

生物基反应性增塑剂大豆油 对三元乙丙橡胶增塑效果的研究

韩悦,王朝,吴卫东,周舟,邵倩,张立群

(北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要:探讨大豆油对三元乙丙橡胶(EPDM)的增塑效果。大豆油作增塑剂的EPDM胶料比石蜡油作增塑剂的EPDM胶料门尼黏度低,加工性能好。当增塑剂用量小于15份时,大豆油作增塑剂的EPDM胶料物理性能优于石蜡油作增塑剂的胶料。大豆油用量较大时,应提高硫化剂DCP用量。大豆油对EPDM的增塑效果优于石蜡油,其增塑机理符合反应性增塑机理。

关键词:大豆油;生物基;反应性增塑剂;三元乙丙橡胶;硫化剂DCP

随着橡胶工业对增塑剂环保性要求的日益提高,开发生物基环保型增塑剂已成为当今橡胶助剂行业研究的热点课题。大豆油作为高产植物油,以良好的环保性和资源可再生性在新材料和新能源领域占据重要地位,其有效利用越来越受重视。与石蜡油、芳烃油、环烷油等传统橡胶增塑剂相比,大豆油具有无毒、环保、耐抽出、挥发度低等特点。另外,大豆油含有大量双键,在硫化过程中发生自聚和与硫化剂反应。大豆油的这些特点可以有效解决增塑剂环保和迁移问题。

本课题通过与石蜡油对比,探讨大豆油和对三元乙丙橡胶(EPDM)的增塑效果,并初步分析其增塑机理。

1 实验

1.1 主要原材料

大豆油,市售食品,平均相对分子质量880,棕榈酸含量6%~8%,油酸含量25%~36%,硬脂酸含量3%~5%,亚油酸含量52%~65%,花生酸含量0.1%~0.4%,亚麻酸含量2.0%~3.0%,总脂肪酸含量94.96%,脂肪酸平均相对分子质量290,凝固点-18~-15℃,

碘值120~137 g·(100 g)⁻¹,皂化值188~195 mg·g⁻¹;EPDM,牌号2070,中国石油吉林石化公司产品。

1.2 配方

EPDM2070,100;半补强炭黑,50;增塑剂,变量;助交联剂TAIC,1.3;硫化剂DCP,3。

1.3 主要设备和仪器

φ160 mm×320 mm开炼机,广东湛江机械厂产品;M3810门尼黏度仪和LH-2型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XQLB-350×350型25 t电热平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;822e型差示扫描/热重(DSC/TGA)同步分析仪,瑞士Mettler Toledo公司产品;270-30型傅立叶红外光谱(FTIR)分析仪,日本日立公司产品。

1.4 试样制备

先将EPDM加入开炼机塑炼,其次加入半补强炭黑,然后依次加入增塑剂、助交联剂TAIC、硫化剂DCP,胶料混合均匀后打三角包,下片。胶料硫化特性用硫化仪测试,硫化在电热平板硫化机上进行,硫化条件为160℃/15 MPa×t₉₀。

1.5 性能测试

加工性能采用 RPA2000 型橡胶加工分析仪测试,扫描温度 60 °C,扫描频率 1 Hz;门尼黏度采用 M3810 门尼黏度仪,按照 GB/T 1232.1—2000 测试;硫化特性采用 LH-2 型硫化仪测定,温度为 160 °C;邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度和分别按 GB/T 531.1—2008,GB/T 528—2009,GB/T 529—2008 测试;DSC 和 TAG 分析采用 822e 型 DSC/TAG 同步分析仪进行,升温速率 10 °C · min⁻¹,温度 -100 ~ 20 °C;抽提试验采用索氏提取器,以甲苯为溶剂,按照 GB/T 3516—2006 测试,干燥时间 2 h;FTIR 分析采用 270-30 型 FTIR 分析仪进行。

