

橡塑助剂

二乙二醇丁醚缩甲醛的催化合成 及增塑丁腈橡胶性能

徐仁奎¹, 任亚平¹, 马零霆¹, 顾东进², 谈继淮¹, 朱新宝^{1,2*}

(1. 南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037; 2. 安徽省环氧树脂及其助剂工程研究中心, 安徽 黄山 245900)

摘要:采用离子交换法制备了 SnCl₄/膨润土催化剂, 将其用于催化 1,3,5-三氧六环 (TOX) 与二乙二醇丁醚 (DEGB) 缩醛交换反应合成二乙二醇丁醚缩甲醛 (DBF)。采用 FTIR、SEM、XRD 对催化剂进行了表征, 考察了反应温度、 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB})$ 、带水剂环己烷用量 (以 TOX 和 DEGB 总质量计, 下同) 对 DBF 选择性和收率的影响。将 DBF 用于增塑丁腈橡胶 (NBR), 通过力学测试和热老化实验, 对比了 DBF 和进口增塑剂 TP-90B 增塑硫化 NBR (DBF/NBR 和 TP-90B/NBR) 的增塑性能。结果表明, 在反应温度 110 °C、 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 、环己烷用量 25%、SnCl₄-膨润土-7 (7 代表膨润土悬浮液的 pH) 用量 3% 的条件下, DBF 的选择性和产率最高, 分别为 98.2% 和 94.7%。DBF/NBR 比 TP-90B/NBR 具有更好的硫变特性、力学性能和增塑耐老化性能, DBF/NBR 的最大转矩 (13.01 dN·m) 高于 TP-90B/NBR (12.85 dN·m), 其焦烧时间和正硫化时间分别为 0.53、1.42 min, 小于 TP-90B/NBR 的 0.55、1.47 min。DBF/NBR 比 TP-90B/NBR 具有更高的硬度、100% 定伸应力、断裂伸长率、拉伸强度和撕裂强度, 热老化实验中, 其拉伸强度和撕裂强度的变化幅度显著小于 TP-90B/NBR。

关键词: 工艺合成; 橡胶增塑; 催化剂; 缩醛反应; 膨润土; 绿色化学

中图分类号: TQ333.7; TQ330.384; TQ203.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0647-07

Catalytic preparation of diethylene glycol butyl ether formaldehyde and its plasticizing effect on nitrile butadiene rubber

XU Renkui¹, REN Yaping¹, MA Yuting¹, GU Dongjin², TAN Jihuai¹, ZHU Xinbao^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Anhui Province Engineering Research Center of Epoxy Resin and Additive, Huangshan 245900, Anhui, China)

Abstract: Diethylene glycol butyl ether formaldehyde (DBF) was prepared the acetal reaction of 1,3,5-trioxane (TOX) with diethylene glycol butyl ether (DEGB) catalyzed by SnCl₄/bentonite, which were prepared by ion exchange method and characterized by FTIR, SEM and XRD. The effects of reaction temperature, $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB})$, and water carrying agent cyclohexane dosage (based on the total mass of TOX and DEGB, the same below) on the selectivity and yield of DBF were investigated. The plasticizing performance of DBF and imported plasticizer TP-90B on vulcanized nitrile butadiene rubber (NBR) were then compared through mechanical test and thermal aging test. The results showed that DBF obtained under the conditions of 110 °C, $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$, cyclohexane dosage 25%, and SnCl₄-bentonite-7 (7 represents the pH of the bentonite suspension) dosage 3% exhibited the highest selectivity (98.2%) and yield (94.7%). Compared with TP-90B/NBR, DBF/NBR demonstrated superior vulcanization characteristics, mechanical properties, and aging resistance. Specifically, DBF/NBR displayed improved maximum torque of 13.01 dN·m, higher than that of TP-90B/NBR (12.85 dN·m), and shorter scorch time as well as optimum vulcanization time of 0.53 and 1.42 min, respectively, compared with 0.55 and 1.47 min for TP-90B/NBR.

收稿日期: 2024-01-12; 定用日期: 2024-03-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240045

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFD2200802)

作者简介: 徐仁奎 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 276480912@qq.com。联系人: 朱新宝 (1963—), 男, 教授, E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn。

Additionally, DBF/NBR also showed higher hardness, tensile stress at 100% elongation, elongation at break, tensile strength, and tear strength. During the thermal aging test, DBF/NBR exhibited significantly less variation in tensile and tear strength compared to TP-90B/NBR.

