

增塑剂对 ACM/ ECO 并用胶性能的影响

张明霞, 罗权焜, 潘启聪

(华南理工大学材料科学与工程学院高分子系, 广东 广州 510640)

摘要:比较增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、凡士林、石蜡、聚异丁烯(PIB)和古马隆树脂对丙烯酸酯橡胶(ACM)/氯醚橡胶(ECO)并用胶性能的影响。结果表明:增塑剂的加入使并用胶的硫化速度减慢和转矩减小,其中古马隆树脂和DOP对并用胶硫化特性影响较小;以DOP为增塑剂的ACM/ECO并用胶物理性能、耐热老化性能、耐油性、耐高温压缩性能和低温使用性能较好,综合性能最优。

关键词:增塑剂;丙烯酸酯橡胶;氯醚橡胶;并用胶;动态力学性能

丙烯酸酯橡胶(ACM)具有优异的耐热老化、耐臭氧老化、耐油、耐溶剂性能,使用温度为150~180℃。在高温下ACM的拉伸强度虽然下降,但是其弹性提高,这种性能对于耐高温密封件非常重要,因而其在汽车工业和航天工业中应用较广泛。但ACM的耐寒性较差,标准等级的ACM脆性温度为-15℃,低温使用性能和加工性能均不理想。

氯醚橡胶(ECO)具有较好的耐油性和耐寒性,使用温度为-40~150℃。ACM与ECO具有相近的溶解度参数,热力学相容性较好,因而可通过并用ECO来改善ACM的加工性能和低温使用性能。本工作比较增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、凡士林、石蜡、聚异丁烯(PIB)和古马隆树脂对丙烯酸酯橡胶(ACM)/氯醚橡胶(ECO)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

ACM,牌号AR-200,四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品;ECO,牌号C-65,武汉有机实业股份有限公司产品;炭黑N330和N660,广东茂名化工二厂产品;硫化剂TCY,浙江台州市黄岩东海化工有限公司产品;其他配合剂均为国产产品。

1.2 主要仪器与设备

XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;MM4310C型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XLB-D250KN型油压电热平板硫化机,浙江湖州宏图机械有限公司产品;Zwick/RoellZ010型万能材料试验机,德国Zwick公司产品;GT-7017-M老化箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;DMA 242 C型动态黏弹谱仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.3 基本配方

ACM/ECO, 50/50; 炭黑 N330/N660, 25/25; 硬脂酸, 1; 防老剂 NBC, 1; 硫化剂 TCY/TRA, 1.5/1。

1.4 试样制备

先将开炼机的辊距调至1mm,投入ECO薄通5次,然后投入ACM与ECO混炼均匀。辊距调至2mm左右,让混均的生胶包辊,先加入硬脂酸、防老剂等小料,再加入炭黑和增塑剂,待炭黑完全混入后,加入硫化剂和促进剂,分别打三角包、打卷各5次,然后出片。混炼时辊温为40~50℃。混炼胶停放16h后返炼,辊距调至2mm出片。硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为160℃×25min。硫化胶停放8h后用标准刀具裁取试样。

1.5 性能测试

并用胶硫化特性、物理性能、热空气老化性能、耐油性能、高温压缩永久变形均按相应国家标准测试;动态力学性能在 DMA 242 C 动态黏弹谱仪上测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

添加不同增塑剂的 ACM/ECO 并用胶硫化特性如图 1 和表 1 所示。

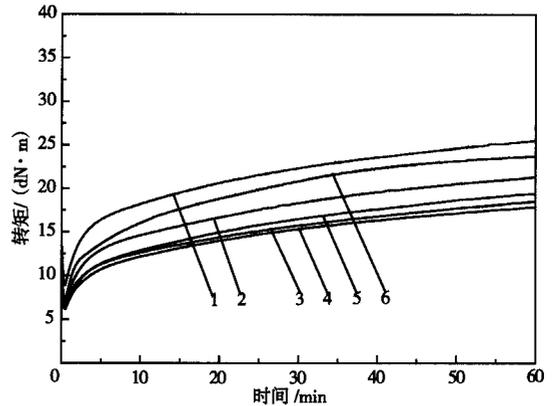
从图 1 和表 1 可以看出:添加增塑剂后 ACM/ECO 并用胶的焦烧时间均有不同程度的延长,硫化速度均有不同程度的减慢; M_L 和 M_H 下降,这是因为增塑剂本身虽然未参与硫化交联键的形成,但其增大了橡胶分子链间的距离,减小了橡胶分子链间的作用力,降低了体系黏度,同时增塑剂使橡胶分子链间产生滑移,提高了并用胶的塑性,因而 M_L 和 M_H 降低。

