

增塑剂在氯磺化聚乙烯橡胶中的应用

陈兴武¹, 李海全², 解向前², 邹 华^{1,3}, 田 明^{1,3}, 吴丝竹^{1,3*}

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中天科技装备电缆有限公司, 江苏 南通 226010; 3. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:研究增塑剂 DOP、DOS 和氯化石蜡对氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)性能的影响。结果表明:加入不同品种增塑剂或随着增塑剂用量的增大,CSM 胶料的门尼粘度下降, t_{10} 和 t_{90} 延长,交联程度降低,硫化胶的拉断伸长率增大,其他物理性能和耐热空气老化性能均下降,氧指数呈减小趋势,耐低温性能提高;增塑剂 DOS 对 CSM 硫化胶耐低温性能的改善效果最大,增塑剂 DOP 次之,氯化石蜡最小;增塑剂 DOS 用量为 40 份的 CSM 硫化胶达到了耐严寒的要求。

关键词:增塑剂;氯磺化聚乙烯橡胶;耐低温性能

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ333.92 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)01-0027-05

氯磺化聚乙烯橡胶(CSM)是由聚乙烯经氯化和磺化处理后制得,因聚乙烯分子链结构的规整性被破坏而成为常温下柔软且有弹性的聚合物^[1]。与其他二烯类橡胶相比,CSM 的耐油性、耐燃性、耐候性、耐臭氧性及耐热性更佳,且易于硫化,其硫化胶具有优异的拉伸性能、耐屈挠疲劳性能和耐磨性能等,因此 CSM 在工业制品中尤其是在电缆行业得到广泛应用^[2-5]。

由于 CSM 中存在极性基团,分子间相互作用大,玻璃化温度(T_g)高,因此其耐低温性能较差,通过加入适当品种、适量的增塑剂可以改善胶料的流动性和耐低温性能^[6]。本工作研究增塑剂 DOP、DOS 和氯化石蜡对 CSM 胶料性能的影响,以期制备耐低温性能优良的 CSM 材料。

1 实验

1.1 主要原材料

CSM,牌号 TS-530,氯质量分数为 0.35,日本东槽公司产品;增塑剂 DOP、DOS 和氯化石蜡(牌号 52),杭州万众精细化工有限公司产品;高分散白炭黑,牌号 Zeosil 1175MP,罗地亚集团产品。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50973007)

作者简介:陈兴武(1989—),男,河南三门峡人,硕士,从事橡胶加工方面的研究,现就职于远东电缆有限公司。

* 通信联系人

1.2 试验配方

CSM 100,白炭黑 40,氧化铅 10,氧化镁 5,硬脂酸 2,凡士林 3,防老剂 NBC 2,促进剂 DPTT 2,促进剂 DM 0.5,增塑剂 变品种、变量。

1.3 试验设备和仪器

Brabender 转矩流变仪,德国 Brabender 仪器公司产品;160 mm×320 mm 开炼机,广东湛江机械厂产品;25 t 电热平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;P3555B2 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;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;JF-3 型氧指数测定仪,江宁县分析仪器厂产品;RZH-1001 型热老化试验箱,天津市天宇实验仪器有限公司产品;差示扫描量热(DSC)仪,瑞士 METTLER-TOLEDO 公司产品。

1.4 试样制备

胶料在 Brabender 转矩流变仪中混炼。先将 CSM 生胶加入转矩流变仪中塑炼 1 min,然后将增塑剂和混合物(硬脂酸、白炭黑、防老剂 NBC、凡士林、氧化镁、促进剂 DM、促进剂 DPTT)交替加入,最后加入氧化铅,混炼 10 min 后取出,用开炼机打三角包 6 次,薄通 3 次,出片,停放 6 h 后测定硫化特性。

混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件

为 170 ℃×(*t*₉₀+2 min)。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

硫化胶的撕裂强度按 JB/T 10696.7—2007《电线电缆机械和理化性能试验方法 第 7 部分 抗撕试验》进行测试,其他性能均按相应的国家标准进行测试。

1.5.2 DSC 分析

采用 DSC 仪测试硫化胶的 *T*_g,测试条件为:

温度范围 - 100 ~ + 20 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

增塑剂对 CSM 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与空白试样相比,加入不同品种增塑剂的胶料门尼粘度降低,且随着增塑剂

