

原材料·配方

环保型增塑剂对羧基型丙烯酸酯橡胶性能的影响

杨兴兵^{1,3}, 黄顺², 王宁², 赵轶华², 雷婷¹, 蒋磊¹

(1. 四川文理学院 化学化工学院, 四川 达州 635000; 2. 上海道氟实业有限公司, 上海 201505; 3. 汽车特种高分子材料工程四川省重点实验室, 四川 达州 635100)

摘要:研究4种增塑剂(RS107, RS735, TP95, TP759)对羧基型丙烯酸酯橡胶(ACM)性能的影响。结果表明:添加增塑剂可以明显改善羧基型ACM胶料的加工性能,同时有延迟硫化的效果;当增塑剂用量相同时,4种增塑剂对羧基型ACM硫化胶物理性能的影响差异较小,硫化胶在1[#]油中浸泡后体积变化率差异不大;随着增塑剂用量的增大,硫化胶的硬度和拉伸强度降低,拉伸伸长率和压缩永久变形增大,热空气老化后的拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率均增大,在1[#]油中浸泡后体积变化增大,在3[#]油中浸泡后体积变化减小,脆性温度降低。增塑剂RS735和TP759因其硫化胶的耐热空气老化性能优异而更适合在油、高温工况下使用。

关键词:羧基型丙烯酸酯橡胶;增塑剂;耐油性;脆性温度

中图分类号:TQ333.97

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)05-0365-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.05.0365



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

丙烯酸酯橡胶(ACM)广泛应用于耐油、耐高温的汽车油路系统胶管和密封件^[1-2]。目前汽车油路系统管件的热空气老化试验条件提高到190℃×72 h,因此对ACM管件胶料的助剂使用要求也相应提高。ACM分为活性氯型、羧基型、环氧型和双交联型品种^[3-5],其中羧基型ACM广泛应用于各类汽车胶管^[6]。胶管生产要求混炼胶具有优异的成型性能,以满足快速挤出工艺的需求。在橡胶工业中主要使用增塑剂来改善胶料的加工性能,增塑剂在ACM胶料中的使用更为广泛^[7]。

橡胶工业使用的增塑剂众多,主要有环烷油、石蜡油、芳烃油、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、三甘醇二异辛酸酯(3G8)、古马隆树脂、醚酯类增塑剂RPL-1等^[8-9],其中石油系增塑剂应用最多^[10-12]。近年来环保要求不断提高,要求增塑剂无毒、可降解,因此柠檬酸酯类、植物油基、环酯类、聚酯类及新型非邻苯类增塑剂等得到广泛应用^[13]。ACM制品

长期在高温环境中使用,要求增塑剂在高温下不分解、不挥发,同时不与胶料中其他组分发生反应且相容性好。目前ACM制品大量使用的环保型增塑剂有RS系列、TegMeR®812和TP系列等品种^[14-15]。

本工作研究4种环保型增塑剂(RS107, RS735, TP95, TP759)对羧基型ACM胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

羧基型ACM,牌号为AX-613,上海道氟实业有限公司产品;炭黑N550,上海卡博特化工有限公司产品;增塑剂RS107, RS735, TP95, TP759,防老剂445,促进剂DOTG-75,1[#]硫化剂,市售品。

1.2 主要设备与仪器

ML-1.5L型密炼机和KL-6型开炼机,上海青浦佰弘有限公司产品;MDR-S3L型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;MN-2000型门

基金项目:四川文理学院科研启动基金资助项目(2021QN001Y);四川文理学院2022年度大学生科研项目(X2022Z028)

作者简介:杨兴兵(1983—),男,重庆人,四川文理学院高级工程师,硕士,主要从事高分子材料研发工作。

E-mail: yxb19830528@163.com

引用本文:杨兴兵,黄顺,王宁,等.环保型增塑剂对羧基型丙烯酸酯橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(5):365-370.

Citation: YANG Xingbing, HUANG Shun, WANG Ning, et al. Effect of environment-friendly plasticizer on properties of carboxylated ACM[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(5):365-370.