从图 1 和表 1 还可看出,DOP 和古马隆树脂对并用胶的硫化速度和转矩影响较小。

2.2 物理性能

增塑剂对 ACM/ECO 并用胶物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出:添加增塑剂后 ACM/ECO 并用胶的拉伸强度和撕裂强度均稍有下降,拉断伸长率变大;添加 DOP 的并用胶拉伸强度下降幅度最小,且软化效果较好;石蜡对并用胶基本上不起软化作用;古马隆树脂对并用胶的软化效果不明显,但其并用胶的拉伸强度下降幅度较小,这是



1—空白;2—DOP;3—凡士林;4—石蜡;5—PIB;6—古马隆树脂。

图 1 不同增塑剂的 ACM/ECO 并用胶硫化曲线

表 1 不同增塑剂的 ACM/ECO 并用胶硫化特性数据

增塑剂	t_{10}/s	t_{90}/s	$M_L/(dN \cdot m)$	$M_H/(dN \cdot m)$
空白	56	740	8.89	25.50
DOP	63	896	7.18	21.34
凡士林	71	1008	6.81	18.56
石蜡	64	913	6.19	17.88
PIB	61	987	6.53	19.46
古马隆树脂	56	779	7.13	23.71

注:增塑剂用量均为 10 份。

表 2 不同增塑剂的 ACM/ECO 并用胶物理性能

增塑剂	邵尔 A 型硬度/度	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN · m ⁻¹)
空白	62	13.8	442	35
DOP	58	12.9	458	31
凡士林	56	11.3	472	24
石蜡	63	11.9	485	30
PIB	57	11.4	463	26
古马隆树脂	61	12.4	554	33

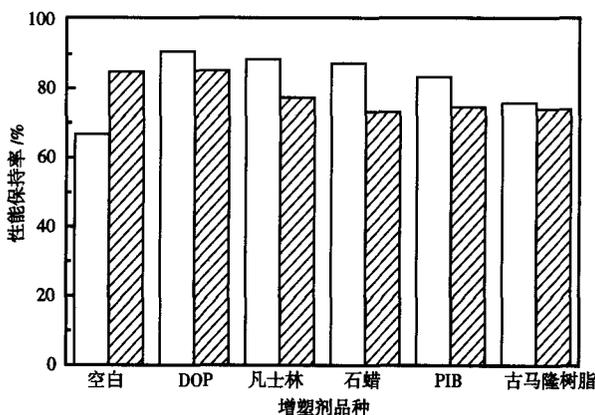
注:同表 1。

由于古马隆树脂分子中除含有许多带双键的杂环外,这些杂环结构改善了其与橡胶的互溶性,使古马隆树脂在硫化过程中产生聚合或树脂化作用,具有一定的补强性,类似于其在丁苯橡胶、丁腈橡胶和氯丁橡胶中的作用。ACM和ECO都是极性橡胶,分子结构中存在极性基团,因而其分子链之间的作用力较大。当加入DOP和古马隆树脂等极性增塑剂时,其极性的酯基与极性橡胶分子链之间相互作用,使其定向地排列于橡胶分子的极性部位,对橡胶分子链的极性基团起到包围、隔离的作用,因而削弱了极性橡胶分子链之间的吸引力。同时,由于增塑剂中的非极性部分夹在极性橡胶分子链之间,它起了推开橡胶分子链的作用,进一步减小了橡胶分子链之间的作用力,从而导致橡胶分子链的移动变得容易,使并用胶塑性提高,硬度下降,拉伸伸长率增大。但凡士林和PIB这类非极性增塑剂,与极性橡胶之间的相容性较差,在胶料中分散性不好,使得并用胶的物理性能明显下降。

