,大豆油或增塑剂 261 0~20。

1.3 试验设备和仪器

Φ160 mm×320 mm 两辊开炼机,广东湛江橡塑机械制造有限公司产品;LH-2 型硫化仪和 XQLB-350×350 型 25 t 电热平板硫化机,上海橡胶机械制造有限公司产品;MV-C3 型门尼粘度试验仪,北京化工大学北京环峰化工机械实验厂产品;3211 型毛细管流变仪,英国英斯特朗公司产品;RPA2000

作者简介:韩悦(1985—),男,河南洛阳人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶增塑剂的研究。

* 通信联系人

型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;STARe system DSC1 型差示扫描量热(DSC)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;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。

1.4 试样制备

将 NBR 置于两辊开炼机上塑炼,然后依次加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、增塑剂、硫黄和促进剂,通过强烈的剪切作用使生胶和配合剂混合均匀,打三角包,下片。胶料在硫化仪上测试硫化性能,然后在电热平板硫化机上硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

胶料的门尼粘度采用门尼粘度试验仪按 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》进行测试,温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 5 min 。

1.5.2 流变性能

将胶料剪成细小颗粒后加入毛细管流变仪中进行流变性能测试,预热 5 min 挤出,试验温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.3 RPA 分析

胶料的 RPA 曲线采用 RPA 仪进行测试,试验温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变扫描时频率为 1 Hz ,频率扫描时应变为 1% 。

1.5.4 DSC 分析

胶料的 DSC 曲线采用 DSC 仪进行测试,试验条件为:温度范围 $-100\sim+50\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

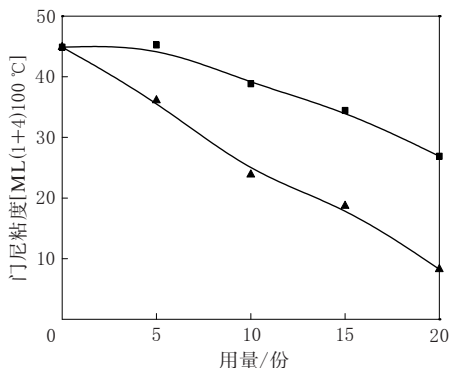
1.5.5 物理性能

硫化胶的拉伸性能采用电子拉力试验机按 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》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

不同用量增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 胶料的门尼粘度如图 1 所示。



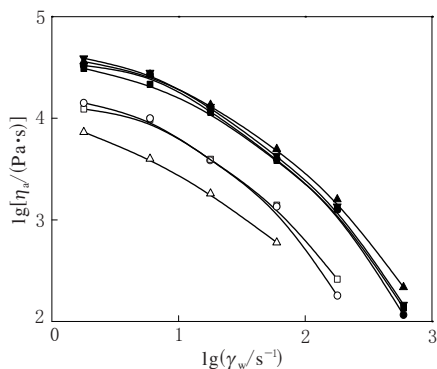
增塑剂品种:■—增塑剂 261;▲—大豆油。

图1 增塑剂用量对 NBR 胶料门尼粘度的影响

从图 1 可以看出,与增塑剂 261 增塑 NBR 胶料相比,相同用量大豆油增塑 NBR 胶料的门尼粘度较小。这说明加入大豆油可以更有效地降低 NBR 分子链间的作用力,提高大分子链段的运动能力,更好地改善胶料的加工性能,减少加工能耗,降低加工仪器的磨损程度。

2.2 流变性能

不同用量增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 胶料的表观粘度(η_a)-剪切速率($\dot{\gamma}_w$)曲线如图 2 所示。



增塑剂 261 用量/份:■—5;●—10;▲—15;▼—20;
大豆油用量/份:□—5;○—10;△—15。

图2 增塑剂用量对 NBR 胶料 $\lg\eta_a$ - $\lg\dot{\gamma}_w$ 曲线的影响

从图 2 可以看出:随着 $\dot{\gamma}_w$ 的增大,增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 胶料的 η_a 均减小,符合非牛顿流体剪切变稀的基本特性;与增塑剂 261 增塑 NBR 胶料相比,相同用量大豆油增塑 NBR 胶料的 η_a 较小;随着增塑剂 261 用量的增大,NBR 胶料的 η_a 变化较小;而当大豆油用量为 15 份时,NBR 胶料的 η_a 明显低于小用量大豆油增塑的 NBR 胶料。试验中当大豆油用量为 20 份

