

# 环保型增塑剂 HEXAMOLL DINCH 对丁腈橡胶性能的影响

刘 勇,林 芳,张 婷,姜景波

(凯迪西北橡胶有限公司,陕西 咸阳 712023)

**摘要:**研究新型环保型酯类增塑剂环己烷 1,2-二甲酸二异壬基酯(DINCH)对丁腈橡胶(NBR)性能的影响。结果表明:在增塑剂用量相同(18份)的情况下,添加增塑剂 DINCH 的 NBR 胶料的拉伸强度和拉断伸长率高于添加邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二丁酯和癸二酸二辛酯的胶料,压缩永久变形较小;定伸应力与添加脂肪族二酸酯类的胶料相当;耐溶剂抽出性能良好,耐寒性稍优于添加邻苯二甲酸酯类增塑剂的胶料。

**关键词:**丁腈橡胶;环保型;增塑剂;1,2-环己二羧酸二(异壬基)酯

增塑剂能降低胶料黏度、增加胶料流动性、改善胶料加工性能、降低硫化胶硬度、改善硫化胶耐寒性,因此得到广泛使用。极性橡胶如丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)等常用的增塑剂有邻苯二甲酸酯类增塑剂、脂肪族二酸酯类增塑剂等。邻苯二甲酸酯类增塑剂与橡胶的相容性好,缺点是挥发温度低,低温易结晶且有致癌嫌疑。脂肪族二元酸酯类增塑剂的耐热性、耐寒性好,缺点是迁移性大,易被抽出<sup>[1]</sup>。新型环保型酯类增塑剂 HEXAMOLL DINCH (下文简称增塑剂 DINCH)的主要化学成分是 1,2-环己二羧酸二(异壬基)酯,是在邻苯二甲酸酯类增塑剂的基础上通过加成方法使其苯环转变成饱和的环己烷结构制成的,属于环保型无毒增塑剂,是邻苯二甲酸酯类增塑剂的有效替代品,可接触应用并具有极佳的毒理学特性。其专为敏感性应用领域设计,可用于医疗器具、玩具和食品包装领域。本工作选取增塑剂 DINCH、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、癸二酸二丁酯(DBS)和癸二酸二辛酯(DOS)5 种增塑剂在中等结合丙烯腈含量的 NBR 中进行对比试验,研究增塑剂 DINCH 对 NBR 胶料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NBR, 牌号 N41, 结合丙烯腈质量分数为 29%, 中国石油兰州石化公司产品; 炭黑 N539, 山西运城德信隆化工有限公司产品; 增塑剂 DINCH, 无色无味液体, pH 值 7, 巴斯夫化工有限公司产品; 其他配合剂均为橡胶工业常用原材料。

### 1.2 配方

硫黄硫化体系配方:NBR, 70; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 流动排气助剂, 2; 防老剂 RD, 1.5; 防老剂 4010NA, 1.5; 树脂, 5; 炭黑 N539, 100; 增塑剂(变品种), 18; 硫黄, 2.5; 促进剂, 1.2; 过氧化物, 0.5。

过氧化物硫化体系配方:NBR, 70; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 流动排气助剂, 2; 防老剂 RD, 1.5; 防老剂 4010NA, 1.5; 树脂, 5; 炭黑 N539, 100; 增塑剂(变品种), 18; 过氧化二异丙苯, 3; 共交联剂, 2。

### 1.3 主要仪器与设备

XLB-D 型平板硫化机, 湖州宏桥橡胶机械有限公司产品; AGS-X 型电子拉力机, 岛津仪器(苏

州)有限公司产品;XCY型单式硫化橡胶脆性温度测定仪,天津市材料试验机厂产品;MN-2000型自动门尼黏度计,上海登杰机器设备有限公司产品;JTC-10型台式测厚机,江都市精艺试验机械有限公司产品。

#### 1.4 试样制备

混炼工艺步骤:生胶薄通(辊距0.2~0.5 mm) $\xrightarrow{8\text{ min}}$ 部分炭黑、小料(辊距1~1.5 mm) $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 剩余炭黑、增塑剂(辊距2~4 mm) $\xrightarrow{10\text{ min}}$ 硫化剂(辊距2~4 mm) $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 薄通3遍(辊距0.2~0.5 mm) $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 混匀下片(辊距2~4 mm)。

