

原材料·配方

液体1,4-聚丁二烯在丁苯橡胶胶料中的应用

王茜,张俊驰,吕贵杰,徐新圆,孙涛,刘恒,张春雨,孙宇*,张学全*

(青岛科技大学 高分子材料科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究液体1,4-聚丁二烯(LPB)在丁苯橡胶胶料中的应用。结果表明:LPB的微观结构主要为顺式-1,4-结构和反式-1,4-结构;采用LPB作为增塑剂替代环保芳烃油(TDAE),胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长,硫化胶的耐磨性能提高,滚动阻力降低,但同时抗湿滑性能下降;以LPB等量替代TDAE,硫化胶的拉伸性能下降,以LPB部分替代TDAE,硫化胶的拉伸性能提高。

关键词:液体1,4-聚丁二烯;丁苯橡胶;拉伸性能;耐磨性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2024)04-0266-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2024.04.0266



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶因独特的粘弹性而广泛应用于国防军工、航空航天及交通运输等领域。近几年,随着日趋严峻的环境问题和电动汽车的快速发展,轮胎行业迎来新的变局^[1-3]。为满足产品的性能要求,轮胎生产除使用主要原材料橡胶外,还使用配合剂,如补强填充剂、加工助剂、防老剂及硫化剂等^[4]。加工助剂主要用于改善胶料的加工性能,降低能耗等^[5]。目前常用的加工油有石蜡基、环烷基和芳香基三大类,其中芳香类加工油与橡胶的相容性较好。但芳香类加工油含有的多环芳烃^[6-7]对人类及环境有害,其应用受到限制^[8-9]。此外,传统加工油主要以物理作用方式存在于橡胶基体中,可从产品中迁出,影响产品的性能^[10-11]。因此,开发新型环保不迁出的加工油至关重要^[12]。

液体橡胶作为一种新型加工助剂,发展迅猛^[13]。它是一类低相对分子质量的合成橡胶,室温流动性好^[11,14-18]。液体橡胶与固态橡胶的相容性好,可以对胶料起增塑作用。通过调控液体橡胶的微观结构及相对分子质量等可以赋予胶料独

特的性能,因而液体橡胶具有传统加工油所不具备的优势。液体聚丁二烯属于不含官能团的液体橡胶,已有研究^[16-17]表明,使用液体1,4-聚丁二烯(简称LPB)可以改善丁苯橡胶(SBR)胶料的耐磨性能,使用液体3,4-聚异戊二烯可以提高SBR胶料的抗湿滑性能和耐热性,降低滚动阻力^[19]。

近期本课题组开发出一种新型LPB,并研究LPB在SBR胶料中的应用,为LPB在工业中应用提供指导。

1 实验

1.1 主要原材料

乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1502,德国朗盛公司产品;炭黑N330,美国卡博特公司产品;环保芳烃油(TDAE),德国汉圣化工集团产品;LPB,自制。

1.2 试验配方

试验配方(用量/份):ESBR 100,炭黑N330 60,氧化锌 4,硬脂酸 2,硫黄 1.5,促进剂 CBS 2,加工助剂 变品种、变量(见表1)。

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(52103116)

作者简介:王茜(1997—),女,吉林省吉林市人,青岛科技大学博士研究生,主要从事高性能弹性体及废橡胶高值化应用的研究。

***通信联系人**(yusun@qust.edu.cn; xqzhang@qust.edu.cn)

引用本文:王茜,张俊驰,吕贵杰,等.液体1,4-聚丁二烯在丁苯橡胶胶料中的应用[J].橡胶工业,2024,71(4):266-270.

Citation: WANG Qian, ZHANG Junchi, LYU Guijie, et al. Application of liquid 1,4-polybutadiene in SBR compounds[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(4): 266-270.