尼粘度仪,上海德杰仪器设备有限公司产品;TH-200型邵氏硬度计,北京时代之峰科技有限公司产品;HI-7000M型拉力试验机、GT-7017-ELU型老化箱、GT-7040-L型耐油槽和GT-7061-ND1型低温脆性仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 配方

试验配方(用量/份):羧基型ACM 100,炭黑550 60,硬脂酸 1,防老剂445 3,微晶蜡 1,十八胺 0.5,促进剂DOTG-75 2,1[#]硫化剂 0.7,增塑剂(变品种) 变量。

1.4 试样制备

先将生胶及增塑剂等小料加入密炼机中混炼2 min,再加入炭黑,混炼均匀后加入硫化体系,混炼10 min,排胶;胶料在开炼机上薄通5次,下片。

混炼胶在平板硫化机上进行两段硫化,一段硫化条件为180 ℃×10 min,二段硫化条件为175 ℃×4 h。

1.5 性能测试

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 环保型增塑剂的理化性能

4种增塑剂的理化性能如表1所示。

从表1可以看出:两个系列4种增塑剂均为醚酯型品种,虽然主要成分相似,但是由于结构不同,增塑剂TP759和RS735的推荐使用温度可以达到175 ℃,实际应用中可在190 ℃高温环境下使用;增塑剂RS107和TP95的推荐使用温度较低,一般在要求耐油、不耐高温的ACM制品中使用;增塑剂RS735和TP759的相对分子质量分别大于和闪点分别高于增塑剂RS107和TP95。

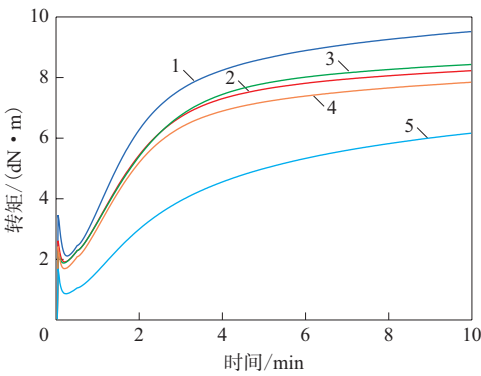
表1 4种增塑剂的理化性能
Tab.1 Physical and chemical properties of four kinds of plasticizers

项 目	增塑剂			
	RS107	RS735	TP95	TP759
相对分子质量	434	850	526	760
色度	100	120	40	40
酸值/ [mg (KOH)·g ⁻¹]	0.1	0.3	6.5	1.0
密度/(Mg·m ⁻³)	1.020	1.043	1.010	1.032
闪点/℃	215	252	232	245
推荐使用温度/℃	130	175	130	175
主要成分	醚酯型(聚 己二酸酯)	混合醚 酯型	混合醚 酯型	混合醚 酯型
耐温性能	耐高、低温	耐高、低温	耐高、低温	耐高、低温

2.2 羧基型ACM胶料的硫化特性

TP系列增塑剂在耐高温橡胶制品中应用较多,RS系列为常用环保醚酯型增塑剂,在此主要考察RS系列增塑剂对羧基型ACM胶料硫化特性的影响。

不同用量增塑剂RS735的羧基型ACM胶料的硫化曲线如图1所示,增塑剂RS107和RS735用量对羧基型ACM胶料硫化特性参数的影响见表2。



增塑剂RS735用量/份:1—0;2—3;3—5;4—8;5—12。

图1 不同用量增塑剂RS735的羧基型ACM胶料的硫化曲线
Fig.1 Curing curves of carboxylated ACM compounds with different dosages of plasticizer RS735

表2 增塑剂RS107和RS735用量对羧基型ACM胶料硫化特性参数的影响

Tab.2 Effect of plasticizer RS107 and RS735 dosages on curing characteristic parameters of carboxylated ACM compounds

项 目	增塑剂RS107用量/份					增塑剂RS735用量/份				
	0	3	5	8	12	0	3	5	8	12
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	43	37	36	29	28	45	41	40	33	30
硫化仪数据(180 ℃)										
t ₁₀ /s	41	42	45	51	55	45	43	48	52	56
t ₉₀ /s	345	362	368	399	430	350	366	399	437	476
F _L /(dN·m)	2.1	1.9	1.7	0.8	0.6	2.1	1.9	1.9	1.7	0.8
F _{max} /(dN·m)	9.6	8.2	7.5	6.8	5.6	9.5	8.2	8.4	7.8	6.2
F _{max} -F _L /(dN·m)	7.5	6.3	5.8	6.0	5.0	7.4	6.3	6.5	6.1	5.4

