

植物基环保橡胶油在丁腈橡胶中的应用

凌新龙^{1,2,3}, 罗 俊^{1,2}, 邹黎明^{1,2*}, 吴嘉麟^{1,2}

(1. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 3. 广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006)

摘要:将自制植物基环保橡胶油(PBRO)应用于丁腈橡胶(NBR)中,研究 PBRO 用量对 NBR 胶料性能的影响,并与相同用量石蜡油、环烷油、芳烃油和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)进行对比。结果表明:当 PBRO 用量为 25 份时,NBR 胶料的硫化特性、物理性能、耐热老化性能、耐油性能和耐寒性能较好;添加 PBRO 的 NBR 胶料物理性能、耐老化性能、耐油性能和耐寒性能与添加芳烃油和 DOP 的 NBR 胶料相近,其中添加 PBRO 的 NBR 胶料的耐热老化性能、耐油性能和热稳定性略好。

关键词:植物基橡胶油;丁腈橡胶;物理性能;耐老化性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)07-0412-05

在橡胶加工过程中添加橡胶油可以改善胶料的塑性,降低粘度,使分散填充剂易于混合,对压延和挤出起润滑作用,并可提高硫化胶的拉伸强度和耐寒性^[1]。

一种理想的橡胶油应具备以下条件:(1)相容性好;(2)挥发性小;(3)加工性、损伤性、润滑性良好;(4)对硫化胶的物理性能无不良影响;(5)乳化性能好;(6)污染小、无毒;(7)稳定性好;(8)来源充足、价格适中^[2]。橡胶加工油和填充油统称为橡胶油,目前工业生产中应用的橡胶油主要来源于石油基橡胶油,分为石蜡基、环烷基和芳香基三类^[3]。石蜡基橡胶油的乳化性、相容性和低温性相对较差;芳香基橡胶油颜色深、污染和毒性大;而环烷基橡胶油与橡胶的相容性较芳香基橡胶油差,但污染性比芳烃油小。植物基橡胶油来源广泛,价格低廉,分子结构以烷基链烃为主,类似于环烷基橡胶油,越来越受关注。

丁腈橡胶(NBR)是一种非结晶型极性不饱和橡胶,相对分子质量一般约为 70 万,具有较好的耐油性能,其耐石油基油类和苯等非极性溶剂的能力远优于天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶等非

极性橡胶^[4-6]。橡胶油能提高 NBR 胶料的加工性能和耐寒性能,同时也可降低硫化胶的硬度和定伸应力等^[7]。

本工作将自制植物基环保橡胶油(PBRO)应用于 NBR 中,研究 PBRO 用量对 NBR 胶料性能的影响,并与几种常用橡胶油进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

树脂醇 B 和树脂醇 E(工业级),长春大成集团产品;邻苯二甲酸酐和钛酸四正丁酯(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产品;NBR,上海世纪化工有限公司产品;炭黑 N550,山东色素炭黑有限公司产品;氧化锌、促进剂 M 和 DM,南京曙光化工集团有限公司产品;硬脂酸,上海瑞泉化工科技有限公司产品;硫黄,上海百金化工集团有限公司产品;PBRO,自制。

1.2 试验配方

NBR 100,炭黑 40,碳酸钙 40,氧化锌 3,硬脂酸 1.5,硫黄 1.2,促进剂 M 0.8,促进剂 CZ 0.4,PBRO 0~30。

1.3 主要设备和仪器

S(X)-R-160A 型两辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;MDR200E 型无转子硫化仪,无锡市蠡园电子化工设备有限公司产品;XLB-D 型

基金项目:上海市科委专项资金资助项目(11195820700)

作者简介:凌新龙(1978—),男,山西晋城人,东华大学副教授,博士,主要从事化学和高分子材料的教学和科研工作。

* 通信联系人

平板硫化机,上海德弘橡塑机械有限公司产品;BH0366 型橡胶厚度计,上海百贺仪器科技有限公司产品;LX-A 型邵氏硬度计,上海精密仪器仪表有限公司产品;401A 型老化试验烘箱,上海实验仪器厂有限公司产品;WDW3020 型万能材料试验机,长春科新实验仪器有限公司产品;DC-822 型差示扫描量热(DSC)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;TG 209 F1 Iris 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 PBRO