Key words: process synthesis; rubber plasticizing; catalysts; acetal reaction; bentonite; green chemistry

随着中国新能源汽车、航空和石油行业的蓬勃发展,橡胶制品的市场需求呈现持续增长的趋势。丁腈橡胶(NBR)是橡胶材料的重要组成部分,其结构中含有不饱和烯烃链段,因而导致其脆性和耐老化性能较差,不利于长期使用,需要添加增塑剂来改善其加工性能^[1-2]。目前,NBR橡胶用增塑剂主要是以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为代表的邻苯二甲酸酯类。但邻苯二甲酸酯类增塑剂在使用过程中容易从橡胶中迁移出来^[3-4],产生对人体有严重危害的剧毒物质,已被发达国家限制使用^[5]。目前,中国增塑剂产业总体技术水平较低,邻苯二甲酸酯类增塑剂仍占增塑剂生产总量的80%以上,高端环保类增塑剂仍依赖进口,如美国Rohm & Haas公司的增塑剂(TP-90B)^[6]。面对这一现状,研发能替代TP-90B的增塑剂,具有重要的现实意义。

二乙二醇丁醚缩甲醛(DBF)是一种含有醚键和缩醛基团的化合物,缩醛结构中极性基团能降低增塑剂分子中次价键键能,提高材料的加工性能^[7-8],具有成为NBR绿色环保增塑剂的潜力。现有DBF合成工艺主要以质量分数37%的甲醛水溶液为原料^[9],该过程不可避免产生含甲醛废水,从而对环境造成污染。因此,如何开发环保的DBF合成工艺已成为重要研究方向。任远洋^[10]以高质量分数甲醛溶液代替质量分数为37%的甲醛水溶液,与甲缩醛合成聚甲氧基二甲醚,这一改进减少了体系中水的影响,提高了反应收率;邵冲等^[11]以二乙氧基甲烷代替甲醛水溶液为原料,与二乙二醇丁醚(DEGB)反应合成DBF,从根本上减轻了环境负担。1,3,5-三氧六环(TOX)是甲醛的聚合形式,具有更加低廉的价格,可以作为缩醛反应中理想的甲醛来源。OKANO等^[12]和许佳翠^[13]以贵金属铑系为催化剂,TOX为甲醛来源制备了乙醇酸,这为TOX代替甲醛水溶液参与缩醛化提供了一种思路,开辟了无水缩醛化反应新途径,但所用的铑系催化剂成本较高,无法大规模用于工业生产。目前,在DBF的生产中,大多采用液体酸和Lewis酸催化,例如:硫酸、SnCl₄等^[14],存在设备易腐蚀、三废排放量大等问题^[15]。为了寻找更适合该类反应的催化剂,张庆等^[16]将SnCl₄固载在聚苯胺上,用于催化苯甲醛和1,2-丙二醇反应,循环使用5次后,苯甲醛-1,2-丙二醇缩醛的收率<90%。BAMONIRI等^[17]采用纳米二氧化硅负载SnCl₄用于催化合成1,4-二氢吡啶衍生物,循环4次

后其催化活性没有明显下降。膨润土稳定性高、价格低廉,已广泛应用在催化剂和吸附剂领域。膨润土负载SnCl₄催化剂用于DBF合成文献报道较少。

本文拟制备SnCl₄/膨润土催化剂,催化DEGB和TOX反应来合成DBF,将DBF应用于NBR的增塑,对比考察所得NBR样品与TP-90B增塑NBR样品性能,以期为NBR绿色环保增塑剂的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

钠基膨润土(200目),工业级,浙江新远实业有限公司;TP-90B,工业级,美国Rohm & Haas公司;NBR、炭黑(N550、N774)、ZnO、CaCO₃、硬脂酸(ST1801)、2-巯基苯并咪唑(MB)、流动剂饱和脂肪酸酯(RL-22)、4,4-二硫代二吗啉(DTDM)、四甲基硫代嘧啶二硫化物(TMTD)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、六硫化双五甲撑秋兰姆(TRA)、二硫化四甲基秋兰姆(TT)、二硫化二苯并噻唑(DM),工业级,江苏锐巴有限公司;1,3,5-三氧六环、环己烷、SnCl₄·5H₂O,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;二乙二醇丁醚,工业级,江苏怡达化学股份有限公司;HPW/TiO₂, SO₄²⁻/TiO₂,工业级,钦州亚美化工有限公司。

XK-160型两辊磨开炼机,广东湛江机械厂;GC9790 II型气相色谱仪(GC),浙江福立分析仪器有限公司;Nexus 670型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;AV600型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;Quanta 200 FEG型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;Ultima IV型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;XLB-O400×400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司;GT-7080S2型门尼硫化仪、M2000AN型无转子流变仪、AI-7000M型高铁伺服控制拉力试验机、GT-70TCS-7017-M型电热老化试验箱,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.2 方法

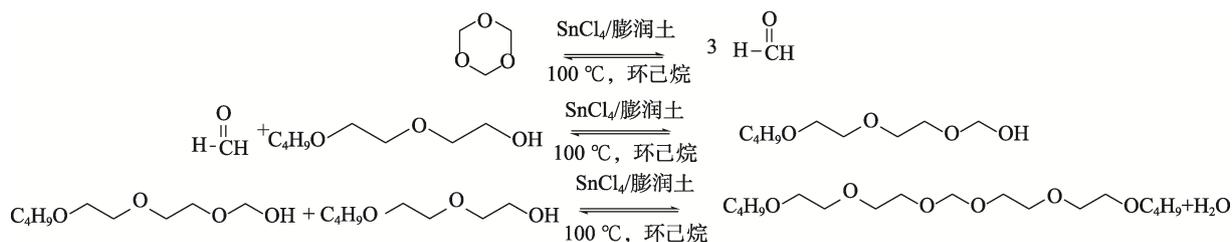
1.2.1 催化剂的制备

采用离子交换法制备SnCl₄/膨润土催化剂。首先,将20 g膨润土和80 g去离子水混合搅拌均匀形

成悬浮液;接着,在 80 °C 下,用质量分数 2% 的盐酸将悬浮液调至不同 pH (5、7);然后,向悬浮液中滴加 10 g 质量分数 20% 的 SnCl₄ 水溶液,滴加完成后室温下搅拌 4 h,并静置 12 h 后用去离子水洗滤至中性;最后,将洗滤后的沉淀物在 100 °C 下烘干并研磨、过筛(400 目),得到 SnCl₄/膨润土粉末。根据调整后悬浮液的不同 pH (5、7),将 SnCl₄/膨润土粉末分别记为 SnCl₄-膨润土-5、SnCl₄-膨润土-7。

