

液体异戊橡胶作为顺丁橡胶反应型增塑剂的研究

郑自建¹, 赵素合^{1,2*}, 吴友平^{1,2}, 任月庆¹

(1. 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; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究自制液体异戊橡胶(LIR)对顺丁橡胶(BR)胶料结构与性能的影响, 并与石蜡油和进口 LIR-50 对比。结果表明: LIR 能有效改善 BR 的加工性能, 增塑效果与石蜡油接近; 与石蜡油相比, LIR 几乎完全参与硫化, 是一种反应型增塑剂; LIR 填充胶料的硫化胶具有较低的抽出率及稳定的物理性能; 自制 LIR 和进口 LIR-50 使用效果相当。

关键词: 反应型增塑剂; 液体异戊橡胶; 顺丁橡胶; 加工性能; 物理性能

中图分类号: TQ333.2/.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)06-0343-06

在橡胶工业中, 为了改善橡胶的加工性能、降低能耗, 需要使用增塑剂。传统的增塑剂主要是液体油类或酯类, 多为多环芳烃化合物, 这类增塑剂不仅对人类有害、污染环境, 而且使用过程中高温下易挥发、接触溶剂时易抽出或迁移, 从而使橡胶制品收缩、变形而影响使用寿命。因此有必要开发一种新型增塑剂。

近年来, 液体橡胶取代芳烃油用作反应型增塑剂已有文献报道^[1-2]。谭锋等^[3]研究了液体天然橡胶(LNR)对天然橡胶(NR)及其炭黑混炼胶加工性能的影响, 结果表明 LNR 可以有效降低 NR 胶料的门尼粘度及混炼功耗。但 LNR 的制备过程耗能且污染环境, 因此研发人员又将目光转向可大规模合成生产的液体异戊橡胶(LIR)。LIR 与 NR 结构相似, 在橡胶加工过程中可以起到增塑作用, 进而改善橡胶的加工性能; 硫化时可参与硫化, 成为交联网络的一部分, 使胶料具有优良的物理性能和化学稳定性, 是一种极具应用前景的反应型增塑剂^[4-5]。

本工作研究自制 LIR、市售 LIR-50 和传统增塑剂石蜡油对顺丁橡胶(BR)结构及各项性能的影响。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51333004); 青岛伊科思新材料股份有限公司资助项目(H 2011107)

作者简介: 郑自建(1986—), 男, 湖北鄂州人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事异戊橡胶结构与性能的研究。

* 通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

BR, 牌号 9000, 中国石化北京燕山石化公司合成橡胶厂产品; LIR-50, 数均相对分子质量约为 5 万, 日本可乐丽贸易株式会社鹿岛分社产品; 自制 LIR, 数均相对分子质量约为 5 万, 北京化工大学自制; 石蜡油, 牌号 KP6030, 中国石油克拉玛依石化公司产品。

1.2 试验配方

BR 100, 炭黑 N234 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 RD 1.5, 硫黄 1.8, 促进剂 D 0.6, 促进剂 DM 1.2, 增塑剂 变品种、变量。

1.3 设备和仪器

Φ360×900 型开炼机和 Φ160×320 型开炼机, 广东湛江橡塑机械制造厂产品; 25 t 平板硫化机和 YS-25 型压缩疲劳实验机, 上海橡胶机械制造厂产品; AMT4104 型电子拉力机, 深圳新三思材料检测有限公司产品; MZ-4061 型阿克隆磨耗试验机, 江都市明珠试验机械厂产品; XSH 型邵尔 A 型硬度计, 营口市材料试验机有限公司产品; VA3000 型动态热力学分析仪(DTMA), 美国 Rheometric Scientific 公司产品; RPA2000 型橡胶加工分析(RPA)仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-M2000FA 型硫化仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; M3810C 型门尼粘度仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; Hitachi-800-1 型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司产品。

1.4 试样制备

BR 在 $\Phi 360 \times 900$ 型开炼机上薄通数次,依次加入炭黑、氧化锌、硬脂酸、防老剂 RD、促进剂 DM 和 D,混炼均匀后,打 5~6 个三角包后下片,放置 24 h 后在开炼机返炼打 5 个三角包,按需求分成数份在 $\Phi 160 \times 320$ 型开炼机上继续混炼,加入增塑剂及硫黄,混炼均匀后,打 6 个三角包、下片,放置 24 h 备用。