#### 1.5 性能测试

硫化胶的压缩永久变形按GB/T 1683进行测试,压缩率为25%,试验温度100℃,恒温时间22 h;其他各项性能均按相应国家标准进行测试。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 未硫化胶性能

增塑剂对过氧化物硫化体系NBR胶料硫化特性的影响见表1,增塑剂对硫黄硫化体系NBR胶料硫化特性的影响见表2。

表1 增塑剂对过氧化物硫化体系NBR胶料硫化特性的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
$M_L/(dN \cdot m)$	4.09	5.26	4.38	5.85	4.50
$M_H/(dN \cdot m)$	24.50	27.80	24.57	27.20	20.38
$t_{10}/\text{min}$	0.87	1.21	0.84	1.51	1.41
$t_{90}/\text{min}$	28.36	27.43	22.08	27.90	20.08

表2 增塑剂对硫黄硫化体系NBR胶料硫化特性的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
$M_L/(dN \cdot m)$	3.12	4.35	3.15	3.12	3.12
$M_H/(dN \cdot m)$	22.32	27.15	20.17	24.21	17.26
$t_{10}/\text{min}$	0.94	0.59	1.46	1.03	1.05
$t_{90}/\text{min}$	10.91	12.13	7.42	12.37	8.11

从表2和3可以看出:对于过氧化物硫化体系及硫黄硫化体系,添加增塑剂DINCH的胶料的 $M_L$ 最小,而 $M_H$ 总体大于添加增塑剂DOP和DOS的胶料,但小于添加增塑剂DBP和DBS的胶料。说明对于未硫化胶而言,增塑剂DINCH的增塑效果介于增塑剂DOP和DOS与增塑剂DBP和DBS之间。

用极性增塑剂增塑极性橡胶时,增塑剂分子的极性部分定向排列在极性橡胶大分子链的极性部位,对大分子链起屏蔽隔离作用,增大了大分子链之间的距离,增强了大分子链段的运动性<sup>[2]</sup>。与增塑剂DBP和DBS相比,增塑剂DINCH属于非邻苯二甲酸酯类增塑剂,其分子结构中具有环己烷结构以及柔顺性良好的脂肪族碳链,使得NBR分子链被其屏蔽隔离后相互运动性优于添加增塑剂DBP和DBS胶料的NBR分子链,说明增塑剂DINCH的增塑效果比增塑剂DBP和DBS好。

#### 2.2 硫化胶性能

##### 2.2.1 物理性能

增塑剂对过氧化物硫化体系NBR胶料物理性能的影响见表3,增塑剂对硫黄硫化体系NBR胶料物理性能的影响见表4。

表3 增塑剂对过氧化物硫化体系NBR胶料物理性能的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
<b>硫化胶性能(<math>151^\circ\text{C} \times 50\text{ min}</math>)</b>					
邵尔A型硬度/度	82	84	83	84	84
100%定伸应力/MPa	10.7	11.7	10.6	11.2	10.1
拉伸强度/MPa	16.1	15.1	14.8	13.4	15.0
拉断伸长率/%	142	128	140	126	149
拉断永久变形/%	0	0	0	2	0
压缩永久变形/%	31	37	31	37	31
<b><math>100^\circ\text{C} \times 24\text{ h}</math>热空气老化后</b>					
邵尔A型硬度/度	82	87	84	87	85
100%定伸应力/MPa	10.7	11.7	10.6	11.2	10.1
拉伸强度/MPa	15.7	15.3	15.1	13.9	15.3
拉断伸长率/%	132	128	140	125	142
拉断永久变形/%	2	6	2	5	4

表 4 增塑剂对硫黄硫化体系 NBR 胶料  
物理性能的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
<b>硫化胶性能(151 °C × 30 min)</b>					
邵尔 A 型硬度/度	84	86	84	84	84
100% 定伸应力/MPa	8.6	10.2	8.3	8.9	8.5
拉伸强度/MPa	16.3	14.9	15.7	15.3	15.5
拉断伸长率/%	211	169	208	185	204
拉断永久变形/%	3	2	3	2	2
压缩永久变形/%	52	59	53	60	52
<b>100 °C × 24 h 热空气老化后</b>					
邵尔 A 型硬度/度	85	88	84	85	85
100% 定伸应力/MPa	8.6	10.2	8.3	8.9	8.5
拉伸强度/MPa	15.8	15.9	15.8	15.2	15.5
拉断伸长率/%	160	138	165	154	182
拉断永久变形/%	6	6	3	6	5