1.2.2 DBF 的合成

在配有搅拌器、温度计、分水器 and 冷凝管的



1.2.3 橡胶样品的制备

首先,将 NBR (100.0 g) 和炭黑 (N550, 40.0 g; N770, 40.0 g) 在两辊磨开炼机上于 25 °C 下混合 5 min;然后,加入增塑剂 (TP-90B 或制备的 DBF, 35.0 g)、ZnO (6.0 g)、CaCO₃ (10.0 g)、ST1801 (1.0 g)、MB (2.0 g)、RL-22 (1.5 g)、DTDM (1.0 g)、TMTD (0.5 g)、CZ (1.5 g)、TRA (1.8 g)、TT (0.3 g) 和 DM (0.8 g);接着,混合物混合约 40 min;最后,将 NBR 混合物在温度 170 °C、压力 15 MPa 下通过平板硫化机硫化,得到 NBR 硫化胶。

将 TP-90B、制备的 DBF 增塑的 NBR 硫化胶^[18] 分别记为 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

GC 测试:外标法定量,SE-50 色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.50 μm),气化室温度 260 °C,检测器温度 210 °C,FID 检测器。程序升温,初始柱温 150 °C,保留时间 1 min;以 20 °C/min 升温至 280 °C,保留时间 5 min。根据式 (1) 和 (2) 计算 DBF 的选择性 (%) 和产率 (%) :

$$\text{选择性}/\% = \frac{X_1}{1-X_2} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{产率}/\% = \frac{mX_1}{nM_1} \times 100 \quad (2)$$

式中: m 为 DBF 粗品质量, g ; n 为反应时加入 TOX 物质的量, mol ; X_1 为 DBF 粗品中 DBF 的摩尔分数, %; X_2 为 DBF 粗品中 DEGB 的摩尔分数, %; M_1 为 DBF 的摩尔质量, 336.46 g/mol 。

FTIR 测试:波数范围 4000~400 cm^{-1} ,扫描次数 64 次,分辨率 4 cm^{-1} 。¹HNMR 测试:以氘代氯

500 mL 四口烧瓶中,按照 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6$ (其中, TOX 为 15 g),依次加入 TOX 和 DEGB,然后依次加入用量 (均以 TOX 和 DEGB 的总质量计,下同) 30% 的环己烷和 3% 的催化剂,逐渐升温至 100 °C,在回流下反应,至不再有水流出,反应终止,冷却至室温后,过滤,用环己烷洗涤滤饼,收集滤饼用于循环使用;合并滤液后旋蒸得到 DBF 粗品。DBF 粗品在真空度为 -0.1 MPa、≤150 °C 条件下减压蒸馏除去未反应的 DEGB,得到精制后的 DBF。反应式如下所示。

仿 (CDCl₃) 为溶剂。SEM 测试:样品在无水乙醇中分散,超声 30 min,取上层分散液 4~5 滴滴在铜网上,干燥后喷金检测,加速电压 20 kV。XRD 测试:Cu 靶 K_α 射线,靶电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 10 (°)/min,扫描范围 2θ=5°~70°。

1.3.2 性能测试

门尼黏度测试:参照 HG/T 3242—2005 进行测试,使用门尼硫化仪进行测试。硫化特性测试:参照 GB/T 16584—1996 进行测试,使用无转子流变仪测定,温度设定 160 °C,时间 8 min。硬度测试:参照 GB/T 531.1—2008 进行橡胶样品邵尔 A 硬度的测定。拉伸性能测试:参照 GB/T 528—2009 进行测试,使用高铁伺服控制拉力试验机测定橡胶试片拉伸强度、拉断伸长率、定伸应力,拉伸速率 500 mm/min。撕裂性能测试:参照 GB/T 529—2008 进行测试,使用高铁伺服控制拉力试验机测定橡胶撕裂性能,采用直角形试样,拉伸速率 500 mm/min。热空气老化性能测试:参照 GB/T 3512—2001 进行测试,将橡胶试片悬挂于电热老化试验箱中,在 125 °C 循环热空气作用下老化 70 h,测量老化后橡胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为膨润土、SnCl₄-膨润土-5 和 SnCl₄-膨润土-7 的 XRD 谱图。

从图 1 可知,SnCl₄-膨润土-5、SnCl₄-膨润土-7 和膨润土在 2θ=5.9°、19.7°、34.7°和 61.9°左右处出现了膨润土的特征衍射峰^[19]。其中,2θ=5.9°处归属于膨润土(001)晶面,说明 SnCl₄ 的负载未改变膨润土