胶料采用硫化仪于 150 °C 下测得 t_{90} ,在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150 °C $\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度

采用门尼粘度仪测定门尼粘度,测试条件:预热时间 1 min,测试时间 4 min,温度 100 °C,转子频率 $(2 \pm 0.02) \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速度 $(500 \pm 5) \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

1.5.3 压缩疲劳生热

采用压缩疲劳试验机按照 GB/T 1687—1993《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第 2 部分:压缩屈挠试验》进行测试,测试条件:温度 55 °C,负荷 1.01 MPa,冲程 4.45 mm,时间 25 min,频率 30 Hz。

1.5.4 抽出率

以环己烷为溶剂在索氏抽提器中抽提试样 24 h,抽提后的试样在 50 °C 的真空烘箱中干燥至恒质量,计算抽提物质的抽出率。

1.5.5 动态力学性能

应变扫描采用 RPA 仪进行,试验条件:温度 60 °C,应变范围 0.28%~42%,频率 10 Hz。

温度扫描采用 DTMA 仪进行,拉伸模式。试验条件:(a)温度范围 $-120 \sim -10$ °C,升温速率 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz,应变 0.1%;

(b)温度范围 $-10 \sim +90$ °C,升温速率 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz,应变 5%。

1.5.6 微观结构

采用 TEM 观察纳米填料在硫化胶中的形态结构,试验条件:加速电压 200 kV,放大 2 万倍。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

增塑剂种类和用量对混炼胶门尼粘度的影响如图 1 所示。

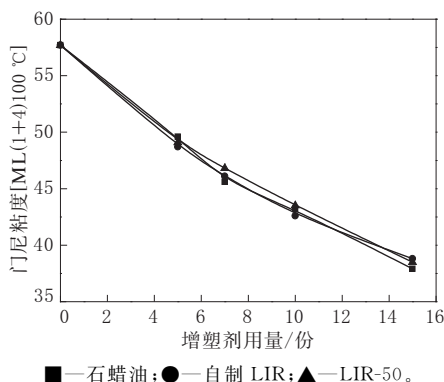


图 1 增塑剂种类和用量对混炼胶门尼粘度的影响

从图 1 可以看出:随着增塑剂用量的增大,3 种混炼胶的门尼粘度均逐渐下降,胶料的加工性能变好;3 种增塑剂的增塑效果相当。

2.2 硫化特性

增塑剂种类和用量对胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:随着石蜡油、自制 LIR 和 LIR-50 用量的增大,BR 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 略有延长,但变化不大,即对胶料的硫化时间无显著影响;BR 胶料的 M_H 和 M_L 减小。相比较而言,两种 LIR 增塑胶料 M_H 的减幅略小,这与 LIR 能参与硫化有关。

2.3 物理性能

增塑剂种类和用量对硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着 3 种增塑剂用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度减小,压缩疲劳温升降低,拉断伸长率升高。与石蜡油/BR 胶料相比,当 LIR 用量较大时,LIR/BR 胶料的压缩疲劳温升和阿克

隆磨耗量略高。总体来看,3 种增塑胶料的强伸性能相差不多。这是因为石蜡油与 BR 的亲性和

更好,分散性和增塑效果更明显;而 LIR 相对分子质量较大,与 BR 的亲性和略逊于石蜡油,LIR 与 BR 分子链间可交联,LIR 分子被固定在 BR 分子链上,尽管其可以扩大 BR 分子链间距离,但润滑效果略低于石蜡油,加之交联网络中 LIR 端点数增多,内摩擦损耗增大,疲劳温升略升高。LIR 的结构类似于 NR,其对 BR 胶料的耐磨性能有不利影响。

