

# 液体天然橡胶作为 NR 反应型增塑剂的研究

谭 锋 王迪珍 罗东山

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

**摘要** 研究了液体天然橡胶(LNR)对 NR 及其炭黑混炼胶加工性能的影响。结果表明, LNR 可有效地降低 NR 胶料的门尼粘度和混炼功耗, 延长 NR 胶料的焦烧时间; 可使炭黑在橡胶中分布均匀, 其挤出物表面光洁度和尺寸稳定性较好。认为与 NR 同系的低相对分子质量的 LNR 是 NR 优良的反应型增塑剂。

**关键词** 液体天然橡胶, NR, 加工性能, 反应型增塑剂

在环境保护意识日益增强的今天, 相对于 SR 来说, 扩大对环境污染较小的 NR 的利用, 越来越受到重视<sup>[1]</sup>。通过不断的研究、开发, NR 已经衍生出众多的系列, 如环氧化天然橡胶、液体天然橡胶等, 显示了 NR 潜在的应用价值<sup>[2]</sup>。

液体橡胶是发展中的新型高分子材料, 在工业、农业、航空、航天等领域有广阔的应用前景, 在橡胶补强、塑料增韧等方面也有重要应用<sup>[3]</sup>。本研究采用在高温开放式混炼机上加塑解剂的方法制得液体天然橡胶(LNR), 并将其作为 NR 加工过程的反应型增塑剂。LNR 在加工时起液体软化剂的作用, 硫化时则参与交联, 是 NR 网状结构的一部分, 克服了一般液体增塑剂可能产生的迁移、挥发或被抽出的缺点。此外, 还研究了 LNR 对 NR 及其炭黑混炼胶加工性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号为 TTR5L, 海南环星有限公司产品; 炭黑 N330, 茂名石油化学公司产品; 其它配合剂均为橡胶工业常用原材料。

**作者简介** 谭锋, 男, 29 岁。华南理工大学工学硕士。现在广东高明第二塑料集团公司工作。

### 1.2 LNR 的制备

采用在高温开放式混炼机上加塑解剂的方法, 制得数均相对分子质量为 39 000, 相对分子质量分布范围为 2 000 ~ 200 000 的 LNR。

### 1.3 基本配方

NR 100; 硬脂酸 2.0; 氧化锌 5.0; 硫黄 1.5; 促进剂 CZ 0.6; 促进剂 TMTD 0.4; 防老剂 4010 1.0; 防老剂 D 1.0; LNR 变量。由于 LNR 参与交联, 各种配合剂用量均随 LNR 的用量作相应的调整。

### 1.4 性能测试

采用 Waters 凝胶渗透色谱仪测定 NR 塑炼胶和 LNR 的相对分子质量及其分布。采用 MV2000 门尼粘度计测定门尼粘度, MDR2000 无转子硫化仪测定硫化特性。混炼功耗和挤出性能按 ASTM D 2230 标准用 PLE651 型 Brabender 塑性记录仪测定, 功耗测定条件: 螺杆转速  $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 混合室温度  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 混合料 50 g; 评定挤出性能采用伽维(Garvey)口型, 螺杆转速  $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 机身、机头温度为变量。

采用日本日电 JEDL TEM-100  $\times 22$  透射电镜观察炭黑在硫化胶中的分布及分散情况, 试样厚度为 70 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LNR的基本特性

NR 塑炼胶和 LNR 的相对分子质量及其分布见表 1 和图 1。

表 1 NR 塑炼胶和 LNR 的相对分子质量比较

项 目	NR 塑炼胶	LNR
数均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	15.70	3.99
重均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	58.3	12.9
Z 均相对分子质量 $\times 10^{-5}$	10.61	3.26
粘均相对分子质量 $\times 10^{-4}$	58.3	12.9
分布指数	3.72	3.23

注: 分布指数为重均相对分子质量与数均相对分子质量之比, 比值越大, 相对分子质量的分散性越大。

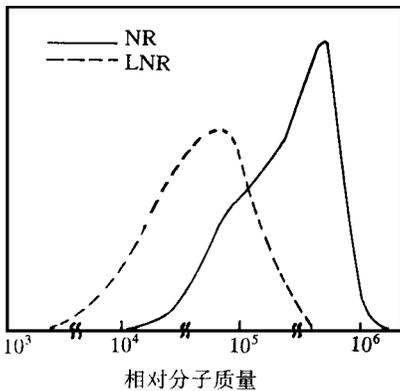


图 1 NR 塑炼胶和 LNR 的相对分子质量及其分布

由图 1 可见: LNR 最小的相对分子质量约为 2 000, 分布的峰值在 100 000 以下, 相对分子质量小的 LNR 在加工时起增塑剂的作用, 在整个体系中, 实际上是用 LNR 改变 NR 的相对分子质量及其分布, 在良好的加工性能与良好的物理机械性能之间寻找平衡。