的基本层状结构。通过布拉格方程 ($2d\sin\theta=n\lambda$) 计算膨润土的底面层间距 (d_{001})。结果表明, SnCl_4 的负载使 d_{001} 明显增大。 SnCl_4 -膨润土-7 的(001)晶面衍射峰向小角度方向移动, d_{001} 增大, 从 1.23 nm 增至 1.49 nm。这可能是因为 Sn^{4+} 进入到膨润土层间, 剥离原层间结构, 削弱了层与层之间的结合力, 因此层间晶格裂开、层间距变大^[20]; 此外, SnCl_4 -膨润土-7 的 d_{001} 半峰宽增大, 表明其结晶度下降^[21-22], 说明 Sn 元素已经成功进入到膨润土片层间。

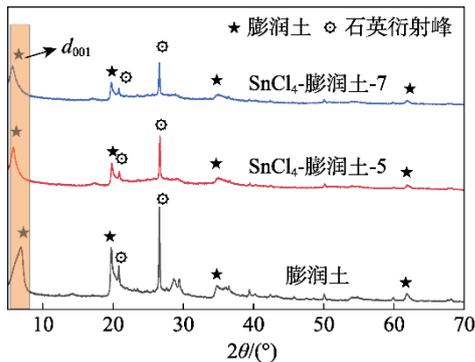


图 1 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of samples

图 2 为膨润土、 SnCl_4 -膨润土-5 和 SnCl_4 -膨润土-7 的 SEM 图。

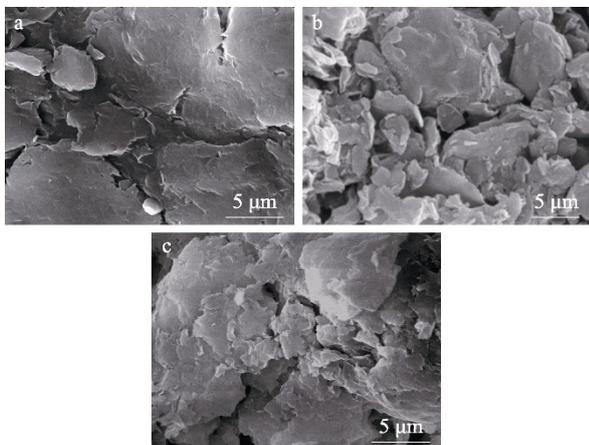


图 2 膨润土 (a)、 SnCl_4 -膨润土-5 (b) 和 SnCl_4 -膨润土-7 (c) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of bentonite (a), SnCl_4 -bentonite-5 (b) and SnCl_4 -bentonite-7 (c)

从图 2 可知, 膨润土、 SnCl_4 -膨润土-5 和 SnCl_4 -膨润土-7 均呈现出片状物构成的层状结构。负载 SnCl_4 后的膨润土片层变得更薄、更蓬松, 同时表面粗糙度增加 (图 2b、c)。原因在于, Sn^{4+} 导致片层剥离得更细。这种结构将为反应物分子提供更多的接触面积和反应位点, 有助于提升催化反应的效率^[20-23]。

2.2 DBF 的表征

图 3 为 DEGB 和 DBF 的 FTIR 谱图。

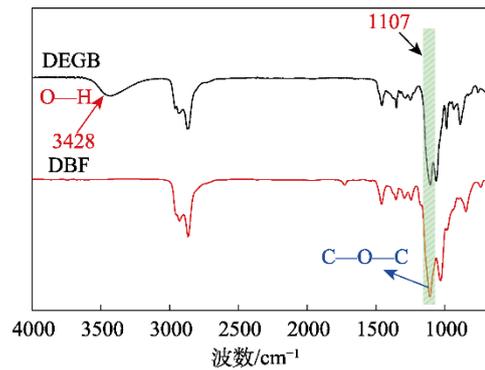


图 3 DEGB 和 DBF 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of DEGB and DBF

从图 3 可知, DEGB 在 3428 cm^{-1} 处的吸收峰归属于羟基 O—H 的伸缩振动^[24]。而 DBF 在此处的吸收峰消失, 表明羟基已发生缩醛反应而被消耗。 1107 cm^{-1} 处的吸收峰为缩醛键的 C—O—C 伸缩振动, DBF 在 1107 cm^{-1} 处吸收峰强度明显高于 DEGB^[25]。

图 4 为 DEGB 和 DBF 的 ^1H NMR 谱图。

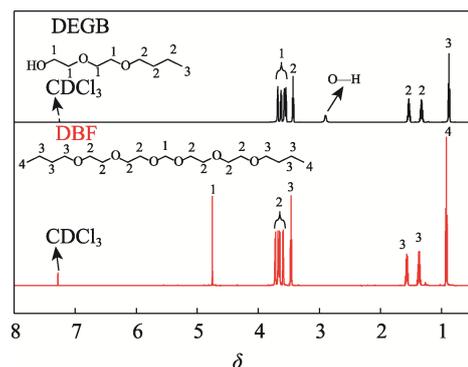


图 4 DEGB 和 DBF 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 4 ^1H NMR spectra of DEGB and DBF