2.4 抽出率

增塑剂种类和用量对硫化胶抽出率的影响如图 2 所示。

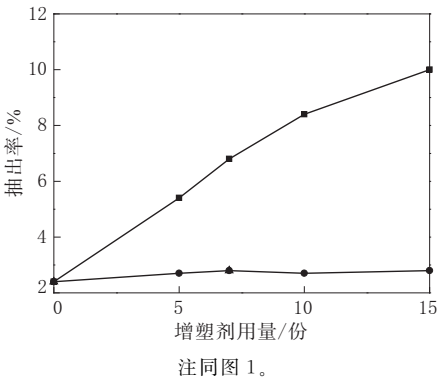


图 2 增塑剂种类和用量对硫化胶抽出率的影响

从图 2 可以看出,随着石蜡油用量的增大,硫化胶的抽出率急剧增大,抽出量接近胶料中石蜡油的用量,这表明石蜡油不能参与硫化反应,仅为增塑剂。LIR 填充 BR 硫化胶的抽出率很小,与增塑剂含量基本无关,这表明 LIR 参与了交联,成为交联网络的一部分。

2.5 动态力学性能

2.5.1 应变扫描

增塑剂用量对硫化胶储能模量(G')-应变(ϵ)关系曲线的影响如图 3 所示。

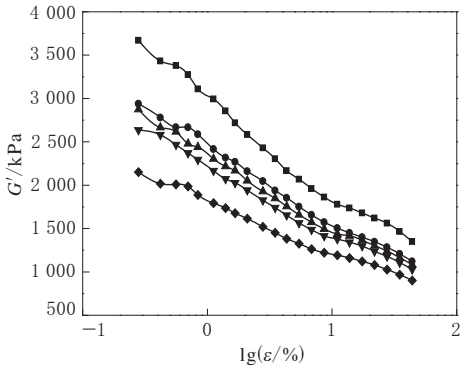
从图 3 可以看出:3 种硫化胶的 G' 均随着增塑剂用量和应变的增大而减小,这表明增塑剂的加入有利于硫化胶的变形;随着应变的增大,填料聚集体逐渐破碎,释放出部分自由胶, G' 下降。

增塑剂种类(增塑剂用量为 10 份)对硫化胶 G' - ϵ 和损耗因子($\tan\delta$)- ϵ 关系曲线的影响如图 4 所示。

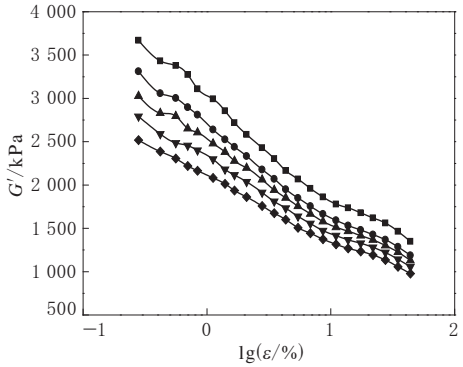
从图 4(a)可以看出,3 种增塑剂的增塑效果相差不多,石蜡油稍好些;从图 4(b)可以看出,

表 1 增塑剂种类和用量对胶料硫化特性的影响					
项 目	增塑剂用量/份				
	0	5	7	10	15
石蜡油					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.0	17.6	16.9	16.1	15.0
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	44.9	45.9	44.9	43.3	40.8
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.9	28.3	28.0	27.2	25.8
t_{10}/min	2.45	2.67	2.71	2.82	2.93
t_{90}/min	7.50	7.23	7.33	7.45	7.77
自制 LIR					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.0	17.9	17.3	16.5	15.1
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	44.9	45.9	45.1	43.9	41.7
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.9	28.0	27.8	27.4	26.6
t_{10}/min	2.45	2.47	2.53	2.53	2.62
t_{90}/min	7.50	6.85	6.85	6.82	7.52
LIR-50					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	18.0	16.6	16.4	16.2	14.4
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	44.9	43.6	43.7	42.2	39.4
$\Delta M/(\text{dN} \cdot \text{m})$	26.9	27.0	27.3	26.0	25.0
t_{10}/min	2.45	2.52	2.57	2.65	2.78
t_{90}/min	7.50	7.45	7.43	7.13	7.58