表1 加工助剂用量			份
Tab.1 Processing aid amounts			phr
加工助剂品种	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
TDAE	20	0	0
LPB	0	8	20

1.3 主要设备和仪器

IS10型傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试仪,赛默飞世尔科技有限公司产品;PL-GPC50型凝胶渗透色谱 (GPC) 仪,美国安捷伦科技有限公司产品;QJ/ZY-X03型差示扫描量热 (DSC) 仪,梅特勒-托利多集团产品;XSM-500型密炼机,科创橡塑机械设备有限公司产品;DL-b175-BL型两辊开炼机,博龙精密试验机有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东橡胶集团有限公司产品;MV2000型门尼粘度测试仪和RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Z005型拉伸试验机,德国科维仪器有限公司产品;GT-7012-D型DIN磨耗测试机,中国台湾高铁科技有限公司产品;Eplexor-500N型动态力学分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司产品。

1.4 试样制备

在密炼室预热至50℃、转子转速设定为40 r·min⁻¹的条件下,先将ESBR投入密炼机中塑炼1 min,再在2~5 min内添加炭黑、硬脂酸、氧化锌和LPB (或TDAE),并将密炼室升温至120℃,保持温度继续混炼10 min,排胶;待密炼室降温至50℃时将混炼胶重新投入密炼机中,并添加硫黄和促进剂混炼3 min,此时密炼室温度约为80℃,排胶。混炼胶在开炼机上过辊8次,辊距为1.25 mm。

胶料在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为150℃/10 MPa×(t₉₀+3 min)。

1.5 测试分析

- (1) FTIR分析: LPB的FTIR谱经过32次扫描并以4 cm⁻¹的波数精度收集得到。
- (2) GPC分析: 采用GPC仪测定LPB的数均相对分子质量($\overline{M}_n$)、重均相对分子质量($\overline{M}_w$)和相对分子质量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$),测试温度为40℃,洗脱剂为四氢呋喃,流速为1.0 mL·min⁻¹。
- (3) DSC分析: 采用DSC仪测试LPB的DSC曲线,测试温度范围为20~200℃,试样质量为5~10

- mg,升温速率为10℃·min⁻¹,氮气气氛。
- (4) 门尼粘度: 按照ASTM D 1646—2012测试胶料的门尼粘度。
- (5) 硫化特性: 按照GB/T 16584—1996测试胶料的硫化特性,测试温度为150℃。
- (6) 拉伸性能: 按照GB/T 528—2009测试硫化胶的拉伸应力-应变曲线,试样为哑铃形,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。
- (7) 耐磨性能: 按照GB/T 9867—2008测试硫化胶的DIN磨耗量。
- (8) 动态力学性能: 采用动态力学分析仪测试硫化胶的损耗因子(tanδ)-温度曲线,测试温度范围为-30~90℃,升温速率为3℃·min⁻¹,拉伸形变为0.5%,频率为10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 LPB的结构表征

LPB的FTIR谱如图1所示。

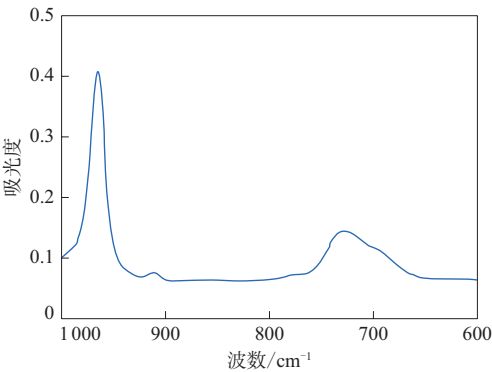


图1 LPB的FTIR谱
Fig. 1 FTIR spectrum of LPB

采用GPC仪测试的LPB的 $\overline{M}_n$ 为20 000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为2.08,顺式-1,4-结构占52.0%,反式-1,4-结构占46.5%,1,2-结构占1.5%。可见LPB的微观结构主要为顺式-1,4-结构和反式-1,4-结构,并有少量的1,2-结构。本课题组的LPB的制备工艺可以在2 000~100 000范围内调控LPB的 $\overline{M}_n$,本工作以 $\overline{M}_n$ 为20 000的LPB为研究对象。