从图 4 可知, DEGB 在 $\delta 2.90$ 处出现了—OH 的质子信号峰, DBF 的—OH 质子信号峰消失, 而在 $\delta 4.75$ 处出现了亚甲基的质子信号峰。结果表明, 成功合成了 DBF。

2.3 催化剂催化性能的考察

2.3.1 催化剂种类的影响

在 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6$ 、催化剂用量为 3%、环己烷用量 30% 的条件下, 考察催化剂种类对缩醛反应的影响, 结果见表 1。

表 1 催化剂种类对缩醛反应的影响
Table 1 Effect of catalyst types on acetal reaction

催化剂	选择性/%	产率/%
HPW/TiO ₂	81.4	10.3
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	90.7	7.3
SnCl ₄	91.7	77.9
SnCl ₄ -膨润土-5	90.1	74.2
SnCl ₄ -膨润土-7	91.3	76.8

由表1可知, 杂多酸(HPW)/TiO₂和固体超强酸SO₄²⁻/TiO₂对缩醛反应的催化效果低, 而SnCl₄具有良好的催化效果。SnCl₄-膨润土-5和SnCl₄-膨润土-7对缩醛反应也具有良好的催化效果, 其反应的选择性和产率没有明显下降。但SnCl₄-膨润土-7催化效果优于SnCl₄-膨润土-5, 因此, 后续实验选用SnCl₄-膨润土-7为催化剂。

2.3.2 合成单因素的考察

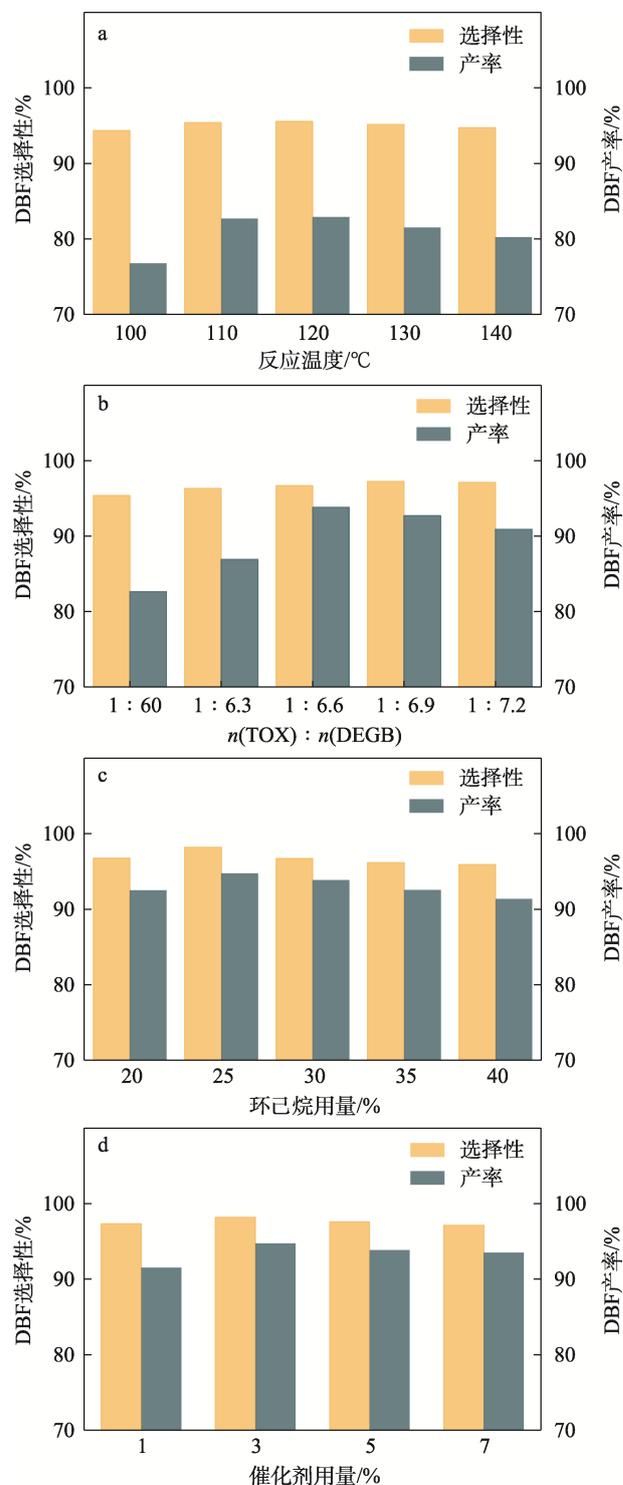
在原料配比 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.0$ 、环己烷用量为30%和催化剂用量为3%的条件下, 考察反应温度对DBF选择性和产率的影响, 结果如图5a所示。从图5a可知, 随着反应温度的升高, DBF的选择性和产率均呈先增加后下降的趋势。当反应温度为110℃时, 缩醛反应达到平衡, 此时, DBF的选择性和产率最高, 分别为95.4%和82.7%。进一步升高反应温度至120℃, DBF产率并未发生明显提高, 但继续提高温度(130、140℃), DBF产率降低。这是因为, 反应温度过高, 较多甲醛会被环己烷回流水分带出, 导致DBF产率下降。因此, 反应温度110℃最为适宜。

