

反应性增塑剂液体聚异戊二烯橡胶对异戊橡胶性能的影响

任月庆, 赵素合*, 李倩倩, 张兴英, 张 帅, 郑 蕊

(北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 研究环烷油、自制聚异戊二烯橡胶(LIR)和 LIR-50 对异戊橡胶(IR)性能的影响。结果表明: 自制 LIR 和 LIR-50 可在提高胶料加工性能的同时较好地保持硫化胶的物理性能; 与环烷油相比, 自制 LIR 和 LIR-50 几乎完全参与硫化反应, 具有较低的正己烷抽出率; 自制 LIR 和 LIR-50 作为一种反应性增塑剂, 具有相似的加工使用性能。

关键词: 反应性增塑剂; 异戊橡胶; 液体聚异戊二烯橡胶; 加工性能

中图分类号: TQ333.3; TQ330.38⁺4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)02-0089-06

液体油类和酯类等是橡胶工业中最常用的增塑剂, 多为多环芳烃化合物, 具有污染性且对人体有害。欧盟颁布法规严格限制橡胶中多环芳烃含量, 常用增塑剂由于相对分子质量较小而在胶料中易析出或者迁移, 限制了我国轮胎出口^[1-2]。

液体橡胶是发展中的新型高分子材料, 在橡胶加工过程中可起到物理增塑剂的作用, 同时硫化时可与橡胶分子相互反应或者自身聚合, 从而提高了胶料的物理性能、加工性能和抗湿滑性能, 降低了胶料的滚动阻力, 提高了共混胶界面相容性, 且不会像一般增塑剂一样挥发或析出, 因此成为反应性增塑剂^[3-10]。

本工作研究自制液体聚异戊二烯橡胶(LIR)、LIR-50 和常用增塑剂环烷油对异戊橡胶(IR)各项性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

IR, 门尼粘度[ML(1+4)100℃]为 70, 青岛伊科思新材料股份有限公司产品; 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提供; 自制 LIR, 数均相对分子质量约为 5 万。

作者简介: 任月庆(1988—), 男, 山东聊城人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事天然橡胶和异戊橡胶的加工改性、反应性增塑剂液体聚异戊二烯橡胶的加工性能研究。

* 通信联系人

1.2 试验配方

IR 100, 炭黑 N234 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 RD 1, 防老剂 4010NA 1, 硫黄 2.25, 促进剂 CZ 1.2, 增塑剂 变品种、变量。

1.3 试样制备

按照试验配方先将 IR 在开炼机上薄通数次, 然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂 RD、防老剂 4010NA、促进剂 CZ 和炭黑, 吃料结束后打 5 个三角包, 出片, 停放 24 h 后返炼, 打 4 个三角包, 出片, 分份。按照不同比例将增塑剂加入每份 IR 胶料中, 吃料结束后迅速加入硫黄, 然后打 5 个三角包, 出片, 静置 24 h 后返炼, 打 3 个三角包。

胶料在硫化仪上于 145℃ 下测得 t_{90} , 然后裁成厚度为 2 mm 左右的试样进行硫化, 硫化条件为 145℃ × ($t_{90} + 2$ min)。

1.4 测试分析

1.4.1 流变性能

门尼粘度采用北京环峰化工机械实验厂生产的 M3810C 型门尼粘度计测试, 试验条件: 预热 1 min, 测试时间 4 min, 温度 100℃, 转子转速 $(2 \pm 0.02) \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

将约 15 g 混炼胶剪碎, 置于英国英斯特朗公司生产的 Instron 3211 型毛细管流变仪的型腔内进行流变性能测试, 试验条件: 毛细管直径 1.196 mm, 长径比 42.7, 柱塞速率 0.06, 0.2, 0.6, 2.0 和 20.0 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度 90℃, 测试

前预热 3 min。

1.4.2 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度(直角试样,无缺口)均按相应国家标准进行测试。

1.4.3 抽提分析

采用分析天平准确测量 0.5 g 硫化胶,精确至 0.000 1 g,以正己烷为溶剂,于 85 ℃ 左右在索氏抽提器中抽提指定时间后,置于 60 ℃ 的真空烘箱中干燥至恒质量,计算样品的正己烷抽出率。每组样品制备 3 个样,取抽出率平均值。

$$\text{抽出率} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%$$

式中 m_0 ——抽提前样品质量;

m_1 ——抽提后样品质量。

1.4.4 交联密度

根据 HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》测试溶胀度,根据 Flory-Rehner^[11] 方程计算交联密度。