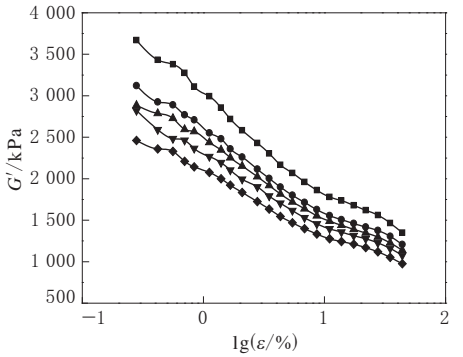
表 2 增塑剂种类和用量对硫化胶物理性能的影响					
项 目	增塑剂用量/份				
	0	5	7	10	15
石蜡油					
邵尔 A 型硬度/度	69	66	65	64	61
300%定伸应力/MPa	16.9	14.3	14.1	12.3	12.3
拉伸强度/MPa	19.5	19.1	18.0	18.9	17.4
拉断伸长率/%	341	380	367	425	417
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	59	55	53	54	48
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.034	0.021	0.021	0.023	0.025
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	24.4	19.7	16.4	15.3	13.0
自制 LIR					
邵尔 A 型硬度/度	69	68	67	65	64
300%定伸应力/MPa	16.9	14.5	13.8	12.0	11.2
拉伸强度/MPa	19.5	18.0	19.4	18.9	18.3
拉断伸长率/%	341	355	395	418	436
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	59	54	52	49	49
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.034	0.046	0.029	0.032	0.031
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	24.4	21.2	19.4	17.9	16.8
LIR-50					
邵尔 A 型硬度/度	69	68	67	66	64
300%定伸应力/MPa	16.9	14.1	13.9	12.9	11.5
拉伸强度/MPa	19.5	19.0	19.3	18.2	17.4
拉断伸长率/%	341	384	391	400	463
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	59	50	54	50	46
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.034	0.047	0.044	0.034	0.033
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	24.4	20.3	20.0	17.5	18.1



(a)石蜡油



(b)自制LIR



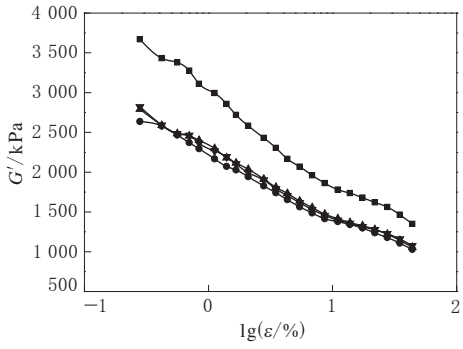
(c)LIR-50

增塑剂用量/份: ■—0; ●—5; ▲—7; ▼—10; ◆—15。

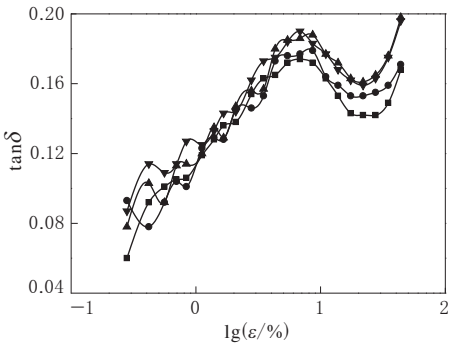
图3 增塑剂用量对硫化胶 $G'-\epsilon$ 关系曲线的影响

LIR增塑BR胶料的 $\tan\delta$ 较大,这是因为分子链的内摩擦损耗较大。添加增塑剂后,胶料的 $\tan\delta$ 变化趋势与疲劳温升的结果有些差异,这是由于胶料在高频率(30 Hz)大形变条件下的力学响应体现增塑剂的润滑效果更显著,而在低频率(10 Hz)小形变条件下更能体现橡胶分子链间的内摩擦,因此加入增塑剂时压缩疲劳温升下降,而 $\tan\delta$ 却有所增大。

从图4(b)还可看出,当应变大于30%后,胶



(a) $G'-lg\epsilon$ 曲线



(b) $\tan\delta-lg\epsilon$ 曲线

■—空白; ●—石蜡油; ▲—自制 LIR; ▼—LIR-50。

图4 增塑剂种类对硫化胶 $G'-lg\epsilon$ 和 $\tan\delta-lg\epsilon$ 曲线的影响

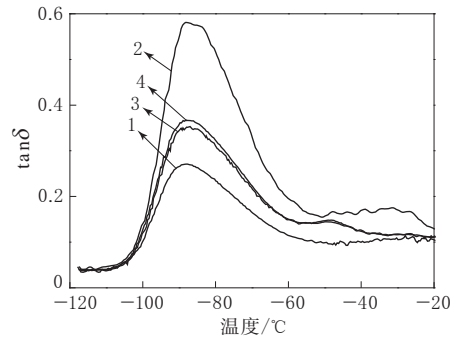
料的 $\tan\delta$ 均明显再次增大,这表明 BR 分子链柔顺,混炼时对剪切力传递的能力小,炭黑聚集体在形变量较小时很难被破碎,而当形变量增大到一定值后(30%以后)才能破碎,胶料产生再次的损耗升高现象。3种胶料中,石蜡油/BR胶料的 $\tan\delta$ 增幅较小,这可能是炭黑聚集体较小的缘故。