将质量比为 1 : 2 的树脂醇 B 与树脂醇 E 混合后加入三口烧瓶中,再加入其质量 1/2 的邻苯二甲酸酐,升温搅拌,待邻苯二甲酸酐完全溶解后恒温 10 min,然后加入钛酸四正丁酯搅拌混合均匀,继续升温至 180 ℃,恒温反应约 3 h 至无水出现,常压蒸馏回收部分混合醇,最后进行减压蒸馏,得到浅棕色粘状液体,即 PBRO。

1.4.2 NBR 硫化胶

将 NBR 置于常温开炼机上塑炼,包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、硫黄、炭黑,吃粉完毕薄通 5 次出片得母炼胶;将母炼胶分成数份,根据配方加入橡胶油和促进剂,薄通 5 次后混匀下片,静置 12 h。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃ × t_{90} ,硫化胶放置 24 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

(1)硫化特性。采用无转子硫化仪进行测试,试验温度为 160 ℃,时间为 10 min。

(2)物理性能。邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸性能和撕裂强度采用万能材料试验机分别按 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》(哑铃状 I 型试样)和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定》(直角形试样)进行测试。

(3)耐热空气老化性能。采用老化试验烘箱按 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》进行测试,试验条件为 100 ℃ × 24 h。

(4)DSC 分析。采用 DSC 仪测试硫化胶的

DSC 曲线,测试条件:温度 -80~+80 ℃,升温速率 10 ℃ · min⁻¹,氮气气氛。

(5)TG 分析。采用 TG 分析仪测试硫化胶的 TG 曲线,测试条件:温度 室温~600 ℃,升温速率 20 ℃ · min⁻¹,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 PBRO 用量的影响

2.1.1 硫化特性

PBRO 用量对 NBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 PBRO 用量对 NBR 胶料硫化特性的影响

项 目	PBRO 用量/份				
	0	10	20	25	30
t_{10}/min	4.46	4.98	4.50	4.50	4.50
t_{90}/min	5.50	5.46	5.39	5.32	5.26
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.29	1.36	1.02	0.92	0.91
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.36	13.3	9.44	8.93	8.88

从表 1 可以看出:与空白胶料相比,添加 PBRO 的 NBR 胶料 t_{10} 小幅延长, t_{90} 小幅缩短, M_L 和 M_H 减小;随着 PBRO 用量的增大,NBR 胶料的 t_{10} 先缩短后稳定不变, t_{90} 缩短, M_L 和 M_H 减小。 t_{90} 缩短说明胶料的硫化速度增大。 M_L 减小表明 PBRO 的增塑效果明显,这是因为 PBRO 的极性酯键基团与 NBR 分子中的极性—CN 基团相互作用削弱了 NBR 分子链间的极性作用,同时 PBRO 所含有少量醚类和醇类化合物对橡胶的软化和增塑起一定作用。 M_H 减小说明 PBRO 降低了橡胶分子间的相互作用力。此外,加入 25 和 30 份 PBRO 胶料的硫化特性相差不大,说明其增塑效果相近,因此配方中添加 25 份 PBRO 即可。

2.1.2 物理性能

PBRO 用量对 NBR 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着 PBRO 用量的增大,NBR 硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均减小,拉断伸长率增大。这是因为橡胶油存在于 NBR 分子之间,将分子链相互隔开,起润滑作用,降低了橡胶分子间的相互作用力,同时由于增塑作用可能使炭黑结合橡胶含量减小,导致

表2 PBRO用量对NBR硫化胶物理性能的影响

项 目	PBRO用量/份				
	0	10	20	25	30
邵尔A型硬度/度	76	72	67	67	63
300%定伸应力/MPa	4.3	3.6	3.4	3.3	3.3
500%定伸应力/MPa	8.1	6.2	5.8	5.2	5.2
拉伸强度/MPa	13.4	10.8	10.8	10.0	7.6
拉断伸长率/%	627	700	727	742	748
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	54	46	43	41	31
100℃×24h老化后					
邵尔A型硬度/度	80	75	71	71	67
300%定伸应力/MPa	4.6	3.9	3.8	3.9	4.2
拉伸强度/MPa	13.9	11.7	12.0	11.6	9.6
拉断伸长率/%	589	651	640	638	636
ASTM 1#油浸泡后 ¹⁾					
体积变化率/%	-2	-5	-6	-7	-7
质量变化率/%	-1	-4	-5	-5	-6
ASTM 3#油浸泡后 ¹⁾					
体积变化率/%	+26	+23	+15	+14	+7
质量变化率/%	+20	+19	+12	+11	+5