2 结果与讨论

2.1 增塑效果

2.1.1 胶料加工性能

大豆油与石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料加工性能和门尼黏度对比如图 1 和 2 所示。可以看出,大豆油作增塑剂的 EPDM 胶料门尼黏度明显低于石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料,大豆油可有效提高 EPDM 胶料的加工性能。这是因为大豆油更好地降低了 EPDM 分子间的作用力,提高了 EPDM 分子的运动性,同时对炭黑表面的润湿性更好,有利于促进炭黑分散,从而降低了胶料黏度,提高了胶料塑性,减小了胶料加工能耗,可有效改善胶料的混炼、挤出、压延和充模流动性等加工性能。

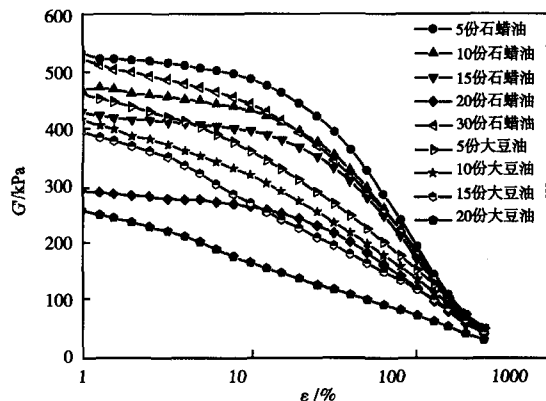
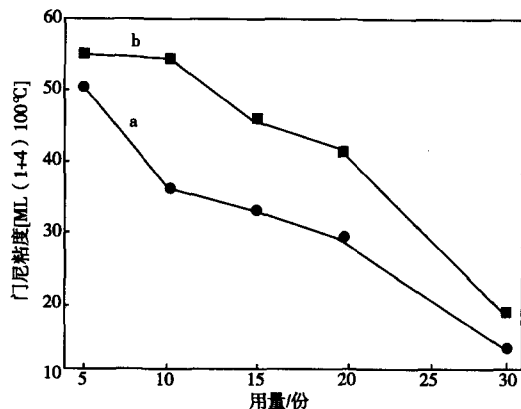


图 1 EPDM 胶料的剪切储能模量(G')-应变(ε)曲线

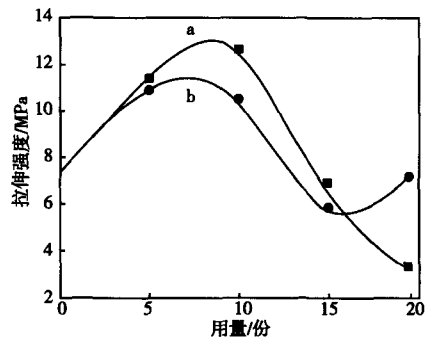


a 和 b 分别为大豆油和石蜡油作增塑剂的胶料。

图 2 EPDM 胶料的门尼黏度

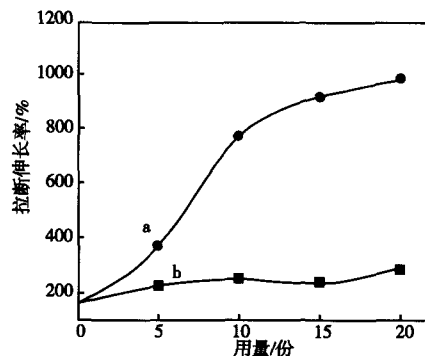
2.1.2 胶料物理性能

大豆油与石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料物理性能对比如图 3~5 所示。可以看出,当增塑剂用量小于 15 份时,大豆油作增塑剂的 EPDM 胶料拉伸强度和撕裂强度大于石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料,这是因为大豆油使填料分散更均