时,NBR 胶料的 η_a 极低,已经不能测出其值。由此说明大豆油增塑的 NBR 胶料具有更低的 η_a ,更利于加工。

2.3 RPA 分析

不同用量的增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 混炼胶的剪切储能模量(G')-应变(ϵ)、损耗因子($\tan\delta$)- ϵ 和 G' -频率(f)曲线如图 3 所示。

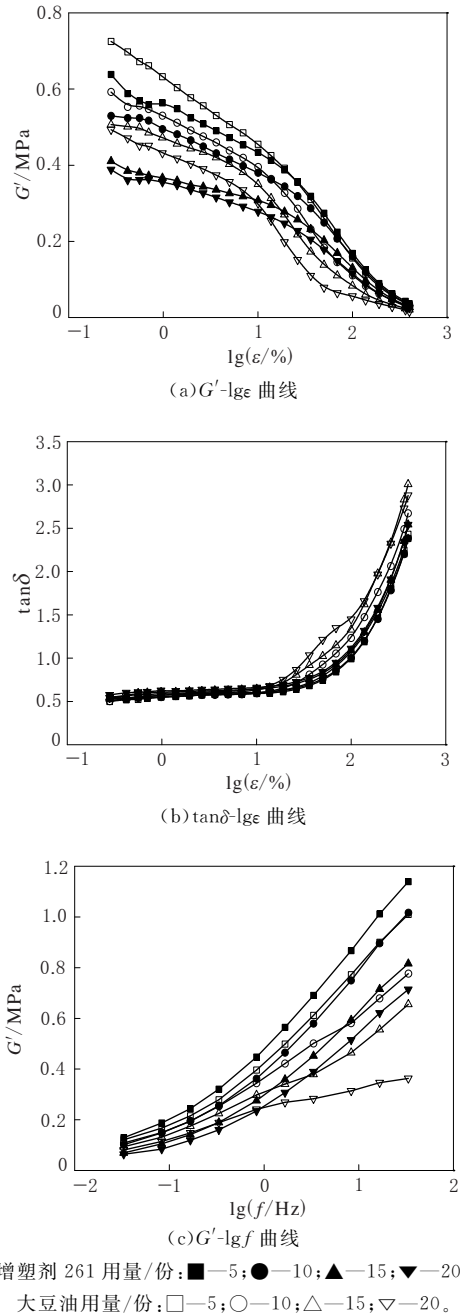


图 3 增塑剂用量对 NBR 混炼胶 RPA 曲线的影响

从图 3(a)可以看出,与增塑剂 261 增塑 NBR 胶料相比,相同用量大豆油增塑 NBR 胶料的 $\Delta G'$ (G' 随着 ϵ 的增大而下降的幅度)较大。根据 Payne 理论, $\Delta G'$ 越小,炭黑的分散性越好,这说明增塑剂 261 增塑的 NBR 胶料中炭黑的分散性优于大豆油增塑的 NBR 胶料。

从图 3(b)可以看出,与增塑剂 261 增塑 NBR 胶料相比,相同用量大豆油增塑 NBR 胶料的 $\tan\delta$ 较大。这说明大豆油增塑 NBR 胶料的加工性能优于增塑剂 261 增塑的 NBR 胶料,即大豆油的增塑效果比增塑剂 261 更好,大豆油可有效降低胶料的粘度,提高可塑性,降低加工能耗,使胶料的混炼、挤出、压延和充模等加工性能得到改善。

2.4 DSC 分析

不同用量的增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 混炼胶的 DSC 曲线如图 4 所示,具体玻璃化温度(T_g)如表 1 所示。

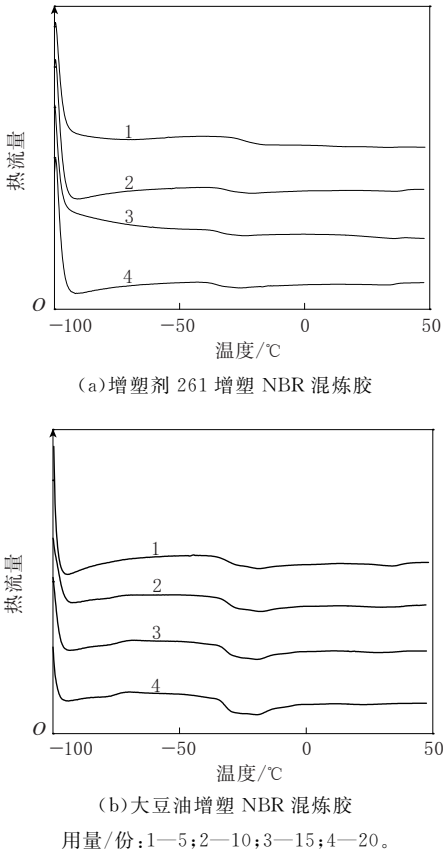


图 4 增塑剂用量对 NBR 混炼胶 DSC 曲线的影响

表 1 不同用量的增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 混炼胶的 T_g $^{\circ}\text{C}$