2.5.2 温度扫描

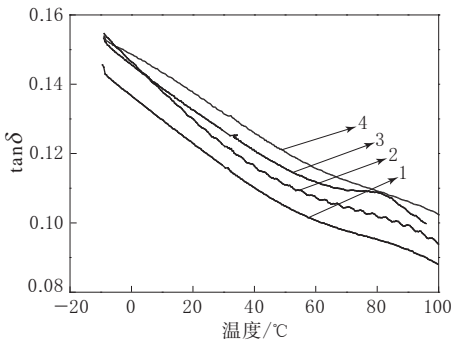
通常将 0℃下的 $\tan\delta$ 值作为轮胎胎面胶抗湿滑性能好坏的 1 个指标,将 60℃下的 $\tan\delta$ 值作为轮胎胎面滚动阻力高低的指标。根据王梦蛟^[6]提出的理论:理想的胎面材料在 0℃下应具有较大的 $\tan\delta$ 值,以满足高抗湿滑性能;60℃下应具有较小的 $\tan\delta$ 值,以达到较低的滚动阻力特性。增塑剂种类(增塑剂用量均为 10 份)对硫化胶 $\tan\delta$ -温度关系曲线的影响如图 5 所示。

增塑剂种类对 BR 硫化胶玻璃化温度(T_g)和 $\tan\delta$ 的影响如表 3 所示(增塑剂用量均为 10 份)。

从图 5 和表 3 可以看出:分别加入石蜡油和 LIR后,并未明显改善BR胶料的 T_g ;但双峰的



(a)应变为0.1%



(b)应变为5%

1—空白;2—石蜡油;3—自制 LIR;4—LIR-50。

图 5 增塑剂种类对硫化胶 $\tan\delta$ -温度关系曲线的影响

项 目	空白	增塑剂种类		
		石蜡油	自制 LIR	LIR-50
$T_g/^\circ\text{C}$				
硫化胶	-88.1	-89.1	-87.7	-88.1
增塑剂	0	-31.2	-49.1	-49.1
$\tan\delta^{(1)}$				
0 $^\circ\text{C}$	0.137	0.146	0.146	0.149
60 $^\circ\text{C}$	0.101	0.107	0.112	0.116

注:1)应变为 5%。

出现说明软化剂尚未达到分子级分散;0 $^\circ\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 略增大,表明加入增塑剂后可适度改善胶料的湿抓着性能。

2.6 微观结构

增塑前后硫化胶的 TEM 照片如图 6 所示。

从图 6 可以看出,添加增塑剂可在一定程度上改善炭黑在 BR 胶料中的分散性,但仍存在一些炭黑聚集体。这与胶料的 $\tan\delta$ 曲线在大形变量时“上翘”的结果相一致。