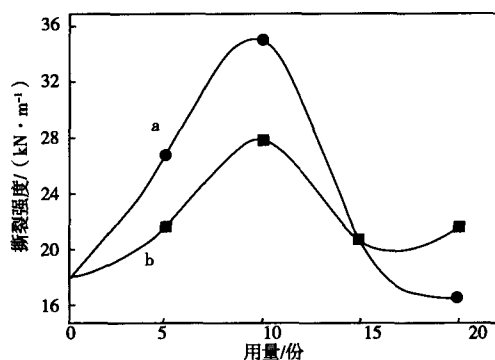
注同图 2。

图 3 EPDM 胶料的拉伸强度



注同图 2。

图 4 EPDM 胶料的拉断伸长率



注同图2。

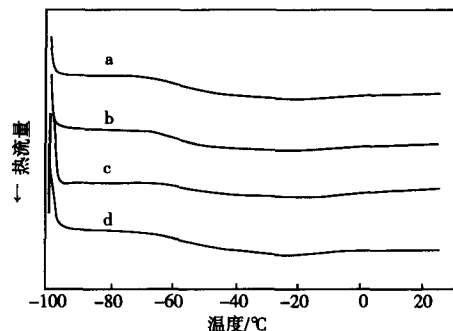
图5 EPDM胶料的撕裂性能

匀;大豆油分子链比石蜡油分子链长,可以阻隔裂纹产生和扩展链段。当增塑剂用量大于15份时,大豆油作增塑剂的EPDM胶料拉伸强度和撕裂强度小于石蜡油作增塑剂的EPDM胶料,这是因为大豆油的碳-碳双键消耗一定量的硫化剂DCP,使交联密度下降。但可以通过增大硫化剂DCP用量来提高胶料的交联密度,增大胶料的拉伸强度和撕裂强度,即增塑剂用量较大时应增大硫化剂DCP用量。当大豆油用量为8和10份时,EPDM胶料的拉伸强度和撕裂强度分别达到最大。随着增塑剂用量增大,EPDM胶料的拉伸伸长率迅速增大;大豆油作增塑剂的EPDM胶料拉伸伸长率远大于石蜡油作增塑剂的EPDM胶料。

2.1.3 热力学性能

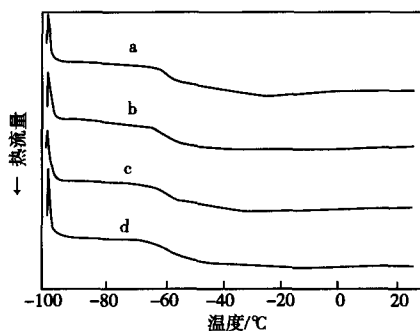
大豆油与石蜡油作增塑剂的EPDM胶料热力学性能对比如图6~9所示。

从图6和7可以看出,加入大豆油和石蜡油的EPDM胶料DSC曲线未出现新的玻璃化转变峰,熔融峰面积与基本一致,证明大豆油与石蜡油



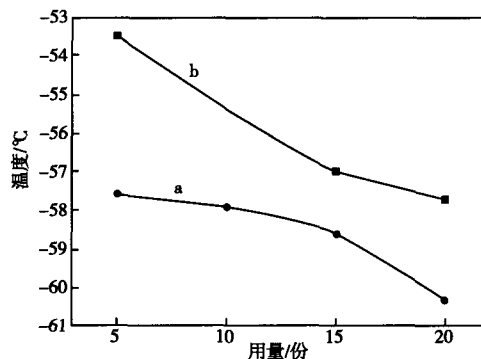
a~d大豆油用量分别为5,10,15,20份。

图6 大豆油作增塑剂的EPDM胶料DSC曲线

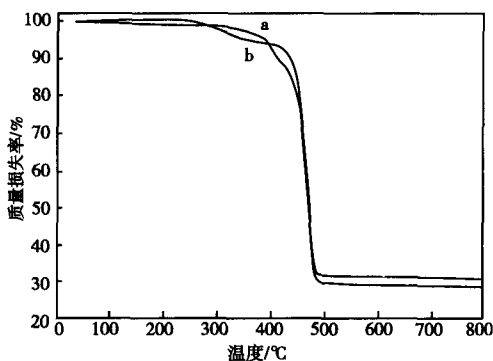


a~d石蜡油用量分别为5,10,15,20份。

图7 石蜡油作增塑剂的EPDM胶料DSC曲线



注同图2。

图8 EPDM胶料的玻璃化温度(T_g)

注同图2。

图9 EPDM胶料的TGA曲线(增塑剂用量5份)

均与EPDM具有良好的相容性。

从图8可以看出,随着增塑剂用量增大,EPDM胶料的 T_g 逐渐下降,大豆油作增塑剂的EPDM胶料 T_g 低于石蜡油作增塑剂的EPDM胶料。这个现象可以通过增塑剂的润滑性理论加以解释:大豆油对胶料内部润滑作用更加显著,减