1.4.5 压缩疲劳性能

采用压缩疲劳试验机对硫化胶压缩疲劳性能进行测试。试验条件为:预热时间 25 min,压缩时间 25 min,频率 30 Hz,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa。

1.4.6 动态力学性能

采用橡胶加工分析仪测试硫化胶的剪切储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)与应变(ϵ)的关系曲线。试验条件为:温度 60 ℃,频率 10 Hz,应变 0.28%~43%。

1.4.7 透射电子显微镜(TEM)分析

采用 TEM 观察硫化胶中炭黑分散性,加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

自制 LIR 和 LIR-50 结构参数见表 1。

从表 1 可以看出:采用阴离子聚合法制备的自制 LIR 与 LIR-50 结构相似;自制 LIR 的顺式 1,4-结构质量分数稍高于 LIR-50。由于 IR 中的顺式 1,4-结构质量分数越高,与天然橡胶结构越相近,用作橡胶加工增塑剂效果应该越好,因此

表 1 自制 LIR 和 LIR-50 的结构参数

项 目	LIR	LIR-50
数均相对分子质量	48 808	49 028
相对分子质量分布指数	1.23	1.17
顺式 1,4-结构质量分数	0.712 9	0.674 8
反式 1,4-结构质量分数	0.217 3	0.255 4
3,4-结构质量分数	0.069 8	0.069 8

从微观结构分析认为自制 LIR 完全可以达到国外产品的水平^[12]。

2.2 流变性能

2.2.1 门尼粘度

增塑剂品种和用量对混炼胶门尼粘度的影响如图 1 所示。

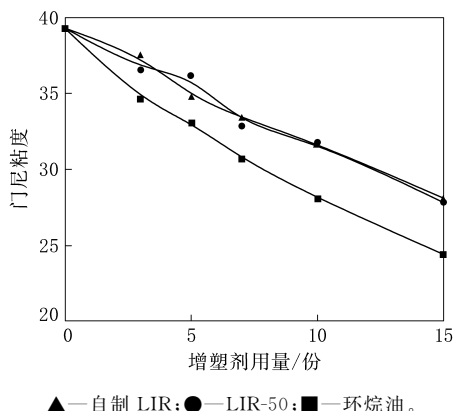


图 1 增塑剂品种和用量对混炼胶门尼粘度的影响

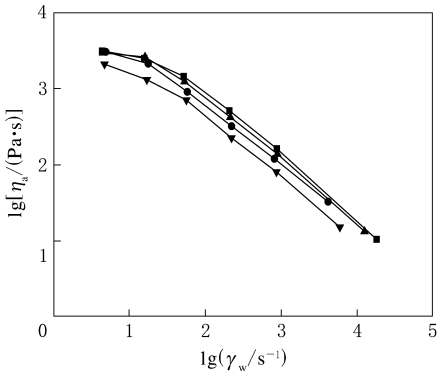
从图 1 可以看出:随着增塑剂用量的增大,3 种混炼胶门尼粘度均逐渐降低,胶料加工性能变好;LIR 增塑混炼胶门尼粘度大于环烷油增塑混炼胶,这主要是由于环烷油增塑剂相对分子质量较小,增塑效果更显著;自制 LIR 和 LIR-50 增塑混炼胶的门尼粘度相当,即自制 LIR 和 LIR-50 对胶料的增塑效果相近、加工性能基本相同。

2.2.2 毛细管流变特性

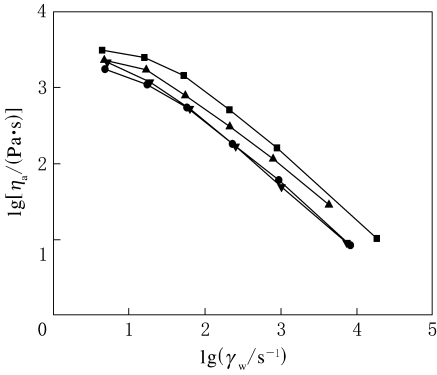
增塑剂品种和用量对混炼胶毛细管流变特性的影响见图 2, η_a 为表观粘度, γ_w 为剪切速率。