从图1可以看出:未添加增塑剂的胶料的转矩最大,硫化速率最快;添加3份增塑剂RS735的胶料转矩明显减小,这主要是因为增塑剂的加入降低了橡胶分子间的作用力^[9];随着增塑剂RS735用量的增大,胶料的转矩呈减小趋势,硫化速率变慢。

从表2可以看出:增塑剂的加入可以明显降低胶料的门尼粘度;当增塑剂RS107和RS735用量相同时,胶料的硫化特性相差不大;随着增塑剂用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 逐渐延长,交联程度呈降低趋势;当增塑剂用量增至12份时,胶料的硫化诱导期较长,硫化速率较慢,增塑剂RS107和RS1735胶料的 t_{90} 分别为430和476 s。

2.3 羧基型ACM硫化胶的性能

2.3.1 物理性能

增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶物理性能的影响如图2所示,其中压缩永久变形测试条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 70\text{ h}$ 。

从图2可以看出:4种增塑剂在高温硫化条件

下均有增塑效果;当增塑剂用量相同时,4种增塑剂对硫化胶物理性能的影响差异较小。随着增塑剂用量的增大,硫化胶的硬度和拉伸强度逐渐降低,拉断伸长率和压缩永久变形逐渐增大,这主要是因为增塑剂RS735具有较好的相容性,降低了橡胶与炭黑之间的作用力;相对而言,增塑剂RS735硫化胶的性能变化幅度较小。

2.3.2 耐热空气老化性能

ACM具有耐油、耐高温的特点^[6],因此耐热空气老化性能是评价ACM制品性能的重要参数。本工作分别在 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \times 168\text{ h}$ 和 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \times 72\text{ h}$ 热空气老化条件下研究增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶耐热空气老化性能的影响,结果如图3和4所示。

从图3和4可以看出:随着增塑剂用量的增大,老化后硫化胶的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均呈增大趋势;相同用量下增塑剂RS107和TP95硫化胶的老化后性能变化率较大,特别是增塑剂RS107用量为12份的硫化胶在 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \times 72\text{ h}$