在环己烷用量为30%、催化剂用量为3%和反应温度为110℃的条件下, 考察反应物配比对DBF选择性和产率的影响, 结果如图5b所示。从图5b可知, 随着TOX用量的减小, DEGB相对过量, DBF的选择性逐渐增大并稳定, 而DBF的产率先增加后减小。当 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 时, DBF的选择性和产率达到最高, 分别为96.8%和92.5%。这是因为, 过量的DEGB会促进反应平衡正向移动, 但DEGB的沸点(230.4℃)较高, 继续过量添加会导致回流反应温度的提升, 增加副反应的发生, 导致DBF产率降低; 同时, 过量的DEGB还会稀释TOX的含量, 进一步降低缩醛反应的DBF收率^[26]。因此, $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 最为适宜。

在原料配比 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 、反应温度为110℃和催化剂用量为3%的条件下, 考察环己烷用量对DBF选择性和产率的影响, 结果如图5c所示。从图5c可知, 当环己烷用量25%时, DBF的选择性和产率达到最大, 分别为98.2%和94.7%。降低或提高环己烷用量均对缩醛反应不利。这是因为, 环己烷作为带水剂, 其用量不足会导致反应生成的水不能被及时、完全带出, 而过量则会降低体系内反应物和催化剂的相对含量, 从而影响缩醛反应收率^[27-29]。因此, 环己烷的最佳用量为25%。

在原料配比 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 、反应温度为110℃和环己烷用量为25%的条件下, 考察催化剂用量对DBF选择性和产率的影响, 如图5d所示。从图5d可知, 随着催化剂用量的增加, DBF

选择性和产率先增加后降低, 当催化剂用量3%时, DBF选择性和产率达到最大, 分别为98.2%和94.7%。这是由于, 随着催化剂用量的增加, 有效酸性活性中心增多, 加速了缩醛反应速率。但过量催化剂加剧了体系酸性, 促进缩醛水解等副反应, 降低了DBF产率。因此, 催化剂的最佳用量为3%。



a—反应温度; b— $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB})$; c—环己烷用量; d—催化剂用量

图5 反应条件对DBF选择性和产率的影响

Fig. 5 Effects of reaction conditions on DBF selectivity and yield

综上,得到的最佳反应条件为:反应温度 110 °C、 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 、环己烷用量 25%、 SnCl_4 -膨润土-7 用量 3%。在上述条件下重复进行实验 4 次, DBF 的平均选择性为 97.9%, DBF 的平均产率为 94.0%。

2.4 橡胶样品的性能

2.4.1 硫变特性分析

可加工性研究在橡胶成型制品的生产中非常重要,可以通过分析硫变特性〔最大转矩(MH)、最小转矩(ML)、最大转矩与最小转矩之差(MH-ML)等〕来确定^[30]。表 2 为 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 的硫变特性数据。

表 2 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 的硫变特性数据
Table 2 Vulcanization characteristics data of TP-90B/NBR and DBF/NBR

样品	硫变特性						门尼黏度/ (Pa·s)
	温度/ °C	MH/ (dN·m)	ML/ (dN·m)	MH-ML / (dN·m)	t_{10} / min	t_{90} / min	
TP90B/NBR	170	12.85	0.75	12.10	0.55	1.47	25.32
DBF/NBR	170	13.01	0.78	12.23	0.53	1.42	26.10

从表 2 可知, DBF/NBR 的最大转矩(13.01 dN·m)高于 TP-90B/NBR(12.85 dN·m); DBF/NBR 的最大转矩与最小转矩之差(12.23 dN·m)也高于 TP-90B/NBR(12.10 dN·m),结果表明, DBF/NBR 比 TP-90B/NBR 具有更高的表观交联密度。这是因为, DBF 含有极性基团醚键,其与 NBR 中极性基团的相互作用增强了增塑剂与橡胶基质之间的相容性^[31],从而提升了硫化胶的表观交联密度^[32-33]。交联密度的增加使橡胶分子链之间形成更多交联点,增强了分子间的相互作用力,限制了分子链的移动,从而导致橡胶流动性降低,门尼黏度提升。从表 2 还可以看出,与 TP-90B/NBR 相比, DBF/NBR 的焦烧时间(t_{10})和正硫化时间(t_{90})均缩短,分别从 TP-90B/NBR 的 0.55、1.47 min 缩短至 DBF/NBR 的 0.53、1.42 min。这是因为, DBF 的直链烷基结构、较小的相对分子质量(336.46)及极性基团之间的相互作用不仅增强了增塑剂与橡胶基质之间的相容性,还加速了整个硫化过程^[34-35]。

2.4.2 力学性能分析

图 6 为 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 的力学性能测试结果。

从图 6a 可知, DBF/NBR 的硬度高于 TP-90B/NBR,表明其内部交联密度更大^[36]。定伸应力反映了硫化胶产生一定形变所需的力,即橡胶材料的刚度。从图 6b 可知, DBF/NBR 的拉伸强度和 100%

定伸应力均明显高于 TP-90B/NBR,这与两种硫化胶的硬度测试结果一致。从图 6c 可知, DBF/NBR 的断裂伸长率和撕裂强度也均高于 TP-90B/NBR。DBF/NBR 的力学性能均优于 TP-90B/NBR,归因于 DBF 中存在的极性基团增强了增塑剂与橡胶基质之间的相容性,有效地降低了橡胶分子链之间的相互作用力,使橡胶分子链之间更加容易滑动,从而增强了 DBF/NBR 的力学性能^[37]。