弱了橡胶与增塑剂间的界面能,减少了胶料内部应变,使橡胶链段运动更容易。

从图9可以看出,大豆油和石蜡油作增塑剂的EPDM胶料主要热分解温度基本相同。石蜡油作增塑剂的胶料从250℃起出现质量损失现象,350℃时小分子石蜡油已全部挥发;大豆油作增塑剂有EPDM胶料从350℃起才出现质量损失现象,因而大豆油的热稳定性高,且其分解温度更接近EPDM分解温度,曲线的第1平台部分并不明显,这表明大豆油在胶料中并不仅是简单分散,而是通过化学反应部分接枝到了EPDM分子链上,与EPDM形成了交联结构。

2.2 增塑机理

增塑剂因分子中含有可反应的活性自由基,在加入到基体中时可与基体化学键合,或者与聚合物分子交联形成团状结构,或者本身在一定条件下自聚且聚合物与基体缠结在一起,最后形成

一个统一的整体,从而使基体改性,这种增塑剂称为反应性增塑剂。对大豆油的增塑机理研究如下。

2.2.1 抽提试验

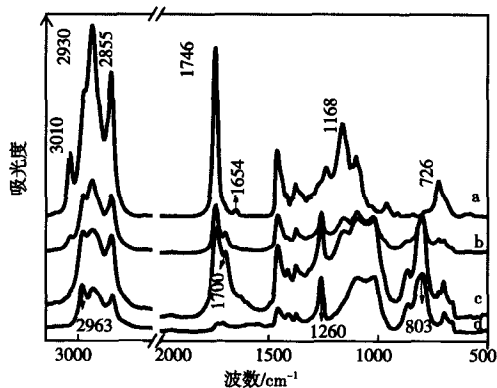
对大豆油作增塑剂的EPDM胶料进行抽提试验,结果见表1。可以看出,随着硫化剂DCP用量增大,EPDM胶料抽提物含量减小。分析原因是:硫化剂DCP用量较小时,大豆油在硫化时自聚成低分子聚合物(很容易被甲苯溶液抽提出来),该低分子聚合物对橡胶有明显增塑作用;当硫化剂DCP用量较大时,部分低分子聚合物与EPDM第三组分反应,接枝到EPDM分子链上,表现为甲苯溶液抽提出的低分子聚合物减少。进一步分析得出:大豆油低分子聚合物接枝到EPDM分子链上降低了胶料交联密度,大豆油与EPDM消耗硫化剂DCP的能力相当。大豆油作增塑剂时应增大硫化剂用量,以使胶料获得更好的物理性能。

表1 大豆油作增塑剂的EPDM胶料抽提试验结果(大豆油用量20份)

硫化剂 DCP 用量/份	抽提前试样质量/g	抽提后试样质量/g	试样质量损失率/%	胶料中大豆油含量/%
0	0.4260	0.4182	1.8	0
4	0.5580	0.5022	10.0	11.40
5	0.5373	0.4983	7.3	11.34
6	0.4838	0.4582	5.3	11.28
7	0.5869	0.5680	3.2	11.20
8	0.5645	0.5475	3.0	11.15
10	0.6017	0.5872	2.4	10.03
12	0.4888	0.4738	3.1	10.91

2.2.2 FTIR 分析

大豆油及EPDM胶料的FTIR谱如图10所示。可以看出,大豆油在波数3010 cm⁻¹处有碳-碳双键的伸缩振动峰,而纯EPDM抽提物在此处没有峰值;随着硫化剂DCP用量增大,EPDM胶料抽提物在3010 cm⁻¹的碳-碳双键伸缩振动峰高度逐渐减小,当硫化剂DCP含量达到7份时,抽提物在波数3010 cm⁻¹的碳-碳双键伸缩振动峰基本消失,说明大豆油的碳-碳双键已被硫化剂DCP消耗,大量大豆油双键参与交联反应,此时抽提物为大豆油自聚而形成的低聚物,其余低聚物已经接枝到EPDM分子链上。



a—大豆油;b—大豆油/硫化剂DCP用量比20/5的胶料抽提物;
c—大豆油/硫化剂DCP用量比20/7的胶料抽提物;
d—EPDM纯胶抽提物。

图10 大豆油及EPDM胶料的FTIR谱

3 结论

(1)大豆油作增塑剂的EPDM胶料门尼黏度

明显低于石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料,大豆油可有效提高 EPDM 胶料的加工性能。