表 1 增塑剂对 CSM 胶料硫化特性的影响

项 目	空白	增塑剂 DOP 用量/份				增塑剂 DOS 用量/份				氯化石蜡用量/份			
		10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	64	55	39	28	22	48	33	21	16	58	51	45	38
硫化仪数据(170 ℃)													
<i>M</i> _L /(dN·m)	3.80	2.29	2.07	1.92	1.06	1.56	1.48	1.31	0.81	3.31	2.87	2.12	1.58
<i>M</i> _H /(dN·m)	28.41	22.68	21.94	17.85	14.77	19.37	18.36	13.51	12.99	23.70	22.74	21.75	20.62
Δ <i>M</i> /(dN·m)	24.61	20.39	19.87	15.93	13.71	17.81	16.88	12.20	12.18	20.39	19.87	19.53	19.04
<i>t</i> ₁₀ /min	0.35	0.42	0.47	0.48	0.55	0.47	0.48	0.50	0.58	0.45	0.48	0.53	0.60
<i>t</i> ₉₀ /min	2.50	2.62	2.73	2.87	3.50	3.23	3.57	4.07	4.22	2.97	3.33	3.87	4.57
交联程度	0.502	0.482	0.461	0.450	0.431	0.479	0.459	0.432	0.411	0.498	0.482	0.465	0.460

用量的增大,胶料的门尼粘度急剧下降。分析认为,增塑剂小分子混入 CSM 后,在 CSM 分子链表面包覆形成一个隔离层,这样增大了大分子链间的距离,同时由于增塑剂小分子的分子间作用力较小,因此隔离层能大大降低 CSM 分子间的强作用力,在分子链表面起到润滑作用,减小了分子链和链段运动的摩擦力,导致胶料的门尼粘度显著下降。加入氯化石蜡的胶料门尼粘度下降幅度最小,增塑剂 DOP 胶料次之,增塑剂 DOS 胶料最大。分析认为:氯化石蜡含有氯元素,分子间作用力较大,因此胶料的门尼粘度下降幅度最小;增塑剂 DOS 为直链分子,而增塑剂 DOP 含有苯环,直链小分子更容易包覆在橡胶分子链表面,从而更大幅度地降低分子间的作用力,因此增塑剂 DOS 胶料的门尼粘度下降幅度大于增塑剂 DOP 胶料。

从表 1 还可以看出,与空白试样相比,加入不同品种增塑剂的胶料 *t*₁₀和*t*₉₀延长,且随着增塑剂用量的增大,胶料的 *t*₁₀和*t*₉₀逐渐延长。加入增塑剂 DOP 的胶料 *t*₁₀和*t*₉₀延长幅度最小,增塑剂 DOS 胶料次之,氯化石蜡胶料最大,即加入增塑

剂 DOP 的胶料硫化速度最快,增塑剂 DOS 胶料次之,氯化石蜡胶料最慢。

以甲苯为溶剂,采用平衡溶胀法测试硫化胶的交联程度(溶胀度倒数)。与空白试样相比,加入不同品种增塑剂的硫化胶交联程度降低,且随着增塑剂用量的增大,硫化胶的交联程度不断降低,这与胶料的 Δ*M* 测试结果一致,说明增塑剂小分子包覆在分子链表面后,降低了交联反应速度和交联效率。加入增塑剂 DOS 的硫化胶交联程度降低幅度最大,增塑剂 DOP 硫化胶次之,氯化石蜡硫化胶最小。

2.2 物理性能

增塑剂对 CSM 硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,与空白试样相比,加入不同品种增塑剂的硫化胶除拉断伸长率增大外,其他物理性能均下降,且随着增塑剂用量的增大,硫化胶除拉断伸长率逐渐增大外,其他物理性能均不断下降。分析认为,增塑剂的加入使橡胶分子间距离增大,分子间的作用力和填料与橡胶分子间的作用力减小,因此硫化胶的定伸应力、拉伸强度

表 2 增塑剂对 CSM 硫化胶物理性能的影响

项 目	空白	增塑剂 DOP 用量/份				增塑剂 DOS 用量/份				氯化石蜡用量/份			
		10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40
邵尔 A 型硬度/度	78	76	73	70	68	76	72	69	64	77	75	74	72
100%定伸应力/MPa	7.7	3.9	3.8	2.8	2.1	3.9	3.1	2.1	1.9	5.9	5.1	4.4	3.9
200%定伸应力/MPa	17.4	12.3	11.1	8.2	6.0	12.2	9.0	6.4	5.0	16.3	14.1	11.2	9.9
拉伸强度/MPa	36.3	29.3	25.4	23.9	19.5	28.6	24.4	21.9	20.2	32.3	29.4	27.9	25.8
拉断伸长率/%	390	400	409	412	438	395	400	426	449	400	409	412	471
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11	8	7	6	6	8	7	6	5	10	9	7	6