从图 2 可以看出:3 种增塑剂增塑胶料表观粘度均随剪切速率增大而逐渐减小,具有明显的切力变稀特征;随着增塑剂用量增大,胶料表观粘度减小,流动性得到改善;自制 LIR 增塑胶料具有更小的表观粘度,流动性更好。

综上所述,自制 LIR 与 LIR-50 均能明显改善胶料流动性,提高胶料加工性能。低剪切速率



(a)增塑剂用量为 7 份



(b)增塑剂用量为 15 份

增塑剂品种: ■—空白; ●—环烷油;
▲—LIR-50; ▼—自制 LIR。

图 2 增塑剂品种和用量对混炼胶毛细管流变特性的影响下,环烷油增塑效果更显著;高剪切速率下,自制 LIR 对胶料流动性改善效果更接近环烷油。

2.3 硫化特性

增塑剂品种和用量对胶料硫化特性的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着增塑剂用量的增大,胶料的 M_L 和 M_H 均减小, t_{10} 和 t_{90} 略有延长,这是由于随着增塑剂用量的增大,胶料的粘度和硫化胶交联密度均减小的缘故;LIR 增塑胶料的 M_L 大于环烷油增塑胶料,是由于环烷油的相对分子质量小的缘故,这与门尼粘度测定结果吻合。

2.4 物理性能

增塑剂品种和用量对硫化胶物理性能的影响如表 3 所示。

从表 3 可以看出:加入增塑剂并随其用量的增大,3 种硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力和交联密度均减小;拉伸强度变化不大;拉断伸

表 2 增塑剂品种和用量对胶料硫化特性(145 ℃)的影响

项 目	增塑剂用量/份					
	0	3	5	7	10	15
自制 LIR 增塑胶料						
$M_L/(dN \cdot m)$	1.53	1.36	1.23	1.18	1.08	0.91
$M_H/(dN \cdot m)$	18.24	17.46	16.77	16.07	15.11	13.85
t_{10}/min	4.28	4.40	4.45	4.48	4.60	4.83
t_{90}/min	9.43	9.55	9.43	9.52	9.57	9.93
LIR-50 增塑胶料						
$M_L/(dN \cdot m)$	1.53	1.05	1.05	1.17	1.07	1.00
$M_H/(dN \cdot m)$	18.24	17.87	16.94	16.65	15.50	13.99
t_{10}/min	4.28	4.30	4.45	4.50	4.63	4.93
t_{90}/min	9.43	9.40	9.50	9.55	9.65	10.05
环烷油增塑胶料						
$M_L/(dN \cdot m)$	1.53	0.94	0.93	1.09	0.95	0.90
$M_H/(dN \cdot m)$	18.24	14.97	14.94	15.03	14.55	9.68
t_{10}/min	4.28	4.37	4.38	4.50	4.37	4.68
t_{90}/min	9.43	9.15	9.15	9.35	9.82	9.67

长率有所提高。这是由于添加小分子增塑剂会改善胶料的拉伸取向行为所致。

对比 3 种增塑剂增塑硫化胶可以看出:两种 LIR 增塑硫化胶的拉伸强度略高于环烷油增塑胶料,拉断伸长率差别不大,环烷油增塑硫化胶的 300%定伸应力略低于 LIR 增塑硫化胶,说明环烷油的增塑和润滑效果更好些;LIR 增塑硫化胶的交联密度略高于环烷油增塑硫化胶,表明 LIR 除了增塑外还参与了胶料的交联反应。

2.5 抽提分析

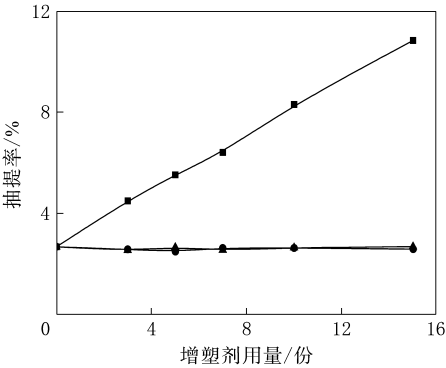
增塑剂品种和用量对硫化胶抽提率的影响如图 3 所示,增塑剂品种对硫化胶抽提率随时间变化曲线的影响如图 4 所示。

从图 3 可以看出:环烷油增塑硫化胶在正己烷溶剂中的抽提率随着环烷油用量的增大急剧增大,抽提量接近环烷油在胶料中的用量,说明环烷油不参与硫化反应,仅为一种增塑剂;自制 LIR 与 LIR-50 增塑硫化胶的抽提率很小,与胶料中的增塑剂用量基本无关,且两种胶料的抽提率基本无差别,均在 2.7%左右,这可能是胶料中的硬脂酸、防老剂等助剂被溶出所致。