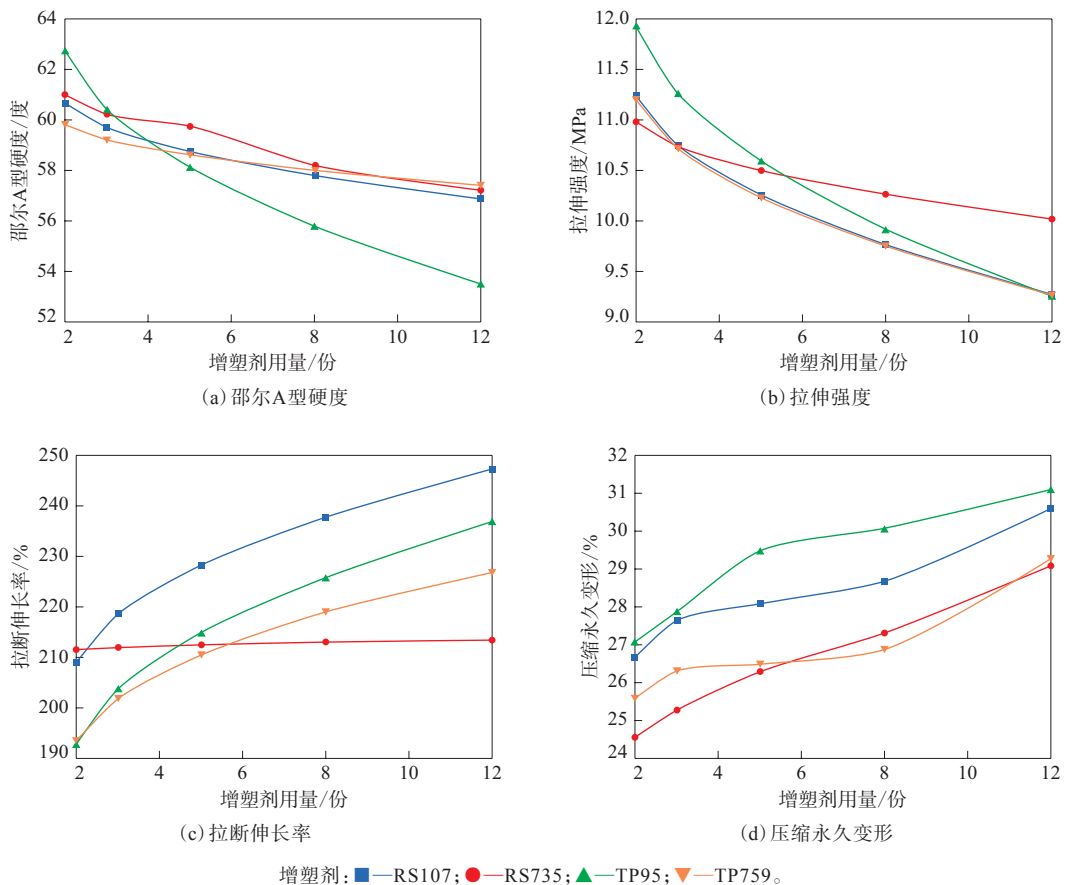
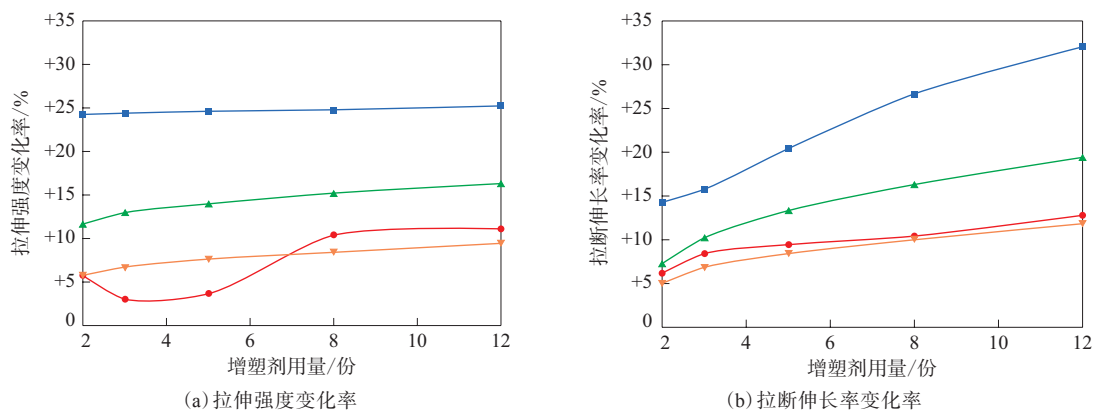


图2 增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶物理性能的影响

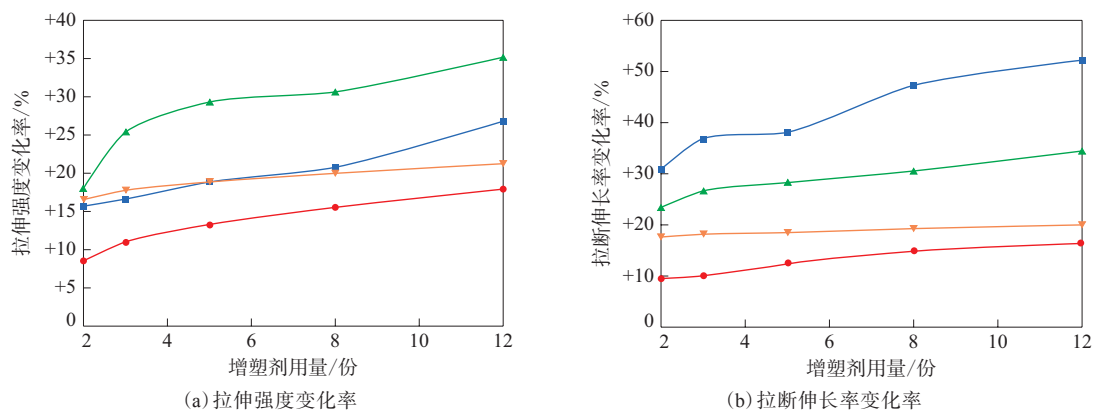
Fig. 2 Effect of plasticizer dosages on physical properties of carboxylated ACM vulcanizates