### 2.2 LNR 对 NR 纯胶料硫化特性的影响

LNR/NR 的硫化特性见表 2。表 2 中  $M_L$  是 LNR/NR 未硫化时在低剪切速率下的粘度的量度,  $M_H$  则是硫化橡胶动态刚度的量度。

由表 2 可见, LNR 用量少于 15 份时, 随着 LNR 用量的增大, 门尼粘度、 $M_L$  及  $M_H$

表 2 LNR/NR 的硫化特性

项 目	LNR 用量/份				
	0	5	10	15	20
门尼粘度 [ML(1+4) 100 °C]	23.1	22.4	22.2	20.2	20.4
硫化仪数据 (143 °C)					
$M_L$ /(dN·m)	0.69	0.66	0.64	0.62	0.58
$M_H$ /(dN·m)	6.36	6.35	6.22	6.22	5.98
$t_{90}$ /min	1.92	1.90	2.00	2.00	1.93
$t_{90}$ /min	2.90	2.87	2.95	2.97	2.85

降低, 表明 LNR 在加工过程中起着软化剂的作用, 硫化后由于参与交联的 LNR 的相对分子质量较小, 在橡胶交联网络中分子链端基相对较多, 故  $M_H$  降低。另外,  $t_{90}$  和  $t_{90}$  略微延长。

### 2.3 LNR 对 NR 的炭黑混炼胶的影响

在 NR 和炭黑(用量为 50 份)混炼过程中, 随着 LNR 用量增大, 吃粉速度加快, 在辊筒上易生成光滑的胶带。LNR 对混炼胶塑性的影响见表 3。表中软化力是用来评价软化剂效果的指标, 其计算公式如下:

$$\text{软化力} = \frac{\text{原橡胶门尼粘度} - \text{加软化剂后门尼粘度}}{\text{原橡胶门尼粘度}} \times 100\%$$

表 3 LNR 对混炼胶塑性的影响

项 目	LNR 用量/份				
	0	5	10	15	20
门尼粘度					
[ML(1+0) 100 °C]	49.5	46.9	46.6	46.8	46.0
[ML(1+4) 100 °C]	31.1	28.5	28.1	26.0	25.3
威氏塑性值 (70±1 °C)	0.490	0.519	0.525	0.545	0.558
软化力/%	—	8.4	9.6	16.4	18.7

由表 3 可见, LNR 对 NR 的炭黑混炼胶的软化效果是很明显的, 在 10 份与 15 份之间软化力有一个明显的突变。用 MDR2000 无转子硫化仪测得的 LNR 对 NR 炭黑混炼胶硫化特性的影响结果见表 4。由表 4 同样可见, 随着 LNR 用量增大, 混炼胶硫化前的粘性模量( $S''$ )下降, 而硫化后的  $S''$  升高, 前者表示了 LNR 的增塑作用, 后者也显示了

体系中分子的端基增多而使损耗模量加大。 $t_{50}$ 和  $t_{90}$ 随 LNR 用量增大而略有延长,估计是由于 NR 在高温和氧的作用下,橡胶分子生成了醛和酸而延缓了硫化的缘故。其变化规律与纯胶料硫化特性相似。

表 4 LNR 对 NR 炭黑混炼胶硫化特性的影响

项 目	LNR 用量/份				
	0	5	10	15	20
硫化仪数据(143 °C)					
$M_1'$ /(dN·m)	0.92	0.92	0.87	0.81	0.76
$M_H'$ /(dN·m)	14.74	14.77	14.67	14.45	14.13
$S''$ /(dN·m)					
最低转矩时	0.89	0.90	0.87	0.82	0.79
最高转矩时	0.34	0.34	0.38	0.44	0.44
损耗因子					
最低转矩时	0.979	0.989	1.000	1.000	1.052
最高转矩时	0.023	0.023	0.026	0.030	0.031
$t_{50}$ /min	1.90	1.92	2.00	2.03	2.23
$t_{90}$ /min	3.60	3.58	3.68	3.70	4.03

### 2.4 LNR 对混炼功耗的影响

图 2 是 LNR 用量与 NR 的炭黑(用量为 50 份)混炼胶的混炼功耗的关系图。由图 2 可见,加入 LNR 后,混炼时的转矩减小,平衡时的转矩(即表观粘度)降低。