注:1)试验条件为120℃×72h。

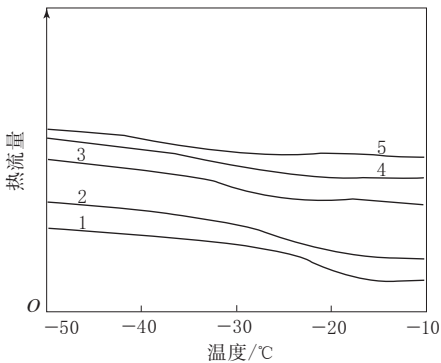
物理性能下降。橡胶油减少了橡胶大分子之间的缠结,使橡胶分子链段更容易滑移,从而使拉断伸长率明显增大。

从表2还可以看出,与未老化NBR硫化胶相比,热空气老化NBR硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度均增大,而拉断伸长率减小。这是因为NBR的分子结构中存在大量的不饱和双键,在热空气老化过程中会使橡胶分子进一步发生交联所致。

从表2还可以看出,NBR硫化胶在ASTM 1#油中浸泡后的体积变化率和质量变化率均为负值,这是由于极性NBR对低极性ASTM 1#油的耐溶胀能力较强,因此NBR未发生溶胀,只是橡胶油和其他一些小分子物质部分被抽出。随着PBRO用量的增大,NBR硫化胶的体积变化率绝对值增大,说明其抽出量增大。NBR硫化胶在ASTM 3#油中浸泡后的体积变化率和质量变化率均为正值,随着PBRO用量的增大,NBR硫化胶的体积变化率和质量变化率减小,这是由于ASTM 3#油能使橡胶溶胀体积明显增大,NBR硫化胶对ASTM 3#油的耐溶胀能力差,发生溶胀,同时PBRO及其他小分子物质也在一定程度上被抽出,且抽出量不断增大所致。

2.1.3 耐寒性能

PBRO用量对NBR硫化胶耐寒性能的影响如图1所示。



PBRO 用量/份:1—0;2—10;3—20;4—25;5—30。

图1 PBRO用量对NBR硫化胶DSC曲线的影响

从图1可以看出:PBRO用量为0,10,20,25和30份时,NBR硫化胶的玻璃化温度分别为-25.3,-30.3,-33.5,-36.2和-43.5℃;随着PBRO用量的增大,NBR硫化胶的玻璃化温度降低;添加30份PBRO硫化胶的玻璃化温度比纯NBR硫化胶降低了18.2℃。这说明加入PBRO后NBR硫化胶的最低使用温度变低,耐寒性能提高。分析认为,橡胶油主要起增塑剂作用,相容性好的橡胶油能削弱橡胶分子间的相互作用,且橡胶油的相对分子质量较低、易于活动,提供了橡胶分子链段活动需要的空间,使橡胶的分子链段更易运动,因此玻璃化温度降低。

综合考虑物理性能、耐热老化性能、耐油性能和耐寒性能,添加25份PBRO的NBR硫化胶的各项指标均符合工业使用标准,因此选择25份PBRO进行后续试验。

2.2 PBRO与其他橡胶油的对比

将25份PBRO、石蜡油、环烷油、芳烃油和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)分别添加至NBR中,对其性能进行对比研究。

2.2.1 硫化特性

橡胶油品种对NBR胶料硫化特性的影响如表3所示。

从表3可以看出:添加石蜡油和环烷油胶料的硫化时间和焦烧时间短,硫化效率高但操作安全性低;添加DOP胶料的操作安全性最好,但

表 3 橡胶油品种对 NBR 胶料硫化特性的影响

项 目	空白	橡胶油品种				
		PBRO	石蜡油	环烷油	芳烃油	DOP
t_{10}/min	4.46	4.50	4.14	3.14	4.62	5.11
t_{90}/min	5.50	5.32	4.50	4.78	5.10	6.57
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.29	0.92	1.22	1.54	0.77	0.98
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	21.36	8.93	7.38	7.75	8.17	9.23