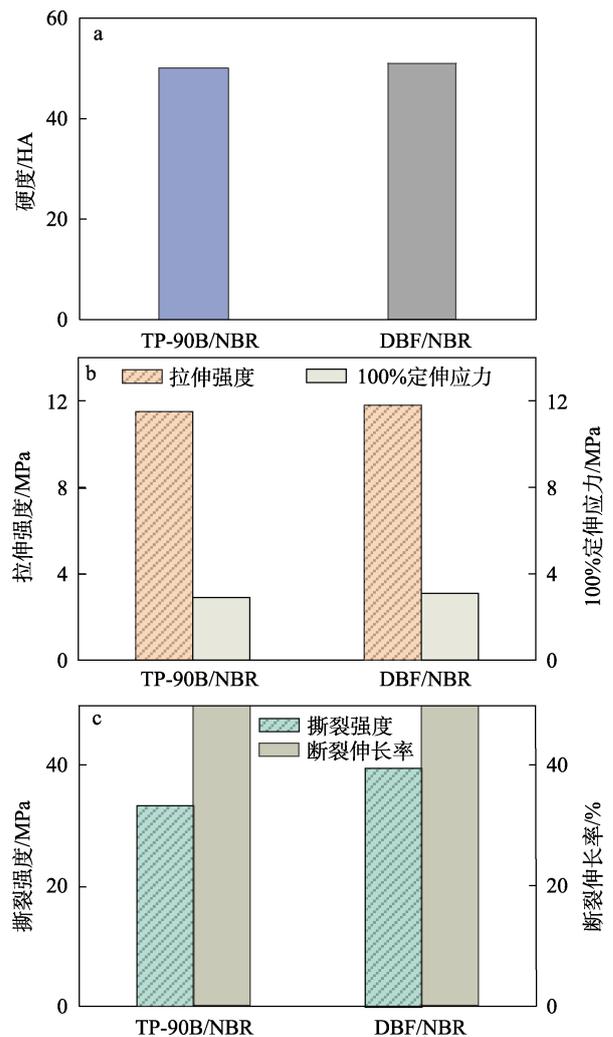


图 6 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 的力学性能
Fig. 6 Physical and mechanical properties of NBR vulcanizates

2.4.3 热空气老化性能分析

图 7 为 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 的热风老化力学性能测试结果。

从图 7 可知, TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 在空气热老化后,其力学性能均出现不同程度的增加。这是因为,老化过程中橡胶的氧化反应促进了交联网络的形成,从而增强了材料的力学性能。TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 老化前后的硬度变化较为接近(图 7a)。而 DBF/NBR 的拉伸强度和撕裂强度的变化幅度显著小于 TP-90B/NBR(图 7b)。这是因为,

DBF 具有更高的结构稳定性, 在热空气老化过程中的挥发损失较少, 从而减小了对 NBR 拉伸和撕裂强度的影响^[38]。因此, DBF 展现出更优异的增塑耐老化性能。

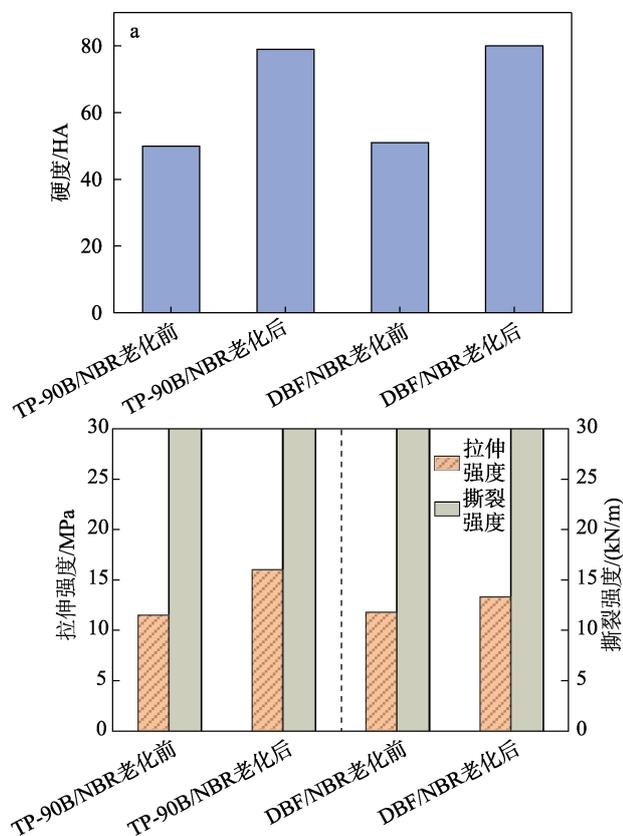


图7 TP-90B/NBR 和 DBF/NBR 的热风老化力学性能
Fig. 7 Mechanical properties of TP-90B/NBR and BF/NBR after hot air aging

