

增塑剂 TP-95 用量对丙烯酸酯橡胶性能的影响

朱宝莉^{1,2}, 邹 华^{1,2*}, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备及加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究醚酯类增塑剂 TP-95 用量对丙烯酸酯橡胶 (ACM) 性能的影响, 并与增塑剂 DOP 进行对比。结果表明: 增塑剂 TP-95 的增塑效果优于增塑剂 DOP, 增塑剂 TP-95 增塑 ACM 硫化胶的耐热老化性能较好, 耐油性能相当; 随着增塑剂 TP-95 用量的增大, ACM 胶料的门尼粘度下降, 硫化胶的硬度、100% 定伸应力和拉伸强度减小, 压缩永久变形无明显变化, 耐低温性能和耐油性能显著提高。

关键词: 丙烯酸酯橡胶; 增塑剂; 耐低温性能; 耐油性能

中图分类号: TQ333.97; TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)01-0027-04

醚酯类增塑剂 TP-95[己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯]是一种新型环保增塑剂, 与传统邻苯类增塑剂 DOP 相比, 增塑剂 TP-95 具有耐高低温性能好、无毒性、对环境无污染等优点^[1-2]。由于分子中不仅含有强极性酯基, 同时还含有弱极性醚基, 因此, 增塑剂 TP-95 与极性高聚物具有良好的相容性^[2]。

丙烯酸酯橡胶 (ACM) 是以丙烯酸酯烷基酯为主要单体的特种合成橡胶, 具有性价比高、耐热、耐高温、耐油、耐臭氧性能好等优点, 广泛应用于耐高温、耐油汽车密封件制品中^[3]。但由于 ACM 中极性酯基的存在, 其耐低温性能较差, 影响了其进一步的应用, 通过添加一定量的增塑剂可以改善胶料的加工性能和耐低温性能。本工作研究增塑剂 TP-95 用量对 ACM 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

ACM, 牌号 AR801, 日本 Tohpe 公司产品; 硫化剂 TCY、增塑剂 TP-95 和 DOP, 广州金昌盛科技有限公司产品; 炭黑 N550, 卡博特化工(天

津)有限公司产品。

1.2 试验配方

ACM 100, 炭黑 N550 50, 硬脂酸 1, 防老剂 445 2, 防焦剂 CTP 0.5, 硫化剂 TCY 1, 促进剂 BZ 2, 增塑剂 变品种、变量。

1.3 试样制备

将 ACM 生胶置于辊距为 1 mm 的开炼机上, 塑炼包辊后依次加入硬脂酸、防老剂和防焦剂等, 混炼均匀后加入炭黑和增塑剂, 待炭黑吃料完全后进行割胶翻炼, 最后再添加促进剂和硫化剂, 混匀后打三角包 5 次后下片。混炼胶停放 24 h 后返炼, 打三角包 4 次后, 将辊距调为 2 mm 过辊下片。

一段硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件为 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$; 二段硫化在鼓风干燥箱中进行, 硫化条件为 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \times 3\text{ h}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 硫化特性

胶料的硫化特性采用无转子硫化仪按照 GB/T 9869—1996《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》进行测试, 试验温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.2 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试; 拉伸性能和撕裂性能采用万能材料试验机(深圳新三思材料检测有

作者简介: 朱宝莉(1987—), 女, 安徽芜湖人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事特种橡胶制品的配方设计与性能研究。

* 通信联系人

限公司产品)分别按照 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》和 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,撕裂强度采用直角形试样;压缩永久变形按照 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(B法)》进行测试,试验条件为 150 ℃×70 h,压缩率 25%。

1.4.3 耐热老化性能

硫化胶的耐热老化性能按照 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 150 ℃×70 h。

1.4.4 耐油性

硫化胶的耐油性能按照 GB/T 1690—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试,介质为 IRM 903[#] 油,试验温度为 150 ℃,浸泡时间为 70 h。

1.4.5 脆性温度

硫化胶的脆性温度按照 GB/T 1682—1994《硫化橡胶低温脆性的测定 单试样法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

增塑剂 TP-95 用量对 ACM 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

表 1 增塑剂 TP-95 用量对 ACM 胶料硫化特性的影响

项 目	增塑剂 TP-95 用量/份			
	0	5	10	15
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	44	33	24	22
t ₁₀ /min	1.72	1.72	1.73	1.77
t ₉₀ /min	5.13	5.22	5.32	5.87
M _L /(dN·m)	6.92	6.20	5.35	5.01
M _H /(dN·m)	15.02	12.80	11.65	10.34
M _H -M _L /(dN·m)	8.10	6.60	6.30	5.33

从表 1 可以看出,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 胶料的门尼粘度降低。分析认为,增塑剂 TP-95 进入橡胶内部后,增塑剂分子中的醚酯基团与 ACM 橡胶分子中的酯基作用,降低了分子间的相互作用力,同时增塑剂 TP-95 分子中的直链烷基增大了橡胶分子间的距离,对极性分子有屏蔽作用,削弱了分子间作用力,分子链柔性增加,容易产生滑移,故胶料的门尼粘度下降,塑