和撕裂强度减小,同时由于分子链之间的摩擦力减小,因此硫化胶的拉断伸长率增大。

当增塑剂用量相同时,加入增塑剂 DOS 的硫化胶硬度下降幅度最大,增塑剂 DOP 硫化胶次之,氯化石蜡硫化胶最小;加入增塑剂 DOP 的硫化胶拉伸强度下降幅度最大,增塑剂 DOS 硫化胶次之,氯化石蜡硫化胶最小。分析认为,增塑剂的加入增大了分子间距离,降低了分子间作用力。分子间距离对硫化胶的拉伸强度影响更大,分子间作用力对硫化胶的硬度影响更大。由于氯化石蜡含有大量的氯原子,使得增塑剂小分子之间的作用力增强,因此硫化胶的硬度和拉伸强度下降幅度最小。增塑剂 DOP 含有苯环,增塑剂 DOS 为直链分子,增塑剂 DOP 的加入使得分子间距离增大,增塑剂 DOS 的加入及产生的包覆效应使得分子间的作用力减小,因此加入增塑剂 DOP 的硫化胶硬度下降幅度较小,加入增塑剂 DOS 的硫化胶拉伸强度下降幅度较小。

2.3 低温性能

2.3.1 低温拉伸性能

增塑剂对 CSM 硫化胶低温(−55 ℃)拉伸性能的影响如图 1 所示。

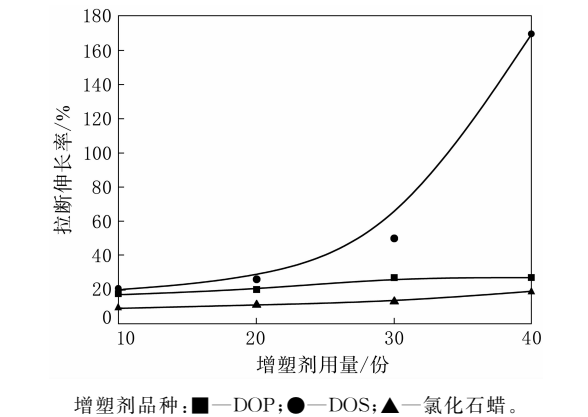


图 1 增塑剂对 CSM 硫化胶低温拉伸性能的影响

从图 1 可以看出:随着增塑剂用量的增大,加入增塑剂 DOP 的硫化胶拉断伸长率变化很小,且均低于 30%;当增塑剂 DOS 用量小于 30 份时,硫化胶的拉断伸长率变化较小,当增塑剂 DOS 用量大于 30 份时,硫化胶的拉断伸长率急剧增大,当增塑剂 DOS 用量为 40 份时,硫化胶的拉断伸长率达到 170%;加入氯化石蜡的硫化胶拉断伸长率变化很小,且均低于 20%。