增塑剂品种	增塑剂用量/份			
	5	10	15	20
增塑剂 261	-33.54	-34.59	-37.80	-40.01
大豆油	-30.16	-32.27	-37.10	-38.86

从图 4 和表 1 可以看出,增塑剂 261 或大豆油增塑的 NBR 混炼胶均只有一个 T_g ,并没有新 T_g 出现。这说明增塑剂 261 或大豆油都与 NBR 具有良好的相容性。随着增塑剂 261 或大豆油用量的增大,NBR 混炼胶的 T_g 逐渐下降,且大豆油

增塑 NBR 混炼胶的 T_g 低于相同用量增塑剂 261 增塑的 NBR 混炼胶。这个现象可以通过增塑剂的润滑性理论加以解释,大豆油对胶料内部的润滑作用更加明显,减弱了胶料与增塑剂间的界面能,降低了内部的抗形变,使橡胶链段更加容易运动,这也证明了大豆油对 NBR 的增塑效果比增塑剂 261 更好。

2.5 物理性能

不同用量的增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 硫化胶的物理性能如表 2 所示。

表 2 不同用量的增塑剂 261 或大豆油增塑 NBR 硫化胶的物理性能

项 目	增塑剂 261 用量/份				大豆油用量/份			
	5	10	15	20	5	10	15	20
100%定伸应力/MPa	2.6	1.9	1.7	1.6	2.0	1.4	1.4	1.4
300%定伸应力/MPa	13.5	8.8	7.8	7.4	8.5	4.2	4.7	5.0
拉伸强度/MPa	20.5	17.2	16.8	16.1	23.5	13.4	12.6	8.8
拉断伸长率/%	432	492	507	531	614	609	553	443
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	65	60	50	49	59	37	36	36

从表2可以看出,随着增塑剂261或大豆油用量的增大,NBR 硫化胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均减小。这是由于随着增塑剂的加入,NBR 分子间的间距增大,分子间相互作用力减小,因此,其物理性能下降。当增塑剂用量为 5 份时,大豆油增塑 NBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率比增塑剂 261 增塑 NBR 硫化胶大,这是因为与增塑剂 261 相比,大豆油分子具有更长的可以阻隔裂纹产生和扩展的链段。但随着大豆油用量的增大,一方面由于大豆油的碳-碳双键在硫化过程中消耗了一部分硫黄,另一方面大豆油的加入影响了炭黑的分散,因此使其物理性能比相同用量增塑剂 261 增塑 NBR 硫化胶差。增大硫黄用量和提高炭黑分散性可提高 NBR 硫化胶的物理性能。

3 结论

(1)可再生环保型增塑剂大豆油增塑 NBR 胶料的门尼粘度、表观粘度和玻璃化温度比增塑剂 261 增塑 NBR 胶料低,说明大豆油对 NBR 的增塑效果比增塑剂 261 好,其可有效提高 NBR 的加工性能。

(2)与增塑剂 261 增塑 NBR 胶料相比,相同

用量大豆油增塑 NBR 胶料的 $\Delta G'$ 和 $\tan\delta$ 较大,炭黑分散性较差。

(3)当增塑剂用量为 5 份时,大豆油增塑 NBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率比增塑剂 261 增塑 NBR 硫化胶大;但随着大豆油用量的增大,大豆油增塑 NBR 硫化胶的物理性能比增塑剂 261 增塑 NBR 硫化胶差。

参考文献:

[1] 王文福. 丁腈橡胶用增塑剂[J]. 世界橡胶工业,2005,32(9): 5-7.

[2] 朱景芬. 我国 NBR 的现状与发展趋势[J]. 橡胶工业,2000, 47(9):555-564.