性提高。

从表 1 还可以看出,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 胶料的正硫化时间略有延长,最大扭矩、最小扭矩和最大与最小扭矩之差逐渐减小,说明增塑剂 TP-95 能改善 ACM 胶料的塑性,对胶料有延迟硫化的作用。

2.2 物理性能

表 2 所示为增塑剂 TP-95 和 DOP 对 ACM 硫化胶物理性能的影响。

表 2 增塑剂 TP-95 和 DOP 对 ACM 硫化胶物理性能的影响

项 目	增塑剂 TP-95 用量/份				增塑剂 DOP
	0	5	10	15	
邵尔 A 型硬度/度	70	66	63	60	66
100%定伸应力/MPa	4.8	4.0	3.7	3.2	4.1
拉伸强度/MPa	12.6	10.9	10.7	9.5	11.4
拉断伸长率/%	231	247	263	259	239
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	24	25	22	23	28
压缩永久变形/%	20	20	22	21	23

注:增塑剂 DOP 用量为 5 份。

从表 2 可以看出,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率呈整体增大的趋势。分析认为,增塑剂 TP-95 与 ACM 具有良好的相容性,增塑剂进入橡胶内部后使橡胶分子间的相互作用力降低,分子链更容易滑移,炭黑与橡胶之间的作用力降低,从而导致 ACM 硫化胶的物理性能下降。此外,与未增塑硫化胶相比,增塑剂 TP-95 增塑 ACM 硫化胶的压缩永久变形无显著变化。

从表 2 还可以看出,当增塑剂用量相同时,与增塑剂 TP-95 相比,增塑剂 DOP 增塑 ACM 硫化胶 100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度较大,拉断伸长率较小。

2.3 耐热性能

图 1 所示为未增塑和添加 5 份增塑剂 DOP 以及 TP-95 增塑 ACM 硫化胶的耐热老化性能。

从图 1 可以看出,与未增塑硫化胶相比,增塑剂 DOP 和 TP-95 增塑 ACM 硫化胶的拉伸强度变化率没有明显变化。分析原因是增塑剂 TP-95 和 DOP 的相对分子质量较大,沸点较高,在高温老化过程中挥发程度较小,因此老化后 ACM 硫

化胶的拉伸强度变化率较小。增塑剂 DOP 和 TP-95 增塑 ACM 硫化胶的拉断伸长率变化率较大,其中增塑剂 DOP 增塑硫化胶拉断伸长率变化率更大。即增塑剂 TP-95 增塑硫化胶的耐热老化性能优于增塑剂 DOP。

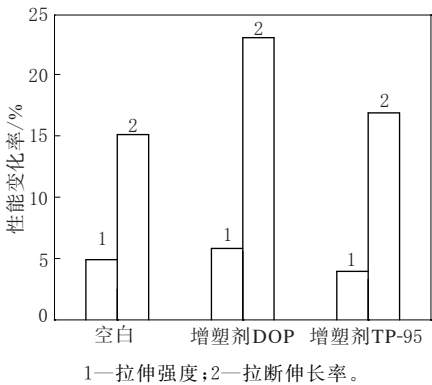


图 1 未增塑以及增塑剂 DOP 和 TP-95

增塑 ACM 硫化胶的耐热老化性能

表 3 所示为增塑剂 TP-95 用量对 ACM 硫化胶耐热老化性能的影响。

表 3 增塑剂 TP-95 用量对 ACM 硫化胶耐热老化性能的影响

项 目	增塑剂 TP-95 用量/份			
	0	5	10	15
邵尔 A 型硬度变化/度	-6	+1	+2	+3
拉伸强度变化率/%	+5	+4	+10	+20
拉断伸长率变化率/%	+15	+17	+18	+21

从表 3 可以看出,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 硫化胶的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率逐渐增大,这可能是由于随着增塑剂用量的增大,在老化的过程中有部分增塑剂 TP-95 受热挥发,硫化胶中增塑剂的含量降低,对胶料的增塑作用降低所致。

2.4 脆性温度

经测试,未增塑 ACM 硫化胶的脆性温度为 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$,5 份增塑剂 TP-95 和 DOP 增塑 ACM 硫化胶的脆性温度为别为 -18 和 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明增塑剂 TP-95 对 ACM 硫化胶耐寒性能改善效果略优于增塑剂 DOP。分析认为:增塑剂 TP-95 分子中含有醚基和酯基,C—O 键的键长比 C—C 键大,分子柔顺性较好;增塑剂 TP-95 分子中含有直链烷基,位阻较小,分子中的酯基提高了增塑剂

TP-95 与 ACM 的相容性,故增塑效果较好,硫化胶的脆性温度下降明显;增塑剂 DOP 分子中含有刚性苯环,柔性差,空间位阻较大,故增塑剂 DOP 增塑 ACM 硫化胶的脆性温度相对较高。