3 结论

(1)低相对分子质量的LIR与传统增塑剂石

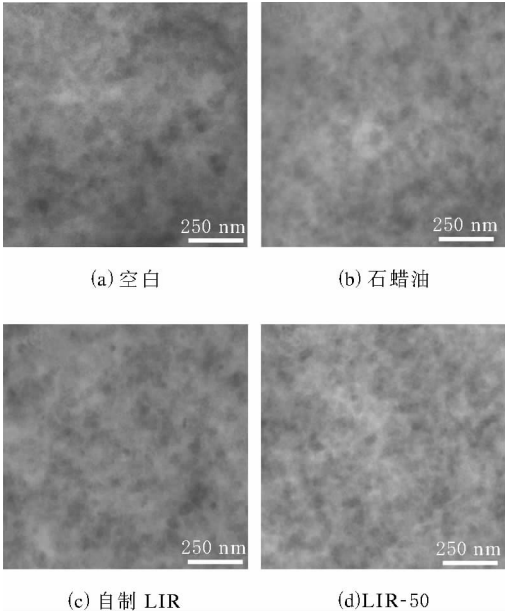


图 6 增塑前后硫化胶的 TEM 照片

蜡油一样,对 BR 有明显的增塑作用,增塑效果相当,以石蜡油稍好。

(2)LIR 对填料在 BR 中的分散有一定改善作用。

(3)增塑剂 LIR 会参与硫化,对交联网络会有一定的补充,从而使硫化胶获得优良的物理性能和化学稳定性;LIR 对 BR 的抓着性能也有一定的改善作用。

(4)自制 LIR 与日本 LIR-50 增塑效果相当。

参考文献:

[1] Dahlan H, Khairul ZD, Ibrahim A. Liquid Natural Rubber (LNR) as a Compatibilizer in NR/LLDPE Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(10): 1776-1782.

[2] Utara S, Boochathum P. Effect of Molecular Weight of Natural Rubber on the Compatibility and Crystallization Behavior of LLDPE/NR Technology and Blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50(10): 1019-1026.

[3] 谭锋,王迪珍,罗东山. 液体天然橡胶作为 NR 反应型增塑剂的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(12): 711-714.

[4] Nakazono T, Ozaki A, Matsumoto A. Effect of Phase Separation on Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polyisoprene as Plasticizer[J]. Chemistry Letters, 2010, 39(3): 268-269.

[5] Conwell Y, Roeser G, Tobolsky A. Preparation and Vulcanization of Liquid Polyisoprene Polymers[J]. Journal of Polymer Science, 1949, 4(3): 309-316.

[6] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,

1998,71(3):520-589.

收稿日期:2014-12-02

Study on Using Liquid Isoprene Rubber as Reactive Plasticizer of Butadiene Rubber

ZHENG Zi-jian, ZHAO Su-he, WU You-ping, REN Yue-qing

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The influence of self-made liquid isoprene rubber (LIR) on the structure and properties of BR compound was investigated, and compared with paraffin oil and imported LIR-50. The results showed that, LIR could improve the processability of BR, but the plasticating effect of LIR was slightly lower than that of paraffin oil. Compared with paraffin oil, LIR was mostly co-crosslinked with BR during vulcanization, so it worked as reactive plasticizer. The vulcanizate plasticized by LIR possessed lower extraction rate and more stable physical properties. The plasticating effect of two kinds of LIR was almost same.

Key words: reactive plasticizer; liquid isoprene rubber; BR; processability; physical property

北橡院自主研发的 59/80R63 全钢巨型 工程机械子午线轮胎成功下线

中图分类号:U463.341⁺.5/.6 文献标志码:D

2015 年 4 月 13 日,由北京橡胶工业研究设计院(简称北橡院)自主研发的 59/80R63 全钢巨型工程机械子午线轮胎(见图 1)在福建海安橡胶有限公司(简称海安)试制成功。该轮胎规格为目前世界最大规格,轮胎直径为 4.03 m,质量达 5.8 t,之前仅有米其林和普利司通两家公司能够生产。该轮胎的试制成功,表明我国也具备了生产该规格轮胎的能力,打破了米其林和普利司通的垄断局面。

“十年耕耘,十个规格,十全十美”。从 2007 年起,北橡院与海安合作开发全钢巨型工程机械子午线轮胎。北橡院自主创新,从零开始,从无到有,经过近 10 年的艰苦努力,成功开发了全系列全钢巨型工程机械子午线轮胎产品,共包括 49~



图 1 59/80R63 全钢巨型工程机械子午线轮胎

63 英寸(1 244.6~1 600.2 mm)10 个规格:27.00R49, 30.00R51, 33.00R51, 36.00R51, 37.00R57, 40.00R57, 46/90R57, 50/80R57, 53/80R63 和 59/80R63(见图 2),形成了我国成熟的全套全钢巨型工程机械子午线轮胎生产技术。



图 2 全系列全钢巨型工程机械子午线轮胎产品

除了近两年新开发的两个 63 英寸轮胎规格即将上市投入使用,所开发的其他规格全钢巨型工程机械子午线轮胎产品已在国内外市场上应

用,且产品质量达到国内领先、国际先进水平,受到用户的广泛称赞。

(北京橡胶工业研究设计院 张 伟 蔡 庆)