注同图2。

图3 增塑剂用量对150 °C × 168 h热空气老化后羧基型ACM硫化胶性能的影响

Fig. 3 Effect of plasticizer dosages on properties of carboxylated ACM vulcanizates after 150 °C × 168 h hot air aging



注同图2。

图4 增塑剂用量对175 °C × 72 h热空气老化后羧基型ACM硫化胶性能的影响

Fig. 4 Effect of plasticizer dosages on properties of carboxylated ACM vulcanizates after 175 °C × 72 h hot air aging

老化后的拉伸伸长率变化率高达+52.34%，因此增塑剂RS107和TP95仅适用于在130 °C以下使用的耐油ACM制品；增塑剂RS735与TP759硫化胶在150和175 °C老化后拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率均小于增塑剂RS107和TP95硫化胶，特别是在175 °C × 72 h高温条件下增塑剂RS735硫化胶的耐老化性能更优，增塑剂RS735用量为12份的硫化胶的拉伸伸长率变化率为+16.53%。总体而言，增塑剂RS735和TP759硫化胶的耐热空气老化性能更为优异。

2.3.3 耐油性能

增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶耐1[#]和3[#]油性能的影响分别如图5和6所示，耐油试验条件为150 °C × 72 h。

从图5和6可以看出：当增塑剂用量相同时，4

种增塑剂硫化胶在1[#]油中浸泡后体积变化率差异较小；在3[#]油中浸泡后，增塑剂RS107与TP95硫化胶的体积变化率比其他2种增塑剂硫化胶大；随着增塑剂用量的增大，硫化胶在1[#]油中浸泡后体积变化增大，在3[#]油中浸泡后体积变化减小。

2.3.4 脆性温度

增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶脆性温度的影响如图7所示。

从图7可以看出，随着增塑剂用量的增大，硫化胶的脆性温度逐渐降低，耐寒性能提高，这主要是因为增塑剂增大了橡胶分子的自由体积，改善了分子链的柔顺性。当增塑剂用量相同时，增塑剂RS107硫化胶的脆性温度总体来说较低，这主要是因为增塑剂RS107的相对分子质量较小且相容性较好。

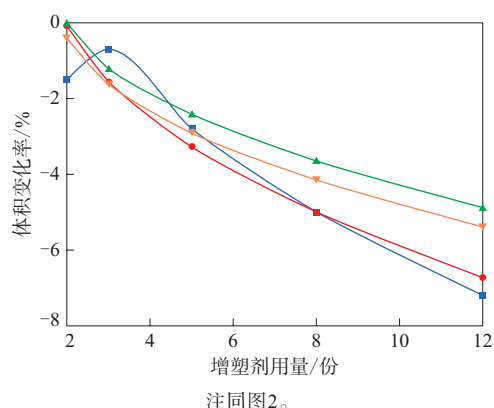


图5 增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶耐1[#]油性能的影响
Fig. 5 Effect of plasticizer dosages on resistance of carboxylated ACM vulcanizates to 1[#] oil

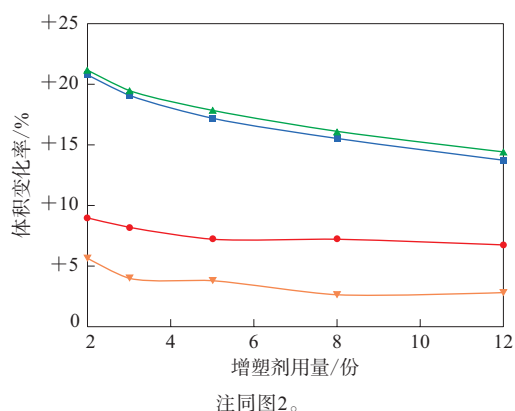


图6 增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶耐3[#]油性能的影响
Fig. 6 Effect of plasticizer dosages on resistance of carboxylated ACM vulcanizates to 3[#] oil