3 结论

将 SnCl_4 -膨润土-7 催化剂用于催化 TOX 和 DEGB 的缩醛反应, 成功合成了 DBF, DBF 作为增塑剂增塑 NBR, 显示出比进口增塑剂 TP-90B 更好的性能。

(1) DBF 合成的最佳反应条件为: 反应温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{TOX}) : n(\text{DEGB}) = 1 : 6.6$ 、环己烷用量 25%、 SnCl_4 -膨润土-7 用量 3%。在此条件下, DBF 的选择性和产率分别为 98.2% 和 94.7%。

(2) DBF/NBR 比 TP-90B/NBR 表现出更好的硫变特性, DBF/NBR 的最大转矩 ($13.01\text{ dN}\cdot\text{m}$) 高于 TP-90B/NBR ($12.85\text{ dN}\cdot\text{m}$); 其焦烧时间和正硫化时间分别为 0.53 和 1.42 min, 小于 TP-90B/NBR 的 0.55 和 1.47 min。DBF/NBR 比 TP-90B/NBR 具有更高的硬度、100%定伸应力、断裂伸长率、拉伸强度和撕裂强度, 并展现出更优异的增塑耐老化性能, 其拉伸强度和撕裂强度的变化幅度显著小于 TP-90B/NBR。

参考文献:

- FAN X N (樊晓娜), WEI M Y (魏明勇), CHEN Z H (陈朝晖), *et al.* Effect of plasticizers TP-95 and TP-90B on properties of NBR[J]. Special Purpose Rubber Products (特种橡胶制品), 2008(4): 8-11.
- WAN S H, CHEN S B, YANG Q S, *et al.* Zirconium phosphate modified by polydopamine as anti-aging filler for improving thermal oxidative aging resistance of nitrile butadiene rubber[J]. Iranian Polymer Journal, 2024, 33(3): 367-379.
- AHMED F S, SHAFY M, ABD EL-MEGEED A A, *et al.* The effect of γ -irradiation on acrylonitrile-butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants[J]. Materials & Design, 2012, 36: 823-828.
- EL-WAKIL A E, BARAKAT M A. Study of the effect of natural rubber-graft-*O*-aminophenol on the thermal stability and mechanical properties of nitrile rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(4): 2461-2467.
- PANT N, SHUKLA M, PATEL D K, *et al.* Correlation of phthalate exposures with semen quality[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2008, 231(1): 112-116.
- CHEN X J (陈晓杰). Study on NBR oil resistance sealer compound[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2020.
- HUANG J W (黄继伟). The swelling contraction and dissolution mechanism of silk fiber in formic acid solvent system[D]. Suzhou: Suzhou University (苏州大学), 2022.
- AWL R A, FRANKEL E N, PRYDE E H, *et al.* Acetal derivatives of methyl 9(10)-formylstearate: Plasticizers for PVC[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1972, 49(4): 222-228.
- WEI J F (魏俊富), JIANG Y (姜勇), WANG H F (王海峰). Synthesis of diethyleneglycol monobutyl ether-formal catalyzed by solidsuperacid[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2004 (2): 41-44.
- REN Y Y (任远洋). Study on separation process of polyoxymethylene dimethyl ethers (PODEn) synthesized by formaldehyde and methylal[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2019.
- SHAO C (邵冲), WANG D W (王大卫), SHEN W W (沈雯雯), *et al.* Preparation of bis(diethylene glycol butyl ether) formal by acetal exchange reactions[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2018, 37(9): 3592-3598.
- OKANO T, IWAHARA M, KONISHI H, *et al.* Synthesis and properties of crown ether-modified phosphines and their use as ligands in transition metal catalysts[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1988, 346(2): 267-275.
- XU J C (许佳翠). Study on carbonylation of methylal over solid acid catalyst[D]. Beijing: China University of Petroleum (中国石油大学), 2022.
- YANG J B (杨金杯). Study on the preparation of functionalized ionic liquidss and their application in catalytic reaction[D]. Fuzhou: Fuzhou University (福州大学), 2017.
- GAO H Q (高会奇), LIN Z P (蒯志平), LIU K (刘恺), *et al.* Study on the synthesis of dibutyl phthalate catalyzed by solid acid of HZSM-5[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2023 (11): 184-187.
- ZHANG Q (张庆), ZHOU R J (周如金), HUANG L Y (黄林源), *et al.* Catalytic synthesis of benzaldehyde-1,2-propylene acetal in the presence of polyaniline doped with stannic chloride pentahydrate[J]. Chemical Reagents (化学试剂), 2008(2): 120-122.
- BAMONIRI A, MIRJALILI B B F, FOULADGAR S. Sonochemically synthesis of 1,4-dihydropyridine derivatives using nano-silica supported tin tetrachloride as a reusable solid acid catalyst[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 63: 396-403.
- LINGHU S S (令狐珊珊), PAN T (潘涛), ZHAO T (赵韬), *et al.* Catalytic ability of iron-modified bentonite for degradation of dimethyl disulfide[J]. Environmental Protection of Chemical Industry (化工环保), 2023, 43(3): 375-379.
- ZHAO W H (赵文豪), XU R K (徐仁奎), YU X L (余小龙), *et al.* Structure-PVC plasticizing performance relationship of 1,2-cyclohexane diformate alcohol ether esters[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(8): 1840-1847.