LPB的DSC曲线如图2所示。

从图2可以看出,LPB在51和89℃左右有熔融峰。

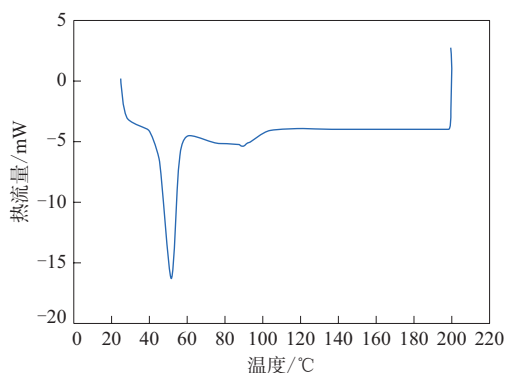


图2 LPB的DSC曲线
Fig. 2 DSC curve of LPB

2.2 门尼粘度和硫化特性

LPB对胶料门尼粘度的影响如图3所示。

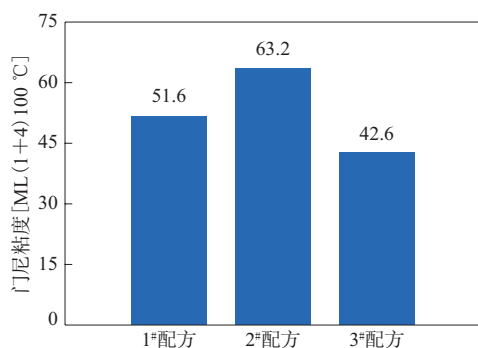


图3 LPB对胶料门尼粘度的影响
Fig. 3 Effect of LPB on Mooney viscosities of compounds

从图3可以看出:与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的门尼粘度减小;对比2[#]和3[#]配方胶料,LPB用量增大,胶料的门尼粘度减小,这表明LPB具有较好的增塑性。

LPB对胶料硫化特性的影响如图4和表2所示。

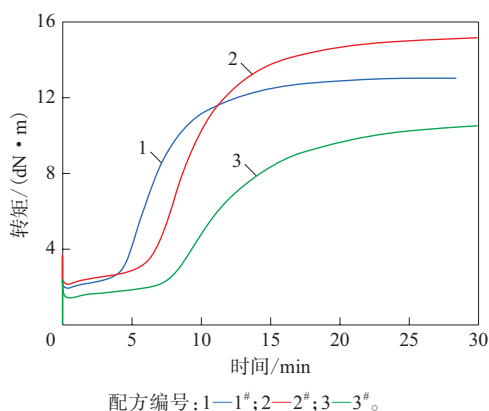


图4 LPB对胶料硫化曲线的影响
Fig. 4 Effect of LPB on vulcanization curves of compounds

表2 LPB对胶料硫化特性参数的影响
Tab. 2 Effect of LPB on vulcanization characteristic parameters of compounds

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
t_{10}/min	4.38	6.23	7.47
t_{90}/min	12.15	15.52	19.92
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.9	2.1	1.4
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.8	14.9	10.4
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.9	12.8	9.0

从图4和表2可以看出:与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长, F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 减小;对比2[#]和3[#]配方胶料,LPB用量增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 延长, F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 减小。分析认为LPB的增塑效果好,且LPB参与硫化过程而消耗了硫化助剂。

2.3 拉伸性能和耐磨性能

LPB对硫化胶拉伸应力-应变曲线的影响如图5所示。

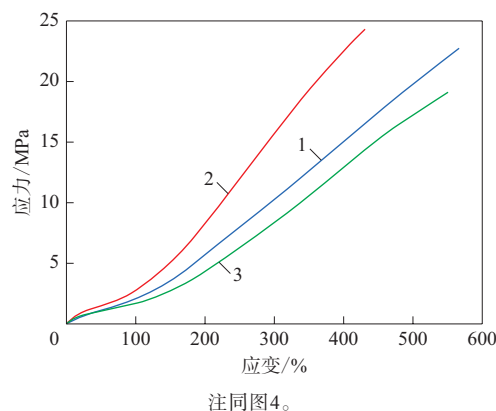


图5 LPB对硫化胶拉伸应力-应变曲线的影响
Fig. 5 Effect of LPB on tensile stress-strain curves of vulcanizates

从图5可以看出:与1[#]配方硫化胶相比,3[#]配方硫化胶的100%和300%定伸应力及拉伸强度下降,这是因为LPB消耗硫化助剂使胶料的交联密度减小;2[#]配方硫化胶的100%和300%定伸应力及拉伸强度高于1[#]配方硫化胶,拉断伸长率减小,这是因为1[#]配方硫化胶中LPB用量小,8份LPB的增塑效果没有20份TDAE好。