从表 3 和 4 可以看出:无论是过氧化物硫化体系,还是硫黄硫化体系,添加增塑剂 DINCH 的胶料的拉伸强度和拉断伸长率总体优于使用增塑剂 DBP,DOP,DBS,DOS 的胶料,在 100 °C 下的压缩永久变形最小;对于过氧化物硫化体系,添加增塑剂 DINCH 的胶料的硬度最小,100% 定伸应力稍小于添加增塑剂 DBP 或 DBS 的胶料,稍大于添加增塑剂 DOP 或 DOS 的胶料;对于硫黄硫化体系,添加增塑剂 DINCH 的胶料硬度和 100% 定伸应力均与添加增塑剂 DOP,DBS,DOS 的胶料相当,比添加增塑剂 DBP 的胶料稍低。

与增塑剂 DBS 和 DOS 相比,对硫化胶而言,增塑剂 DINCH 对 NBR 的增塑效果较好。分析分子结构可知,增塑剂 DINCH 不仅含有极性基团酯基,而且还含有环己烷结构。酯基对增塑剂相容性的贡献最大,而环己烷结构比脂肪族链烃的增塑剂相容性好<sup>[3]</sup>。因此,添加增塑剂 DINCH 的 NBR 硫化胶的拉伸强度及拉断伸长率比添加脂肪族二元酸酯类增塑剂 DBS 和 DOS 的胶料高。

与增塑剂 DBP 和 DOP 相比,增塑剂 DINCH 分子结构中的环己烷结构柔性明显优于增塑剂 DBP 和 DOP 分子结构中的刚性苯环结构(苯环的存在阻碍了 NBR 分子链段之间的运动),并且由于增塑剂 DINCH 的极性/非极性的双重性质

使得硫化胶橡胶大分子的柔顺性增强的同时,橡胶分子间作用力的减小没有 DBP 和 DOP 明显,在硫化胶受到拉伸应力作用时,能够避免过早产生拉伸应力集中并有助于提高撕裂性能。与 DBP 和 DOP 相比,DINCH 分子中侧基柔性长链的存在,起到了相当于柔性链作用,有助于 NBR 硫化胶拉伸强度的提高<sup>[3]</sup>。

## 2.2.2 耐低温性能

增塑剂对过氧化物硫化体系 NBR 胶料低温脆性的影响见表 5,增塑剂对硫黄硫化体系 NBR 胶料低温脆性的影响见表 6。

表 5 增塑剂对过氧化物硫化体系 NBR 胶料  
低温脆性的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
脆性温度/°C	-42	-39	-40	-47	-47
试样状态	正常	正常	正常	正常	正常

表 6 增塑剂对硫黄硫化体系 NBR 胶料  
低温脆性的影响

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
脆性温度/°C	-35	-35	-35	-45	-44
试样状态	正常	断	正常	正常	正常

增塑剂对橡胶耐低温性能的影响与增塑剂的化学结构有关。环状结构分子能降低硫化胶的耐低温性能,具有亚甲基直链结构的脂肪酸酯类增塑剂可赋予硫化胶良好的耐低温性能<sup>[4]</sup>。

从表 5 和 6 可以看出:无论是过氧化物硫化体系,还是硫黄硫化体系,添加增塑剂 DINCH 的胶料的脆性温度都介于增塑剂 DBS 和 DOS 与增塑剂 DBP 和 DOP 之间。从化学结构分析,增塑剂 DBS 和 DOS 由于具有亚甲基直链结构,有利于橡胶分子链段的运动,胶料的耐低温性能较好;增塑剂 DBP 和 DOP 胶料表现出较差的耐低温性能,主要与增塑剂分子中含苯环结构有关,苯环结构的存在不利于橡胶分子链段的运动,且增塑剂 DBP 和 DOP 具有低温结晶性,也不利于橡胶分子链段的运动<sup>[1]</sup>。增塑剂 DINCH 具有比增塑剂 DBP 和 DOP 碳链更长的直链亚甲基结构,因此