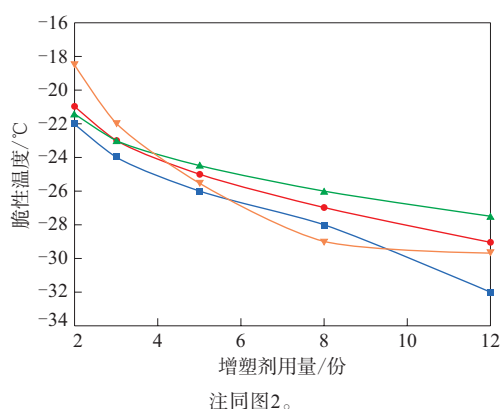


图7 增塑剂用量对羧基型ACM硫化胶脆性温度的影响
Fig. 7 Effect of plasticizer dosages on brittleness temperatures of carboxylated ACM vulcanizates

3 结论

(1) 增塑剂RS107和RS735的加入可以明显降低羧基型ACM胶料的门尼粘度,改善胶料的加工

性能;随着增塑剂RS107和RS735用量的增大,胶料的 t_{90} 延长。

(2) 当增塑剂用量相同时,4种增塑剂对羧基型ACM硫化胶物理性能的影响差异较小。随着增塑剂用量的增大,硫化胶的硬度和拉伸强度逐渐降低,拉断伸长率和压缩永久变形逐渐增大。

(3) 随着增塑剂用量的增大,热空气老化后硫化胶的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均增大;增塑剂RS735和TP759硫化胶的耐热空气老化性能更优异。

(4) 当增塑剂用量相同时,4种增塑剂硫化胶在1[#]油中浸泡后的体积变化率差异较小;随着增塑剂用量的增大,硫化胶在1[#]油中浸泡后体积变化增大,在3[#]油中浸泡后体积变化减小。

(5) 增塑剂的加入明显改善了羧基型ACM硫化胶的耐低温性能,随着增塑剂用量的增大,硫化胶的脆性温度降低。

总的来说,增塑剂RS107,RS735,TP95和TP759均有明显的增塑效果,由于增塑剂RS107和TP95的相对分子质量较小,其硫化胶的耐热空气老化性能较差,故建议在油、低温工况下使用增塑剂RS107和TP95,在油、高温工况下使用增塑剂RS735和TP759。

参考文献:

- [1] 谢遂志,刘登祥,周鸣鸾. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 苏芮. 羧基型丙烯酸酯橡胶耐油密封圈研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2021.
- [3] SU R. Research on of carboxyl acrylate rubber oil-resistant sealing ring[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2021.
- [4] 杨奇,徐炳强. 高强度高伸长率丙烯酸酯橡胶的合成研究[J]. 现代化工,2011,31(S1):112-114.
- [5] YANG Q, XU B Q. Synthesis of acrylic rubber with high strength and elongation[J]. Modern Chemical Industry, 2011, 31(S1): 112-114.
- [6] 王惊,李红强,赖学军,等. 含羧基丙烯酸酯橡胶的合成与表征[J]. 合成材料老化与应用,2017,46(6):5-7,37.
- [7] WANG J, LI H Q, LAI X J, et al. Synthesis and characterization of carboxyl-containing acrylate rubber[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(6): 5-7, 37.
- [8] 张利朋,李克友. 丙烯酸酯橡胶综述[J]. 四川化工,2015,18(6):32-34.
- [9] ZHANG L P, LI K Y. Review of acrylic ester rubber[J]. Sichuan Chemical Industry, 2015, 18(6): 32-34.