2.3.2 DSC 分析

加入增塑剂 DOP、DOS 或氯化石蜡的 CSM 硫化胶 DSC 曲线分别如图 2~4 所示。

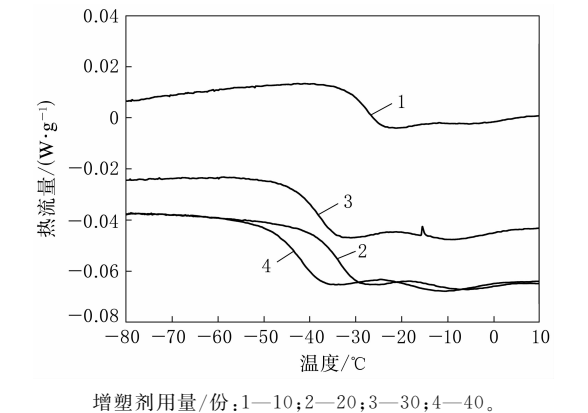


图 2 加入增塑剂 DOP 的 CSM 硫化胶 DSC 曲线

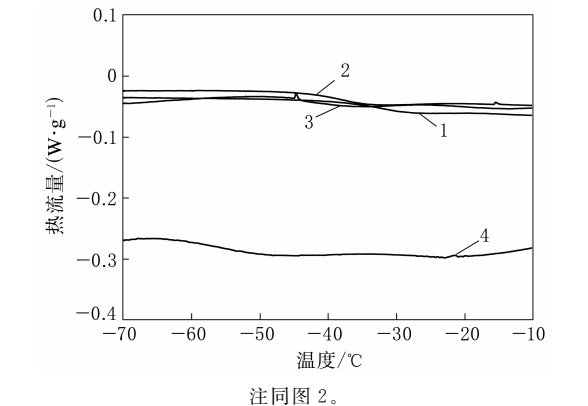
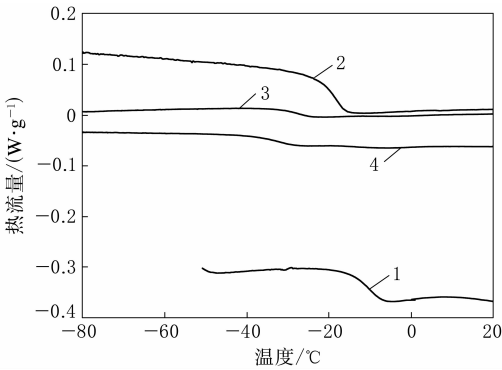


图 3 加入增塑剂 DOS 的 CSM 硫化胶 DSC 曲线



注同图 2。

图 4 加入氯化石蜡的 CSM 硫化胶 DSC 曲线

从图 2~4 可以看出,随着增塑剂用量的增大,硫化胶的 T_g 降低。当增塑剂用量达到 40 份时,加入增塑剂 DOP 的硫化胶 T_g 为 $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入增塑剂 DOS 的硫化胶 T_g 为 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入氯化石蜡的硫化胶 T_g 为 $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此,增塑剂 DOS

的增塑效率最高,增塑剂 DOP 次之,氯化石蜡最低,加入 40 份增塑剂 DOS 的 CSM 硫化胶达到了耐严寒的要求。

从 CSM 硫化胶的低温拉伸性能测试和 DSC 分析结果可知,橡胶在 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻的条件下从塑料态向橡胶态转变时,低温拉断伸长率急剧增大。因此采用增塑剂增塑橡胶时首先应满足以下条件:①增塑剂在低温下不能凝结,须保持增塑作用,如果氯化石蜡在 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时凝结,即失去了增塑作用;②增塑剂的品种和用量能使橡胶在低温下保持橡胶态,即 T_g 达到冷冻温度,转变为橡胶态后增大增塑剂用量对低温拉伸性能的提高作用不明显,同时还会对其他性能产生不利影响。

2.4 耐热空气老化性能

增塑剂对 CSM 硫化胶耐热空气老化性能的影响如表 3 所示。

表 3 增塑剂对 CSM 硫化胶耐热空气老化性能的影响

项 目	空白	增塑剂 DOP 用量/份				增塑剂 DOS 用量/份				氯化石蜡用量/份			
		10	20	30	40	10	20	30	40	10	20	30	40
邵尔 A 型硬度变化/度	+5	+9	+10	+11	+15	+5	+6	+6	+7	+9	+10	+11	+15
100%定伸应力变化率/%	+51	+110	+114	+121	+200	+61	+62	+64	+100	+132	+173	+212	+260
拉伸强度变化率/%	0	0	+1	+2	+3	0	+1	+2	+3	0	+2	+2	+4
拉断伸长率变化率/%	-23	-26	-27	-29	-33	-18	-20	-24	-27	-27	-31	-34	-39
质量变化率/%	-1	-5	-8	-9	-14	-3	-3	-4	-4	-8	-12	-16	-20

注:老化条件为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 168\text{ h}$ 。

从表 3 可以看出,与空白试样相比,加入不同品种增塑剂的硫化胶拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均增大,且随着增塑剂用量的增大,硫化胶的拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均逐渐增大。这主要是由于老化后硫化胶的 100%定伸应力增大,增塑剂在热空气老化过程中挥发,增塑作用下降,导致硫化胶的拉伸强度增大,拉断伸长率减小。加入氯化石蜡的硫化胶老化后拉伸强度和拉断伸长率的变化幅度最大,增塑剂 DOP 硫化胶次之,增塑剂 DOS 硫化胶最小。分析认为,增塑剂 DOS 的相对分子质量最大,热稳定性好,增塑剂 DOP 的相对分子质量居中,而氯化石蜡的相对分子质量最小,与 CSM 的相容性差,更容易挥发,因此其耐热空气老化性能最差。

2.5 阻燃性能

增塑剂对 CSM 硫化胶阻燃性能的影响如表 4 所示。

表 4 增塑剂对 CSM 硫化胶阻燃性能的影响

项 目	氧指数	项 目	氧指数
空白	32	20	29
增塑剂 DOP 用量/份		30	28
10	31	40	26
20	31	氯化石蜡用量/份	
30	29	10	32
40	28	20	31
增塑剂 DOS 用量/份		30	31
10	30	40	31