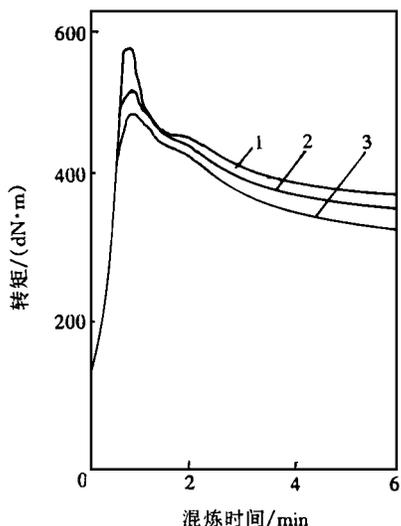


图 2 LNR 对混炼功耗的影响

1—未加 LNR; 2—LNR 10 份; 3—LNR 20 份

### 2.5 LNR 对炭黑在 NR 中分散性的影响

图 3 是显示 LNR 对炭黑分散性影响的透射电镜照片,其中炭黑用量为 50 份。由图 3 可见,未加软化剂时,炭黑在橡胶中聚集;加入 10 份 LNR,炭黑聚集体基本分散;加入 20 份 LNR,炭黑聚集体不仅分散,而且分布



(a) 未加 LNR



(b) LNR 10 份



(c) LNR 20 份

图 3 LNR 对炭黑在 NR 中分散性的影响

也较均匀。说明低相对分子质量、弹性记忆小的LNR能在较短时间内完成湿润炭黑的过程,加速炭黑聚集体的破裂。又由于LNR与NR结构相同,在继续混炼时,则连同炭黑一起均匀地分布于大分子NR中。炭黑的分散性将直接影响橡胶的疲劳寿命、阿克隆磨耗量、拉伸性能等,而这些性能对轮胎的使用性能都有重要影响。

## 2.6 对NR的炭黑混炼胶挤出性能的影响

为对NR的炭黑(用量为50份)混炼胶挤出性能进行评价,与用高芳油作软化剂的胶料进行了对比。挤出物用A法分级:第1个数字代表挤出物膨胀程度和孔隙率;第2个数字代表30°角处的尖锐程度和连续性;第3个数字代表表面光滑程度;第4个数字代表棱角的尖锐度和连续性,每项又分为四级,1级最差,4级最佳,即4444最好,1111最差。试验结果见表5,表中相对松弛胀大

比选用相同挤出条件下不加软化剂的NR炭黑混炼胶作参比物。

由表5可见,LNR可以改善NR的挤出性能,使胶料可以在较低的挤出温度或较高的螺杆转速下挤出产品,因而可以降低生产能耗,提高生产效率,这对高温挤出时容易产生焦烧的胶料更为有利。LNR还可使NR挤出时有更好的尺寸稳定性。

## 3 结语

(1)LNR在NR纯胶胶料及NR的炭黑混炼胶中,加工时起着软化剂的作用,硫化后又是NR网状结构的组成部分。

(2)LNR对炭黑有良好的渗润性,有助于炭黑聚集体的破裂,并使炭黑在NR中均匀分散。

(3)LNR使NR的炭黑混炼胶有良好的挤出性能,有利于改善混炼胶的表面光洁度并使混炼胶有更好的挤出尺寸稳定性。

表5 软化剂对NR胶料挤出性能的影响

项 目	不加软化剂		加5份高芳油		加20份LNR	
机身温度/°C	75	90	75	90	75	90
机头温度/°C	85	100	85	100	85	100
螺杆转速/ (r·min <sup>-1</sup> )	40	40	40	40	40	40
挤出物等级	2112	3223	3323	3333	4333	4434
相对松弛胀大						
大比	1.00	0.94	0.90	0.84	0.77	0.72

## 参考文献

- 1 小野胜道. Diffusion of liquids through rubber with subsequent changes in dimensions. 日本ゴム協会誌, 1996, 69(2): 113
- 2 Baker C S L. Advances in NR science and technology. Rubber World, 1990, 202(6): 24~32
- 3 张东华. 液体橡胶的开发、应用及进展. 合成橡胶工业, 1992, 15(2): 66~69

收稿日期 1998-06-15

# Study on Use of Liquid NR as NR's Reactive Plasticizer

Tan Feng, Wang Dizhen and Luo Dongshan  
(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** The effect of liquid natural rubber(LNR) on the processability of natural rubber(NR) and black-filled NR compound was investigated. The results showed that the Mooney viscosity of NR compound and the energy consumption in mixing decreased, the scorch time of NR compound increased, the carbon black dispersion in compound, the surface smooth and the dimensional stability of extrudate improved by using LNR. It was considered that LNR, which was in the same family as NR but had lower molecular weight, was a good reactive plasticizer for NR.

**Keywords** liquid natural rubber, NR, processability, reactive plasticizer