从图 4 可以看出:随着抽提时间的延长,自制 LIR 和 LIR-50 的抽提率增长缓慢,抽提平衡后也仅为 2.6%~2.7%,与未添加增塑剂胶料的抽提率基本相同,这也进一步说明 LIR 可与胶料发生交联反应;环烷油增塑胶料抽提 12 h 后,抽出物

表 3 增塑剂品种和用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	增塑剂用量/份					
	0	3	5	7	10	15
自制 LIR 增塑胶料						
邵尔 A 型硬度/度	67	67	66	65	63	62
300%定伸应力/MPa	14.0	13.0	12.2	12.5	11.2	9.5
拉伸强度/MPa	31.4	31.4	29.2	30.2	30.3	30.5
拉断伸长率/%	568	594	577	575	612	652
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	86	84	74	83	74	90
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	2.05	1.96	1.93	1.86	1.78	1.67
LIR-50 增塑胶料						
邵尔 A 型硬度/度	67	65	65	64	64	62
300%定伸应力/MPa	14.0	13.0	12.3	11.8	10.96	10.0
拉伸强度/MPa	31.4	30.1	30.9	30.5	30.0	28.6
拉断伸长率/%	568	562	589	615	616	606
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	86	81	90	89	91	72
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	2.05	1.95	1.91	1.84	1.80	1.65
环烷油增塑胶料						
邵尔 A 型硬度/度	67	66	65	65	62	59
300%定伸应力/MPa	14.0	12.6	12.3	11.6	10.1	9.5
拉伸强度/MPa	31.4	30.1	28.1	30.4	29.2	29.5
拉断伸长率/%	568	582	577	604	611	655
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	86	75	77	77	96	75
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	2.05	1.94	1.85	1.79	1.67	1.53



注同图 1。抽提 48 h。

图 3 增塑剂品种和用量对硫化胶抽提率的影响

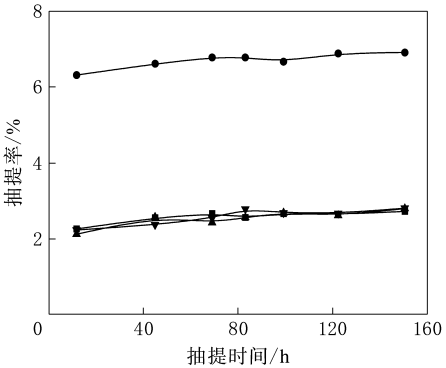
达 6.3%，占总抽出率的 91%，之后缓慢增大，直至环烷油被全部抽出。

2.6 动态力学性能

2.6.1 $G'-\epsilon$ 曲线

增塑剂用量对硫化胶 $G'-\lg\epsilon$ 曲线的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出：3 种增塑剂增塑硫化胶的 G' 随着 ϵ 的增大均逐渐减小，这主要是由于炭黑网络结构随着 ϵ 的增大被逐渐破坏所致；随着增塑剂用量的增大，硫化胶的 G' 减小，即 Payne 效应逐渐降低，炭黑分散性提高。



▼—添加 7 份自制 LIR；▲—添加 7 份 LIR-50；●—添加 7 份环烷油；■—未添加增塑剂。

图 4 增塑剂品种对硫化胶抽提率随抽提时间变化曲线的影响

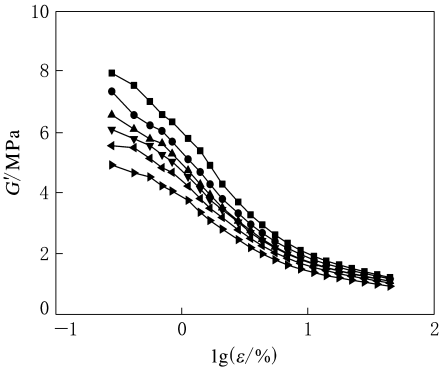
增塑剂品种对硫化胶 $G'-\lg\epsilon$ 曲线和 $\tan\delta-\lg\epsilon$ 曲线的影响分别如图 6 和 7 所示，