LPB对硫化胶DIN磨耗量的影响如图6所示。

从图6可以看出,与1[#]配方硫化胶相比,2[#]和3[#]配方硫化胶的耐磨性能提高,这是由于LPB的分子

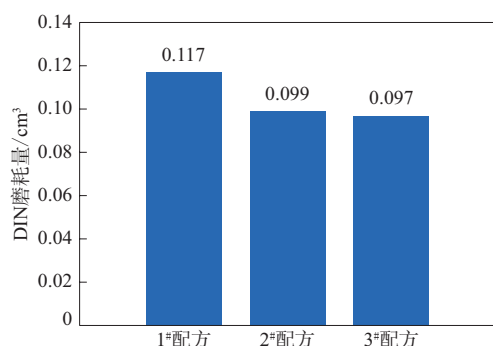


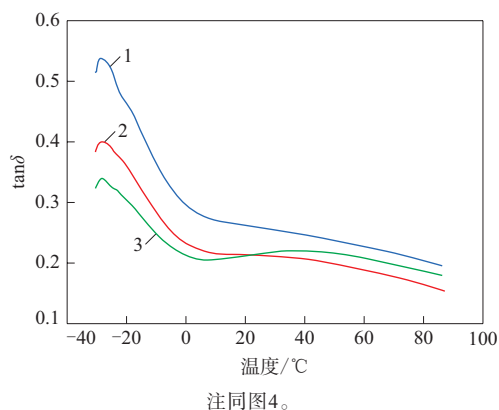
图6 LPB对硫化胶DIN磨耗量的影响

Fig. 6 Effect of LPB on DIN wears of vulcanizates

链柔性较好。

2.4 动态力学性能

LPB对硫化胶 $\tan\delta$ -温度曲线的影响见图7。

图7 LPB对硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线的影响Fig. 7 Effect of LPB on $\tan\delta$ -temperature curves of vulcanizates

从图7可以看出:与1#配方硫化胶相比,2#和3#配方硫化胶在0和60℃时的 $\tan\delta$ 均减小,这在一定程度上说明LPB有助于降低硫化胶的滚动阻力,但同时硫化胶的抗湿滑性能下降;对比2#和3#配方硫化胶,LPB用量增大,硫化胶0℃时的 $\tan\delta$ 减小,而60℃时的 $\tan\delta$ 增大,这与LPB本身具有结晶性有关。

3 结论

(1) LPB的微观结构主要为顺式-1,4-结构和反式-1,4-结构,还有少量的1,2-结构,LPB在51和89℃左右有熔融峰。

(2) LPB作为一种反应型加工助剂,可以改善胶料的加工性能,延长胶料的 t_{10} 和 t_{90} 。

(3) 以LPB等量替代TDAE,硫化胶的拉伸性

能下降,以LPB部分替代TDAE,硫化胶的拉伸性能提高。

(4) 采用LPB替代TDAE,硫化胶的耐磨性能提高,滚动阻力降低,但同时抗湿滑性能下降。

参考文献:

- [1] SARKAR P, BHOWMICK A K. Sustainable rubbers and rubber additives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (23/24): 45701.
- [2] 杨晋涛,范宏,卜志扬,等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶硫化特性的影响[J]. 复合材料学报, 2005, 22 (2): 38-45.
- [3] 方庆红. 杜仲胶的基础与应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2023, 70 (9): 686-702.
- [4] YANG J T, FAN H, BU Z Y, et al. Montmorillonite reinforced SBR and effect on the vulcanization of rubber[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2005, 22 (2): 38-45.
- [5] 方庆红. 杜仲胶的基础与应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2023, 70 (9): 686-702.
- [6] FANG Q H. Progress of basic and applied research of Eucommia ulmoides gum[J]. China Rubber Industry, 2023, 70 (9): 686-702.
- [7] LI B, QUAN Z Q, BEI S Y, et al. An estimation algorithm for tire wear using intelligent tire concept[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 2021, 235 (10-11): 2712-2725.
- [8] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] ÖTER M, KARAAGAC B, DENİZ V. Substitution of aromatic processing oils in rubber compounds[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2011, 64 (9): 48-51.
- [10] PATEL A B, SHAIKH S, JAIN K R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, toxicity, and remediation approaches[J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 11: 562813.
- [11] YANG B, LI P, LUO Z, et al. Influence of thermal oxidation and maleinized liquid polybutadiene on dynamic and static performance of short aramid fiber-reinforced carbon black-ethylene propylene diene monomer composites[J]. Polymer Composites, 2020, 41 (5): 2036-2045.
- [12] EZZODDIN S, ABBASIAN A, AMAN-ALIKHANI M, et al. The influence of non-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds' performance[J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22: 697-707.
- [13] KATAOKA T, ZETTERLUND P B, YAMADA B. Effects of storage and service on tire performance: Oil component content and swelling behavior[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76 (2): 507-516.
- [14] NAKAZONO T, MATSUMOTO A. Mechanical properties and thermal aging behavior of styrene-butadiene rubbers vulcanized using liquid diene polymers as the plasticizer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118 (4): 2314-2320.
- [15] RAHMAN M, BRAZEL C S. The plasticizer market: An assessment