图 2 所示为增塑剂 TP-95 用量对 ACM 硫化胶脆性温度的影响。

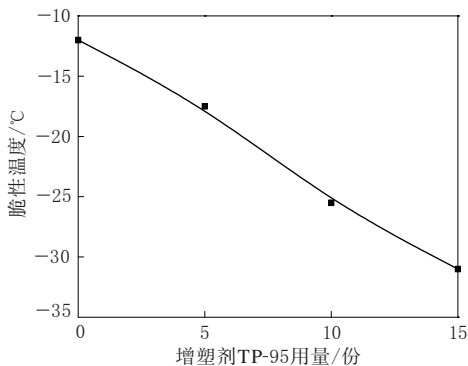


图 2 增塑剂 TP-95 用量对 ACM 硫化胶脆性温度的影响

从图 2 可以看出,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 硫化胶的脆性温度几乎呈直线下降;15 份增塑剂 TP-95 增塑 ACM 硫化胶比未增塑硫化胶下降了 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,胶料使用温度范围达到了耐寒级别要求,明显改善了胶料的耐低温性能。分析认为,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,增塑剂与橡胶基体之间的作用力增强,增塑剂 TP-95 分子中的醚基和酯基与 ACM 分子中的极性基团相互作用,降低了 ACM 分子链间的作用力,增塑剂 TP-95 分子中的直链烷基也对橡胶分子链上极性基团有屏蔽作用,增大了橡胶分子中的自由体积,使 ACM 分子链段活动性和滑移能力提高,改善了分子的柔顺性,因此硫化胶的脆性温度下降,耐寒性能提高。

2.5 耐油性性能

表 4 所示为增塑剂 TP-95 用量对 ACM 硫化胶耐油性性能的影响。

从表 4 可以看出:与未增塑 ACM 硫化胶相比,增塑剂 TP-95 和 DOP 增塑 ACM 硫化胶的硬度变化、体积变化率和质量变化率减小,拉伸强度保持率增大。这是因为增塑剂 TP-95 和 DOP 含有极性基团,与极性 ACM 具有很好的相容性,当增塑剂进入到橡胶内部时,增塑剂的极性部分与橡胶分子作用,增塑剂分子中的非极性部分对橡

表 4 增塑剂 TP-95 用量对 ACM 硫化胶耐油性能的影响

项 目	增塑剂 TP-95 用量/份				增塑剂
	0	5	10	15	DOP
邵尔 A 型硬度变化/度	-19	-11	-7	-1	-8
拉伸强度变化率/%	-19	-16	-10	-1	-15
拉伸伸长率变化率/%	25	17	25	31	11
体积变化率/%	16	14	10	8	14
质量变化率/%	12	10	7	5	11

注:同表 2。

胶极性基团起到了屏蔽作用,使得极性较强的IRM 903[#]油难以进入橡胶内部,因此体积变化率和质量变化率下降。

从表 4 还可以看出,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 硫化胶的邵尔 A 型硬度变化减小,拉伸伸长率变化率增大,体积变化率和质量变化率减小。分析认为:增塑剂 TP-95 进入到硫化胶内部后,分子中的极性基团与 ACM 分子上的酯基相互作用,增塑剂与橡胶分子具有很好的相容性,不易被油抽出;同时,增塑剂 TP-95 分子中的直链烷基穿插在 ACM 分子链之间,非极性基团降低了橡胶与极性 IRM 903[#]油分子之间的作用力,使IRM903[#]油分子难以进入橡胶内部,因

此,随着增塑剂 TP-95 用量的增大,硫化胶的溶胀程度下降,耐油性能提高。

3 结论

(1)随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 胶料的门尼粘度明显下降,加工性能显著改善;ACM 硫化胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度减小,压缩永久变形无显著变化。

(2)当增塑剂用量相同时,增塑剂 TP-95 的增塑效果优于 DOP,增塑剂 TP-95 增塑 ACM 硫化胶的耐热老化性能较好,耐油性能相当。

(3)随着增塑剂 TP-95 用量的增大,ACM 硫化胶热老化后的拉伸强度变化率和拉伸伸长率变化率增大,脆性温度下降,耐油性能显著提高。

参考文献:

[1] 樊晓娜,魏明勇,陈朝晖,等. 增塑剂 TP-95 和 TP-90B 对丁腈橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2008,29(4):8-11.
[2] 林新花,李幸,陈朝晖. 环保醚酯型增塑剂 TP-95 在 PVC 中的应用[J]. 塑料科技,2010(5):84-88.
[3] 焦书科. 丙烯酸酯橡胶生产技术及其发展[J]. 合成橡胶工业,1991,14(5):313-317.

收稿日期:2014-07-14

Effect of Plasticizer TP-95 on Properties of ACM

ZHU Bao-li,ZOU Hua,ZHANG Li-qun

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

Abstract: The effect of the addition level of ether ester plasticizer TP-95 on the properties of ACM was investigated,and compared with plasticizer DOP. The results showed that,the plasticizing effect of TP-95 was better than DOP,the aging resistance of ACM with TP-95 was better,while the oil resistances was the same. As the addition level of TP-95 increased, the Mooney viscosity of the ACM compound decreased,the Shore A hardness,modulus at 100% elongation and tensile strength of the ACM vulcanizates decreased,the compression set showed little change,and the low temperature resistance and oil resistance were improved.

Key words: ACM;plasticizer;low temperature resistance;oil resistance

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告