2.3 耐热老化性能

增塑剂对ACM/ECO并用胶耐热性能的影响如图2所示,热空气老化条件为:125℃×72h。

从图2可以看出:添加DOP、凡士林和石蜡的并用胶拉伸强度保持率较大,分别为90.7%,88.5%和87.4%;添加DOP的并用胶拉伸伸长率保持率最大,达到85.1%。胶料的耐热老化性能主要取决于橡胶的分子结构和性质,ACM属



白框—拉伸强度保持率,阴影框—拉伸伸长率保持率。

图2 增塑剂对ACM/ECO并用胶耐热老化性能的影响

于主链饱和型橡胶,而ECO侧链上有极性甲基,这2种胶料本身就具备较好的耐热老化性能,总体来说增塑剂对并用胶的耐热老化性能有一定影响。增塑剂对并用胶耐热老化性能影响的差异可能是由于其沸点、黏度、挥发程度等物理性质不同而导致的,如DOP沸点达370℃,在老化的过程中不容易挥发,因此其并用胶耐热老化性能较好。

2.4 耐油性

增塑剂对ACM/ECO并用胶耐油性能的影响如图3所示,试验条件为:ASTM 3#标准油,125℃×48h。

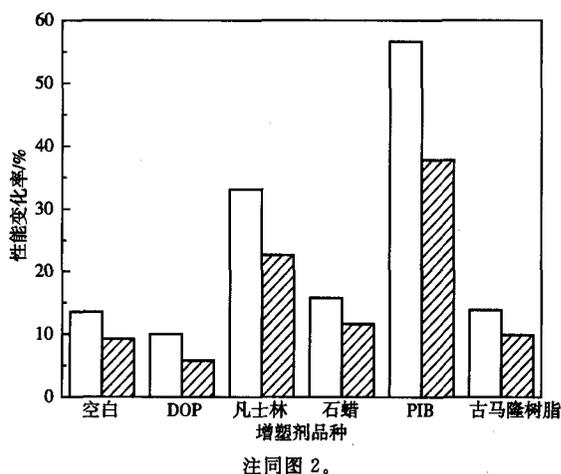


图3 增塑剂对ACM/ECO并用胶耐油性能的影响

从图3可以看出,除添加DOP的并用胶外,添加其他增塑剂的ACM/ECO并用胶耐油性能都变差,其中添加PIB的并用胶耐油性能最差。增塑剂对胶料耐油性能的影响主要取决于增塑剂被油抽出的程度及橡胶对油吸入的程度,同时又取决于增塑剂的分子结构。含有烷烃基结构的增塑剂容易被油抽出,所以耐油性能较差;含有芳基或酯基或支链结构的增塑剂则不易被抽出,因此能赋予并用胶较好的耐油性能。在试验采用的增塑剂中,PIB的分子体积大,可有效地增大橡胶分子链之间的距离和空隙,导致并用胶易于吸油溶胀,耐油性差;DOP分子上含有芳基和酯基,根据“相似相容”原理,极性较强的酯类增塑剂与并用胶相容性好,不易被弱极性的ASTM 3#标准油抽出,因此添加DOP的并用胶耐油性能较好。

2.5 高温压缩永久变形

增塑剂对 ACM/ECO 并用胶高温压缩永久变形的影响如图 4 所示,试验条件为:压缩率 25%,120 °C×24 h。

从图 4 可以看出,增塑剂的加入不同程度地增大了并用胶的高温压缩永久变形。这可能是因为增塑剂的加入增大了橡胶分子链间的距离,减小了橡胶分子链间的作用力,使得橡胶分子链容易产生滑移,受压缩的橡胶分子链形变不易恢复;另外,由于在高温下增塑剂部分挥发,使受压试样体积缩小,从而减小了恢复量。