- of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29 (12) : 1223–1248.
- [13] SALORT F, HENNING S K. Silane-terminated liquid poly (butadienes) in tread formulations: A mechanistic study[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2021, 94 (1) : 24–47.
- [14] NAKAZONO T, OZAKI A, MATSUMOTO A. Phase separation and thermal aging behavior of styrene-butadiene rubber vulcanizates using liquid polymers as plasticizers studied by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120 (1) : 434–440.
- [15] REN Y Q, ZHAO S H, LI Q Q, et al. Influence of liquid isoprene on rheological behavior and mechanical properties of polyisoprene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132 (8) : 41485.
- [16] KIM D, AHN B, KIM K, et al. Effects of molecular weight of functionalized liquid butadiene rubber as a processing aid on the properties of SSBR/silica compounds[J]. Polymers, 2021, 13 (6) : 850.
- [17] KIM D, YEOM G, JOO H, et al. Effect of the functional group position in functionalized liquid butadiene rubbers used as processing aids on the properties of silica-filled rubber compounds[J]. Polymers, 2021, 13 (16) : 2698.
- [18] RYU G, KIM D, SONG S, et al. Effect of the epoxide contents of liquid isoprene rubber as a processing aid on the properties of silica-filled natural rubber compounds[J]. Polymers, 2021, 13 (18) : 3026.
- [19] WANG Q, SUN T, WEI C, et al. Liquid 3,4-polyisoprene: A novel processing aid to achieve tire tread SBR composites with high wet grip and low energy consumption[J]. Polymer Testing, 2022, 115: 107713.

收稿日期: 2023-12-27

Application of Liquid 1,4-polybutadiene in SBR Compounds

WANG Qian, ZHANG Junchi, LYU Guijie, XU Xinyuan, SUN Tao, LIU Heng,
ZHANG Chunyu, SUN Yu, ZHANG Xuequan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The application of liquid 1, 4-polybutadiene (LPB) in styrene butadiene rubber (SBR) compounds was studied. The results showed that the microstructure of LPB mainly consisted of *cis*-1, 4-structure and *trans*-1, 4-structure. Using LPB as a plasticizer to replace environmentally friendly aromatic oil (TDAE), the t_{10} and t_{90} of the compound were extended, the wear resistance of the vulcanizate increased, and the rolling resistance decreased, but at the same time, the wet slip resistance was reduced. Replacing TDAE with an equal amount of LPB resulted in a decrease in the tensile properties of the vulcanizate, while partially replacing TDAE with LPB resulted in an improvement in the tensile properties of the vulcanizate.

Key words: LPB; SBR; tensile property; wear resistance; dynamic mechanical property

专利

由泉州华利塑胶有限公司申请的专利(公布号 CN 117261046A, 公布日期 2023-12-22)

“一种橡胶颗粒细碎机”,公开了一种橡胶颗粒细碎机。该机包括底座、承托机构和旋转机构:承托机构包括设置于底座侧边的支撑架,支撑架靠近底座中心的一端设置有朝向底座中心偏转的导料板,导料板靠近底座中心的一端设置有开口朝向

远离底座一侧的弧形擦料板;旋转机构主轴靠近升降台中心的一端固定连接转动桶,转动桶外部均匀设置多个与转动桶轴线平行的滑槽,滑槽内部滑动连接刮板。本发明通过在转动桶的外部设置可以自由伸缩的刮板,使得大体积的橡胶原料可以被压紧在弧形擦料板的内壁进行切割,而刮板持续收缩使得橡胶原料被切割成小颗粒状。

(信息来源于国家知识产权局)