从图 6 和 7 可以得出，增塑剂用量相同时，增塑剂品种对炭黑分散性及 $\tan\delta$ 的影响相差不大。

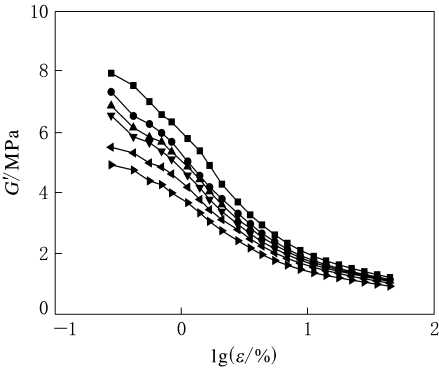
2.6.2 压缩疲劳性能

增塑剂品种和用量对硫化胶压缩疲劳温升的影响如图 8 所示。

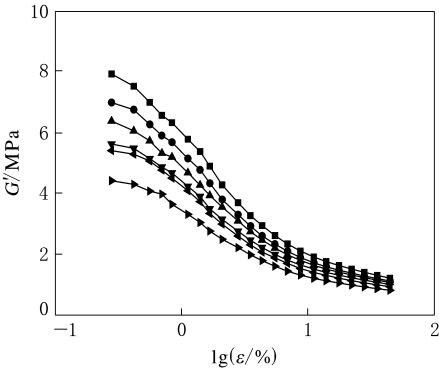
从图 8 可以看出，随着增塑剂用量的增大，硫化胶的压缩疲劳温升降低，两种 LIR 增塑硫化胶



(a) 自制 LIR



(b) LIR-50

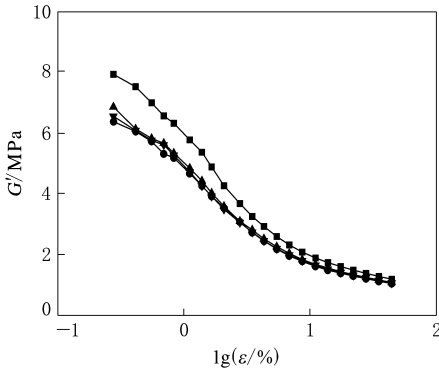


(c) 环烷油

增塑剂用量/份: ■—0; ●—3; ▲—5; ▼—7; ◀—10; ▶—15。

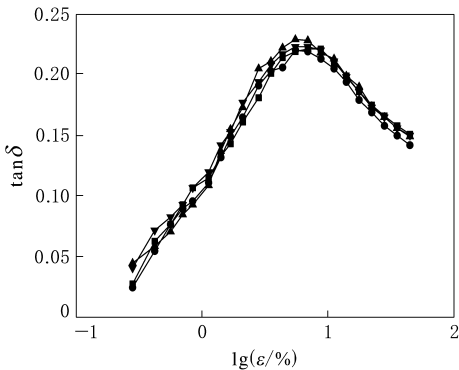
图 5 增塑剂用量对硫化胶 G' - $\lg \epsilon$ 曲线的影响

的压缩疲劳温升均高于环烷油增塑硫化胶 1~2℃。这是由于环烷油在胶料中起到了小分子润滑剂的作用,使大分子间的距离增大,缠结点减少,从而减小了分子运动阻力;而 LIR 可参与硫化,成为交联网络的一部分,对硫化胶分子链间的润滑作用低,却增大了交联网络中分子链的自由端点数目,与原硫化胶相比,压缩疲劳温升和胶料内耗均变化不大。



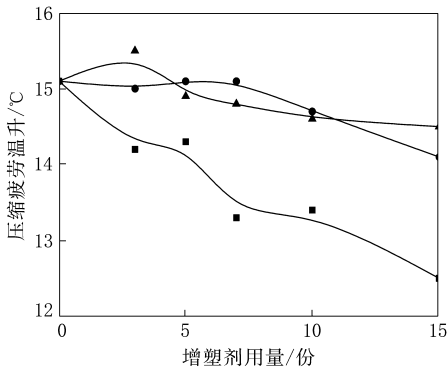
增塑剂品种: ■—空白; ●—环烷油; ▲—LIR-50; ▼—自制 LIR。增塑剂用量为 5 份。