- [6] 杨兴兵,王彦波,蒋磊,等. 4种羧基型丙烯酸酯橡胶的性能对比[J]. 橡胶工业,2022,69(3):208-212.
YANG X B, WANG Y B, JIANG L, et al. Comparison of properties of four carboxyl ACM[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(4):208-212.
- [7] 蒋平平,张书源,冷炎,等. 催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J]. 化工进展,2012,31(5):953-964.
JIANG P P, ZHANG S Y, LENG Y, et al. Research and application progress of the catalytic synthesis of environmental plasticizers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5):953-964.
- [8] 冯涛. 环保橡胶增塑剂A1220的开发及应用[J]. 石油炼制与化工, 2019,50(10):93-97.
FENG T. Development and application of environment-friendly rubber plasticizer A1220[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2019, 50(10):93-97.
- [9] 刘燕,史晓滔,乔琦,等. 海疆N4006/N4010橡胶增塑剂的研制及其在SBS体系中的应用[J]. 工程科学与技术,2019,51(3):221-226.
LIU Y, SHI X T, QIAO Q, et al. Development of rubber plasticizer coastal N4006/N4010 and applications in SBS/oil blends[J]. Engineering Science and Technology, 2019, 51(3):221-226.
- [10] 张翠贞,焦祖凯,薛洪健,等. 环烷基减三线馏分油生产橡胶增塑剂的工艺研究[J]. 橡胶工业,2020,67(5):381-383.
ZHANG C Z, JIAO Z K, XUE H J, et al. Production process of rubber plasticizer by using naphthenic oil from third vacuum distillation[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(5):381-383.
- [11] 于恩强,陈宏,冯涛,等. 高粘度环保橡胶增塑剂的研制及其在轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(2):91-94.
YU E Q, CHEN H, FENG T, et al. Development of high viscosity environmental friendly rubber plasticizer and its application in tread compound of tire[J]. Tire Industry, 2019, 39(2):91-94.
- [12] 林志文,侯振宇,吴圣,等. 聚酯/聚醚混合型增塑剂对乙烯丙烯酸酯橡胶性能的影响[J]. 橡胶科技,2020,18(1):27-30.
LIN Z W, HOU Z Y, WU S, et al. Effect of mixed polyester/polyether plasticizer on properties of AEM[J]. Rubber Science and Technology, 2020, 18(1):27-30.
- [13] 贾普友,周永红,胡立红,等. 绿色增塑剂的研究进展[J]. 中国塑料,2014,28(7):6-10.
JIA P Y, ZHOU Y H, HU L H, et al. Application and progress of green plasticizers[J]. China Plastics, 2014, 28(7):6-10.
- [14] 沈梅,王子连,娄希伟,等. 增塑剂RS735在丙烯酸酯橡胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品,2016,37(4):10-12,28.
SHEN M, WANG Z L, LOU X W, et al. Application of RS735 plasticizer in ACM and AEM rubber compound[J]. Special Purpose Rubber Products, 2016, 37(4):10-12,28.
- [15] 朱宝莉,邹华,张立群. 增塑剂TP-95用量对丙烯酸酯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2015,62(1):27-30.
ZHU B L, ZOU H, ZHANG L Q. Effect of plasticizer TP-95 on properties of ACM[J]. China Rubber Industry, 2015, 62(1):27-30.

收稿日期:2022-11-14

Effect of Environment-friendly Plasticizer on Properties of Carboxylated ACM

YANG Xingbing^{1,3}, HUANG Shun², WANG Ning², ZHAO Yihua², LEI Ting¹, JIANG Lei¹

(1. Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China; 2. Dawnfluo Rubber Technology Co., Ltd, Shanghai 201505, China; 3. Sichuan Provincial Key Laboratory of Automotive Special Polymer Materials Engineering, Dazhou 635100, China)

Abstract: The effects of four plasticizers (RS107, RS735, TP95 and TP759) on the properties of carboxylated acrylate rubber (ACM) were studied. The results showed that, the addition of plasticizer could significantly improve the processability of the carboxylated ACM compound, and the vulcanization was delayed. When the plasticizer dosages were the same, the effects of the four plasticizers on the physical properties of the vulcanizates were similar, and the volume change rates of the vulcanizates after immersion in 1[#] oil had little difference. With the increase of the plasticizer dosage, the hardness and tensile strength of the vulcanizate decreased, the elongation at break and compression set increased, the change rates of the tensile strength and elongation at break after hot air aging both increased, the volume change after immersion in 1[#] oil increased, the volume change after immersion in 3[#] oil decreased, and the brittleness temperature decreased. Plasticizer RS735 and TP759 were more suitable for use in oil and high temperature conditions because of the excellent hot air aging resistance of their vulcanizates.

Key words: carboxylated ACM; plasticizer; oil resistance; brittleness temperature