[3] 韩吉彬,田洪池,徐欣,等. 增塑剂 DOP 对 NBR/PP 共混物性能的影响[J]. 橡胶工业,2005,52(8):472-475.

[4] 赵雨花,李振荣,王军威,等. 大豆油衍生物及其在聚氨酯中的应用[J]. 聚氨酯工业,2007,22(3):1-4.

[5] 陈赛艳,陈蕴智. 大豆油及其衍生物的新用途[J]. 大豆科技, 2009(1):40-42.

[6] Lu J, Wool R P. Additive Toughening Effects on New Bio-based Thermosetting Resins from Plant Oils[J]. Composites Science and Technology,2008,68(3-4):1025-1033.

[7] Ogunniyi D S. Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material [J]. Bioresource Technology,2006,97(9):1086-1091.

Plasticizing Effect of Soybean Oil on NBR

HAN Yue, WANG Zhao, SHAO Qian, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Soybean oil was evaluated as plasticizer of NBR, and the effect of addition level of soybean oil on the Mooney viscosity, rheological behavior and physical properties of NBR compound were investigated and compared with plasticizer 261. The results showed that, compared with plasticizer 261 filled NBR compound, soybean oil filled NBR compound had a lower Mooney viscosity, lower apparent viscosity, and better processability, indicating that the plasticizing effect of soybean oil was better. When the addition level of plasticizer was 5 phr, the tensile strength and elongation at break of soybean oil filled NBR compound were higher than those of plasticizer 261 filled NBR. However, when the addition level of plasticizer further increased, the physical properties of soybean oil filled NBR compound became worse.

Key words: NBR; soybean oil; plasticizer; plasticizing effect; physical property

宁波千普机电技术改造专项项目获批复

中图分类号: F276.6 文献标志码: D

近期, 宁波千普机电液科技发展有限公司申报的 2013 年度宁波市重点产业技术改造专项(机器换人专项)项目获批复。

宁波千普机电液科技发展有限公司预计新购卧式强力珩磨机、立式四轴单冲程珩磨机、数控车削中心和立式加工中心等 9 台设备, 总投入 800 万元, 主要用于阀体内孔的珩磨和关键零件的关键工序的改进, 节省平磨和小钻刮密封圈等工序, 不仅可缩短零件在车间的周转时间, 而且可解决阀体圆柱度精度不够而出现的卡阀问题, 提高机加工精度, 解决零部件公差累积造成的偏差大、保压性能不理想、抖动和漂移等现象, 提高产品品质。

(本刊讯)

中昊晨光氟橡胶产业项目通过验收

中图分类号: F27; TQ333.93 文献标志码: D

中昊晨光化工研究院有限公司(以下简称中昊晨光)4 000 t·a⁻¹ 高品质氟橡胶高技术产业项目日前通过中国化工集团公司及连云港连宇建设监理有限责任公司的验收。

专家组认为该项目的装置产能、主要产品质量指标、原料和公用工程消耗基本达到设计值; 环境保护、消防安全和职业卫生设施合理、齐全; 监控手段完备; 工程档案资料较为完整、系统、真实。

同意项目通过验收。

该项目是由中昊晨光自主研发、自行实施的首个大规模产业化项目, 采用公司自主研发的多项专利技术, 工艺技术水平国内领先、国际先进, 填补了国内高端氟橡胶市场的空白。此次通过验收标志着中昊晨光已成功地从单一的科研院所发展成为集技术开发、成果转化、产业化设计生产和市场营销于一体的科技创新型企业。

[摘自《信息早报》(化工专刊), 2013-06-04]

瓦克推出硅橡胶模块化系统

中图分类号: TQ333.93 文献标志码: D

德国瓦克化学集团近日开发出名为 ELAS-TOSIL VARIO 的加成固化硅橡胶模块化系统。该系统能够对硅橡胶的反应性和硫化胶的硬度进行随意调节, 使有机硅加工制造商可以生产量身定制的产品, 且能灵活控制产量。

该系统分别由两个相异的基础组分和催化剂组分组成。两种基础组分能以任何比例互混, 两种催化剂组分也是如此。室温下, 这两种组分在铂催化剂作用下发生加成交联反应。该系统极具应用灵活性, 作为半透明的硅橡胶, 可随意着色。

该系统典型的应用领域包括电子元器件和电路的灌封以及工程织物、金属或塑料表面的涂层, 同时也适用于硅橡胶成型件及模型的制作。

(摘自《中国化工报》, 2013-06-05)