(2)增塑剂用量小于 15 份时,大豆油作增塑剂的 EPDM 胶料拉伸强度和撕裂强度大于石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料;大豆油作增塑剂的 EPDM 胶料拉断伸长率远大于石蜡油作增塑剂的 EPDM 胶料。

(3)胶料硫化时,大豆油自聚成对 EPDM 具有明显增塑作用的低分子聚合物,部分低分子聚合物接枝到 EPDM 分子链上;大豆油碳-碳双键参与交联反应会消耗部分硫化剂 DCP。大豆油用量较大时,应提高硫化剂 DCP 用量。

(4)大豆油对 EPDM 的增塑效果优于石蜡油,其增塑机理符合反应性增塑机理。

行业动态

大橡塑收购捷克布祖卢科公司

大连橡胶塑料机械股份有限公司已收购欧洲著名橡胶机械生产企业捷克布祖卢科股份有限公司 90% 的股份。大橡塑借此获得布祖卢科公司在橡胶机械领域的先进技术及其在东欧、印度等国外市场的销售渠道。继 2011 年收购加拿大麦克罗机械工程有限公司,在塑料机械领域的技术方面获得长足进步后,大橡塑在欧洲经济低迷之时,借横向收购,在橡胶机械领域的国际化方面又迈出了坚实的一步。

大橡塑是与天津机械进出口公司共同出资 1.1 亿元,联合收购布祖卢科公司的。在此次并购中,大橡塑收购布祖卢科公司 90% 的股份,天津机械收购布祖卢科公司 10% 的股份。

大橡塑收购布祖卢科公司的目的是利用捷克的地理位置和欧盟成员国的地位,进一步拓宽国外市场,打开大橡塑品牌密炼机等橡胶机械产品

在欧洲、印度及俄罗斯的市场;将大橡塑海外公司的产品逐渐转移到布祖卢科公司生产,使布祖卢科公司成为大橡塑海外公司产品的加工基地;利用布祖卢科公司的技术优势,提高大橡塑在橡胶机械领域的研发能力,尽快将先进的压延机、开炼机技术及先进配套件应用到产品上,并开拓布祖卢科压延机在我国及东南亚地区的市场;大橡塑将在有效调整产品生产和采购资源的基础上,有效整合布祖卢科公司的品牌、技术、地理位置、服务优势和大橡塑的加工优势,进一步提高布祖卢科公司产品的竞争力和市场占有率。

布祖卢科公司是欧洲著名的橡胶机械生产企业,拥有多项先进的核心技术,在欧洲、俄罗斯、美国、印度、韩国、巴西、阿根廷等拥有稳定的客户群体,其产品,特别是压延机在全球范围内具有一定的知名度。

于子欣 王振平

益阳橡机串联式密炼机项目获国家资金支持

由益阳橡胶塑料机械集团有限公司创新开发的国内首台串联式密炼机研发及产业化项目 2011 年度被列入中央资本金项目,1300 万元支持资金大部分已到位。这为该公司串联式密炼机的深入研究和产业化发展奠定了更坚实的基础。

益阳橡机研发的具有自主知识产权的国内首台串联式密炼机是目前国内乃至国外最先进的炼胶设备,首台样机由 GE320E 和 GE590T 两台密

炼机上下串联而成。相对原有的炼胶设备,串联式密炼机生产效率可提高 50% 以上,节电 60% 以上,极大地提高了胶料的分散性和均匀性,有利于延长轮胎的使用寿命。相对于原有的炼胶生产线,采用串联式密炼机的炼胶生产线不仅密炼机数量减少,而且其它设备投资和厂房投资减少约 30%,能更好适应市场需求。

李忠宏