增塑剂 DINCH 胶料的耐低温性能优于增塑剂 DBP 或 DOP 胶料,而环己烷结构的存在使增塑剂 DINCH 胶料的耐低温性能比增塑剂 DBS 和 DOS 胶料差。

### 2.2.3 耐热油性能

增塑剂对过氧化物硫化体系 NBR 胶料耐热油性能的影响见表 7, 增塑剂对硫黄硫化体系 NBR 胶料耐热油性能的影响见表 8。

**表 7 增塑剂对过氧化物硫化体系 NBR 胶料耐热油性能的影响**

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
ASTM 1# 油中浸泡后 体积变化率 <sup>1)</sup> /%	-11	-10	-13	-10	-10
ASTM 3# 油中浸泡后 体积变化率 <sup>2)</sup> /%	5	5	5	5	6

注:1)浸泡条件 130 ℃×72 h;2)浸泡条件 100 ℃×72 h。

**表 8 增塑剂对硫黄硫化体系 NBR 胶料耐热油性能的影响**

项 目	增塑剂品种				
	DINCH	DBP	DOP	DBS	DOS
ASTM 1# 油中浸泡后 体积变化率 <sup>1)</sup> /%	-10	-10	-14	-10	-10
ASTM 3# 油中浸泡后 体积变化率 <sup>2)</sup> /%	5	6	5	5	5

注:同表 7。

从表 7 和 8 可以看出:NBR 胶料在 ASTM 1# 油中的体积变化率均为负值,这主要是因为 ASTM 1# 油极性低,而 NBR 为极性橡胶,对 ASTM 1# 油的抗溶胀能力较强,增塑剂和其他小分子物质被部分抽出。NBR 胶料在 ASTM 3# 油中的体积变化率均为正值,ASTM 3# 油的苯胺点比 ASTM 1# 油更低,极性相对更大,与极性增塑剂有更好的亲和力,不仅容易导致增塑剂被抽出,也容易扩散渗入胶料<sup>[5]</sup>。NBR 胶料对 ASTM 3# 油的抗溶胀能力较差,易被溶胀。可以看出,增塑剂 DINCH, DBP, DOP, DBS 和 DOS 胶料在高温下耐油抽出性能及溶胀性能相当。

### 3 结论

(1)无论是过氧化物硫化体系,还是硫黄硫化

体系,与添加增塑剂 DBP, DOP, DBS 和 DOS 的胶料相比,添加增塑剂 DINCH 的 NBR 胶料的拉伸强度和拉断伸长率较高,而且高温压缩永久变形性能较好。

(2)添加增塑剂 DINCH 的 NBR 胶料的耐低温性能优于添加邻苯二甲酸酯类增塑剂 DBP 或 DOP 的胶料,稍逊于添加脂肪族二酸酯类增塑剂 DBS 或 DOS 的胶料。

(3)增塑剂 DINCH 具有优异的耐抽出性能。添加增塑剂 DINCH 的 NBR 胶料耐 ASTM 1# 油的体积收缩率较小,耐 ASTM 3# 油的体积膨胀率与添加增塑剂 DBP, DOP, DBS 和 DOS 的胶料相当。

(4)HEXAMOLL DINCH 作为环保型无毒增塑剂,完全可以替代邻苯二甲酸酯类增塑剂和脂肪族二酸酯类增塑剂,在工业橡胶制品中推广使用,也适用于医疗器具、运动器材、玩具和食品包装等敏感性应用领域。

### 参考文献:

- [1] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 杨清之. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 148.
- [3] 戴洪艳,陈福林,岑兰,等. 环保型增塑剂腰果壳油对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):38-42.
- [4] 杨清之. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005: 169.
- [5] 陈振勇,林新花,魏明勇,等. 环保醚酯型增塑剂增塑剂用量对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(5):374-377.
- [6] 戴洪艳,陈福林,岑兰,等. 环保型增塑剂腰果壳油对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(1):38-42.