硫化时间最长;添加 PBRO 和芳烃油胶料的操作安全性和硫化时间均居中;与空白 NBR 胶料相比,添加橡胶油胶料的最小转矩减小,说明橡胶油可显著改善胶料的流动性能;添加 PBRO 和芳烃油胶料的最小转矩较小,说明其对胶料有显著的增塑效果;与空白胶料相比,添加橡胶油胶料的最大转矩均下降,但添加 PBRO 和 DOP 胶料最大转矩较大。

2.2.2 物理性能

橡胶油品种对 NBR 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 橡胶油品种对 NBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	橡胶油品种				
		A	B	C	D	E
邵尔 A 型硬度/度	76	67	58	62	65	67
300%定伸应力/MPa	4.3	3.3	2.6	2.9	3.0	3.2
500%定伸应力/MPa	8.1	5.2	4.1	4.5	4.5	4.8
拉伸强度/MPa	13.4	10.0	8.9	9.5	9.9	10.3
拉断伸长率/%	627	742	831	800	797	767
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	54	43	41	42	43	45
100℃×24 h 老化后						
邵尔 A 型硬度/度	80	71	61	67	69	71
300%定伸应力/MPa	4.6	3.7	3.6	3.7	3.8	3.8
拉伸强度/MPa	13.9	11.4	10.8	11.3	11.6	12.0
拉断伸长率/%	589	690	707	696	662	698
ASTM 1# 油浸泡后 ¹⁾						
体积变化率/%	-2	-7	-14	-8	-7	-7
质量变化率/%	-1	-7	-11	-7	-7	-6
ASTM 3# 油浸泡后 ¹⁾						
体积变化率/%	+26	+14	+12	+13	+14	+15
质量变化率/%	+20	+11	+10	+9	+9	+11

注:1)同表 2 注 1)。A、B、C、D 和 E 分别为 PBRO、石蜡油、环烷油、芳烃油和 DOP。

从表 4 可以看出:与空白 NBR 硫化胶相比,添加橡胶油 NBR 硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均减小,而拉断伸长率均较大;添加 PBRO 硫化胶的各项物理性能与 DOP 接近,与添加其他 3 种橡胶油硫化胶相比,添加 PBRO 硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均

较大。

从表 4 还可以看出:与空白 NBR 硫化胶相比,老化后添加橡胶油 NBR 硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度均较小,但拉断伸长率均增大;与未老化 NBR 硫化胶相比,热老化后 NBR 硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度均增大,而拉断伸长率均减小,其中添加 PBRO 的 NBR 硫化胶物理性能变化较小,因此添加 PBRO 的 NBR 硫化胶耐热老化性能较好。

从表 4 还可以看出:与空白 NBR 硫化胶相比,在 ASTM 1# 和 3# 油中,添加橡胶油 NBR 硫化胶的体积变化率和质量变化率均减小;添加 PBRO 和 DOP 的 NBR 硫化胶的体积变化率和质量变化率较其他 3 种 NBR 硫化胶大,说明 PBRO 和 DOP 在 ASTM 1# 和 3# 油中不易被抽出,因此添加 PBRO 的 NBR 硫化胶具有较好的耐油性能。