从表 4 可以看出,与空白试样相比,加入不同品种增塑剂的硫化胶氧指数总体减小,且随着增塑剂用量的增大,硫化胶的氧指数呈减小趋势。加入增塑剂 DOS 的硫化胶氧指数下降幅度最大,增塑剂 DOP 硫化胶次之,氯化石蜡硫化胶最小。分析认为,氯化石蜡含有氯元素,自身阻燃性能较好,而增塑剂 DOS 和 DOP 均易燃。

3 结论

(1)随着增塑剂 DOP、DOS 或氯化石蜡用量的增大,CSM 胶料的门尼粘度下降, t_{10} 和 t_{90} 延长,交联程度降低;硫化胶的拉断伸长率增大,其他物理性能和耐热空气老化性能下降,氧指数呈减小趋势,耐低温性能提高。

(2)增塑剂 DOS 的增塑效果最好,增塑剂 DOP 次之,氯化石蜡最差。当增塑剂 DOS 用量为 40 份时,CSM 硫化胶在 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的低温拉断伸长率达到 170%,达到了耐严寒的要求。

参考文献:

[1] 赵彦强,赵秀红,付愉,等. 氯磺化聚乙烯生产工艺技术分析

[J]. 化工科技,2004,12(3):52-57.

[2] Sandelin M J,Gedde U W. Long-term Performance of Cables Based on Chlorosulphonated Polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability,2004,86(3):331-338.

[3] Ekelund M,Fantoni P F,Gedde U W. Thermal Ageing Assessment of EPDM Chlorosulfonated Polyethylene Insulated Cables Using Line Resonance Analysis (LIRA)[J]. Polymer Testing,2011,30(5):86-93.

[4] 王作龄. 氯磺化聚乙烯配方技术[J]. 世界橡胶工业,2000,27(1):46-55.

[5] 李健,吴军,程树军. 氯磺化聚乙烯弹性体[J]. 弹性体,1997,7(1):38-42.

[6] 张丽芳,林新花,魏明勇,等. 新型环保增塑剂 RPL-1 在 ACM 中的应用[J]. 橡胶工业,2010,57(6):339-342.

收稿日期:2013-09-03

Application of Plasticizers in Chlorosulfonated Polyethylene Rubber

CHEN Xing-wu¹,LI Hai-quan²,XIE Xiang-qian²,ZOU Hua¹,TIAN Ming¹,WU Si-zhu¹
(1. Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029,China;2. Zhongtian Technology Industrial Wire &. Cable System Co. , Ltd.,Nantong 226010,China)

Abstract: The effects of plasticizer DOP,DOS and chlorinated paraffin on the properties of chlorosulfonated polyethylene rubber(CSM) were investigated. The results showed that,as the addition level of plasticizer increased, the Mooney viscosity of CSM compound decreased, the t_{10} and t_{90} were extended, the crosslinking degree decreased, the elongation at break of the vulcanizates increased,the other physical properties and thermal aging property decreased,the oxygen index tended to decrease, and the low temperature resistance was improved. DOS plasticized CSM vulcanizates showed the best low temperature resistance,while chlorinated paraffin plasticized CSM vulcanizates showed the smallest improvement. The CSM vulcanizates with 40 phr DOS met the application requirements in the severe cold conditions.

Key words: plasticizer;chlorosulfonated polyethylene rubber;low temperature resistance

用于耐臭氧耐低温密封圈的
丁腈橡胶/三元乙丙橡胶

中图分类号:TQ336.4+2;TQ333.4/.7 文献标志码:D

由天津鹏翎胶管股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102260380A,公开日期 2011-11-30)“用于耐臭氧耐低温密封圈的丁腈橡胶/三元乙丙橡胶”,涉及的用于耐臭氧耐低温密封圈的丁腈橡胶(NBR)/三元乙丙橡胶(EPDM)配方为:NBR 70~90,EPDM 30~10,炭黑 N550

20~60,陶土 10~30,高苯乙烯 10~20,偶联剂 KH-550 2~12,硬脂酸 0.5~2,石蜡 1~3,增塑剂 DOP 10~30,相容剂 CPE 3~7,防老剂 MB 1~2,中和剂 TRA 0.5~1.5,交联剂 DCP 2~4,助交联剂 TMPTMA 0.5~1.5,助交联剂 TAIC 1~3. 该发明改善了 NBR 耐臭氧性能和耐低温性能差、耐热温度范围较窄的缺点,拓宽了产品的使用温度范围。

(本刊编辑部 赵敏)