图 6 增塑剂品种对硫化胶 G' - $\lg \epsilon$ 曲线的影响



注同图 6。

图 7 增塑剂品种对硫化胶 $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线的影响



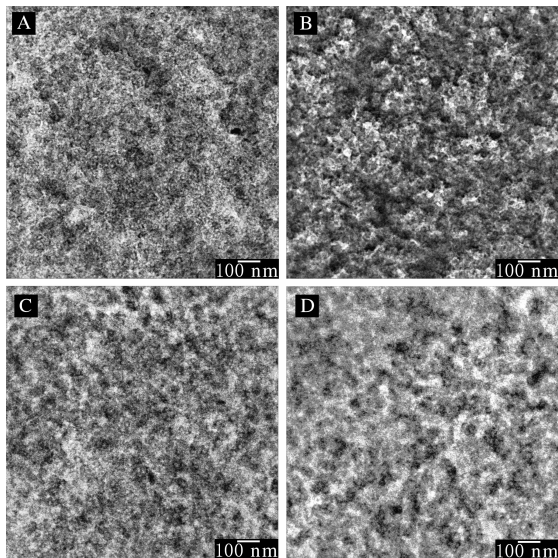
注同图 1。

图 8 增塑剂品种和用量对硫化胶压缩疲劳温升的影响

2.7 炭黑分散性

硫化胶的 TEM 照片如图 9 所示。

从图 9 可以看出:增塑剂增塑硫化胶炭黑分散性略好于未添加增塑剂硫化胶;增塑剂用量相同情况下,增塑剂品种对硫化胶炭黑分散性的影响基本相同,这与硫化胶动态力学分析结果一致。



A—空白;B—环烷油;C—LIR-50;D—自制 LIR。
增塑剂用量为 5 份。

图 9 硫化胶的 TEM 照片(放大 13 万倍)

3 结论

自制 LIR 和 LIR-50 可在提高胶料加工性能的同时较好地保持硫化胶物理性能;与环烷油相比,自制 LIR 和 LIR-50 几乎完全参与硫化反应,具有较低的正己烷抽出率;自制 LIR 和 LIR-50 作为反应性增塑剂,具有相似的加工使用性能。

参考文献:

- [1] 尹国杰,杨阳,王小萍,等. LIR 对 NR/BR 混炼胶加工性能的影响[J]. 橡胶工业,2006,53(6):325-330.
- [2] 刘春晓,鲁飞. 环保轮胎:欧盟来真的了[J]. 汽车观察,2009(9):88-89.

- [3] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997.
- [4] Dahlan H M,Khairul Zaman M D,Ibrahim A. Liquid Natural Rubber(LNR) as a Compatibilizer in NR/LLDPE Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,78(10):1776-1782.
- [5] Dahlan H M,Khairul Zaman M D,Ibrahim A. The Morphology and Thermal Properties of Liquid Natural Rubber(LNR)-compatibilized 60/40 NR/LLDPE Blends[J]. Polymer Testing,2002,21(8):905-911.
- [6] Okieimen F E,Akinlabi A K. Processing Characteristics and Physicomechanical Properties of Natural Rubber and Liquid Natural Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,85(5):1070-1076.
- [7] 杨阳,尹国杰,王小萍,等. LIR-50 对 NR/BR 胶料混炼特性和力学性能的影响[J]. 弹性体,2005,15(5):47-50.
- [8] Jamil M,Ahmad I,Abdullah I. Effects of Rice Husk Filler on the Mechanical and Thermal Properties of Liquid Natural Rubber Compatibilized High-density Polyethylene/Natural Rubber Blends[J]. Journal of Polymer Research,2006,13(4):315-321.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 贾颖华. 橡胶硫黄硫化交联密度表征方法研究及应用[D]. 北京:北京化工大学,2010.
- [12] 贺小进,康新贺,刘辉,等. 液体异戊二烯橡胶的合成及结构表征[J]. 弹性体,2011,21(2):32-35.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Influence of LIR on Properties of IR

REN Yue-qing,ZHAO Su-he,LI Qian-qian,ZHANG Xing-ying,ZHANG Shuai,ZHENG Rui

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

Abstract: The influence of naphthenic oil,self-made LIR and LIR-50 on the properties of IR compound was investigated. The results showed that self-made LIR and LIR-50 could significantly improve the processability of IR while the physical properties of the vulcanizates were maintained. Compared with naphthenic oil,since LIR participated in the cross-linking reaction, the extraction rates of vulcanizates with LIRs were lower. The effects of self-made LIR on IR were similar to LIR-50,and both of them could be used as reactive plasticizers in rubber process.

Key words: reactive plasticizer;IR;LIR;processability