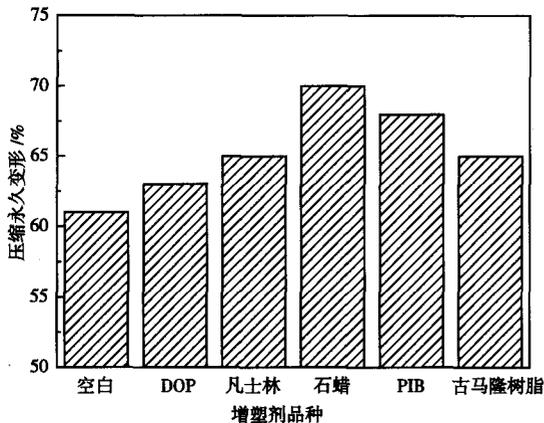


图 4 增塑剂对 ACM/ECO 并用胶高温压缩永久变形的影响

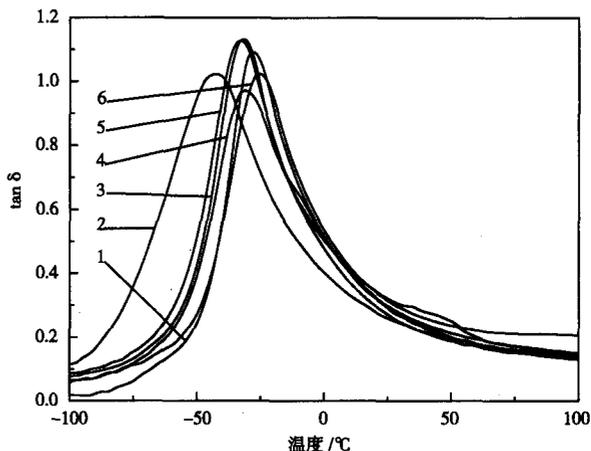
2.6 动态力学性能

增塑剂对 ACM/ECO 并用胶动态力学性能的影响如图 5 和 6 所示(tanδ 为胶损耗因子,E' 为储能模量),试验条件为:液氮冷却,频率 5 Hz,升温速率为 5 °C·min⁻¹。

从图 5 可以看出:添加增塑剂后,并用胶的玻璃化温度(T_g)向低温方向偏移,这是因为增塑剂的加入使橡胶分子链更易滑移,导致并用胶模量和硬度降低;添加增塑剂 DOP 的并用胶 T_g 为 -42.9 °C,比空白样低 14.9 °C。

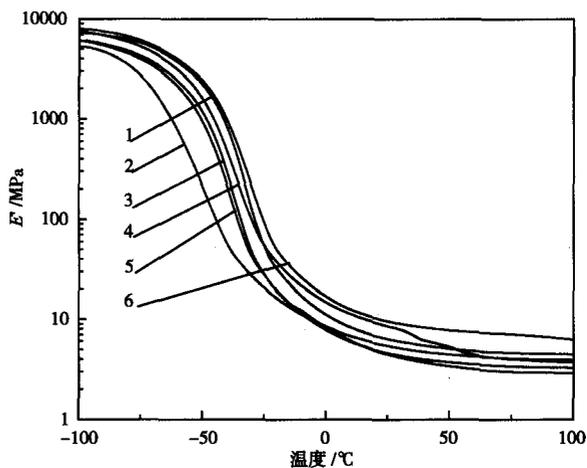
从图 6 可以看出:除添加古马隆树脂的并用胶外,添加其它增塑剂的并用胶 E' 比空白样低,这是因为这些增塑剂改善了橡胶分子链的柔顺性,使得并用胶的刚度降低;添加古马隆树脂的并用胶 E' 比空白样大,是因为古马隆树脂具有一定的补强性,提高了并用胶刚性。

可以得出,增塑剂 DOP 增塑效果良好,能有效提高并用胶的低温使用性能。



注同图 1。

图 5 ACM/ECO 并用胶 tanδ 与温度的关系曲线



注同图 1。

图 6 ACM/ECO 并用胶 E' 与温度的关系曲线

3 结论

(1)加入试验所用增塑剂均使 ACM/ECO 并用胶的硫化速度减慢,转矩减小,其中 DOP 和古马隆树脂对并用胶硫化特性的影响较小。

(2)加入 DOP 的 ACM/ECO 并用胶物理性能、耐热老化性能、耐油性能、耐高温压缩变形性能均较添加其它增塑剂的并用胶好。

(3)增塑剂的加入能不同程度地降低 ACM/ECO 并用硫化胶的 T_g;除古马隆树脂外,其它增塑剂能降低并用胶的刚度。DOP 提高并用胶低温使用性能的效果比较明显,使并用胶的 T_g 降低 14.9 °C。