2.2.3 TG 分析

图 2 所示为添加不同橡胶油的 NBR 硫化胶的 TG 曲线。

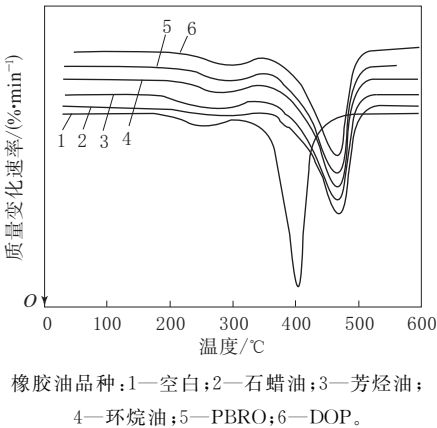


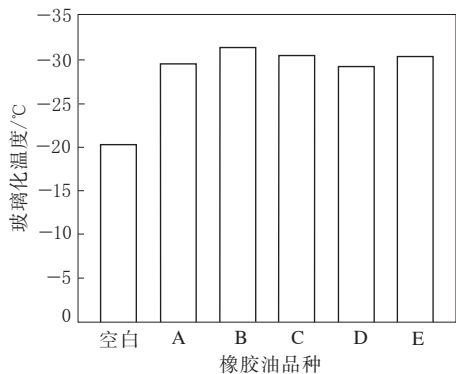
图 2 添加不同橡胶油的 NBR 硫化胶的 TG 曲线

从图 2 可以看出:在氮气气氛中,NBR 硫化胶主要有两个质量损失阶段,第 1 个阶段在 200~300℃之间,主要是由于橡胶油或其他低沸点物质的热分解所致;第 2 个阶段在 350~550℃之间,主要是由于 NBR 热分解所致;空白 NBR 硫化胶的两个分解温度区域均低于添加橡胶油 NBR 硫化胶,说明添加橡胶油可以改善 NBR 硫化胶的热稳定性;在第 1 个阶段,添加 PBRO 硫化胶的最大质量损失温度为 300℃,高于其他 4

种 NBR 硫化胶,故其热稳定性最好。

2.2.4 耐寒性能

图3所示为添加不同橡胶油的 NBR 硫化胶玻璃化温度。



注同表4。

图3 添加不同橡胶油的 NBR 硫化胶的玻璃化温度

从图3可以看出,添加橡胶油NBR硫化胶的玻璃化温度均比空白硫化胶低,且5种添加橡胶油 NBR 硫化胶的玻璃化温度相差不大,因此添加 PBRO 的 NBR 硫化胶的耐寒性能可以满足实际应用要求。

3 结论

(1)当 PBRO 用量为 25 份时,NBR 硫化胶的

物理性能、耐热老化性能、耐油性能和耐寒性能较好。

(2)添加自制植物油 PBRO 的 NBR 硫化胶的各项性能与添加芳烃油和 DOP 硫化胶相近,耐老化性能、耐油性能和热稳定性略好,可以满足 NBR 实际生产要求。

参考文献:

- [1] Sirisinha C, Sittichokchuchal W. Influence of Some Additives on State-of-mix, Rheological, Tensile, and Dynamic Mechanical Properties in SBR Compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13): 2474-2482.
- [2] 高红. 浅色非污染型环烷基橡胶油 K371 在充油 SBR 中的应用[J]. 橡胶工业, 2001, 48(8): 478-480.
- [3] 高红, 马书杰, 刘妍, 等. 橡胶油的种类和性能及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(12): 753-759.
- [4] 王作龄. 丁腈橡胶和氢化丁腈橡胶[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(10): 17-22.
- [5] Schreiber H P, Ddgendele C, Bataille P. Component Interactions and Properties of Crosslinked Vinyl Systems [J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 30(16): 981-988.
- [6] 王宏军, 赵玉中. 丁腈橡胶: 市场低迷产能释放需合理有序 [J]. 中国化工信息, 2009(10): 10.
- [7] Legorju-jago K, Bathias C. Fatigue Initiation and Propagation in the Natural and Synthetic Rubber [J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(2): 85-92.

收稿日期: 2014-02-14

Application of Eco-friendly and Plant-based Rubber Oil in NBR Compound

LING Xin-long^{1,2}, LUO Jun¹, ZOU Li-ming¹, WU Jia-lin¹

(1. Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: The self-made eco-friendly and plant-based rubber oil (PBRO) was used in NBR compound, the effect of addition level of PBRO on the properties of NBR compound was investigated, and PBRO was also compared with paraffin oil, naphthenic oil, DAE and DOP at the same addition level. The results showed that, when the addition level of PBRO was 25 phr, the curing property, physical property, aging resistance, oil resistance and cold resistance of NBR compound were better. The physical property, aging resistance, oil resistance and cold resistance of NBR compound filled with PBRO were similar to the NBR compound filled with DAE or DOP, and the aging resistance, oil resistance and thermal stability of NBR compound filled with PBRO were slightly better.

Key words: plant-based rubber oil; NBR; physical property; aging resistance; oil resistance