

可交联增塑剂的功效

杜杨, Shinichi Takizawa, John K. Hirata, Dr. Brian K. Chapman, Shigenao Kuwahara, Dr. Dirk Killian*

摘要: 当前, 如何减少矿物油的应用并避免其析出, 不仅是制备轮胎, 也是其他橡胶配方开发的课题之一。据此前的报道^[1], 可乐丽公司成功开发了一系列分子量范围在5000~70000的液体橡胶。这些由异戊二烯、丁二烯和苯乙烯组成的聚合物, 能够被橡胶加工商用以提高产品性能和生产效率。可乐丽液体橡胶设计的初衷是用来塑化固体橡胶并与其共硫化, 即成为一种“反应性增塑剂”或“共交联增塑剂”。目前的市售规格为: 均聚型(标准规格)、共聚型以及改性型。

液体橡胶能够被应用于广泛的领域, 包括橡胶制品(轮胎, 传送带)、粘合剂(溶液型、热熔型、胶乳型和光固化型)、汽车/建筑密封胶及其他方面(印刷板材, 涂料)。改性规格则可以提供更多的功效。譬如, 羧基规格能够提高橡胶与金属的粘结力并能促进填料在基体橡胶中的分散。

关键词: 增塑剂; KLR; 交联; 改性剂; 轮胎性能

1 前言

增塑剂的应用是橡胶和粘合剂行业的重要方法。一方面, 增塑剂被用以降低硬度、改善加工性和减少原料成本; 另一方面, 产品的机械性能却随着增塑剂用量的增加而下降。此外, 由于增塑剂的挥发

或析出, 经常会导致制品随着时间和染色而产生性能上的变化。而鉴于磷系增塑剂和芳烃油对环境和人体健康的影响, 它们的应用已经或将要被管制。

可乐丽液体橡胶(KLR)是一种能够与固体橡胶共交联的增塑剂。因此, 该产品几乎不可能发生诸如析出或挥发之类的问题。据此, 我们期待KLR能够作为环境友好型增塑剂而具有发展潜力。有关该产品的物性、规格以及应用方案已被报道^[2]过, 表1是其简单的总结。

Banbury密炼机和实验用开炼机, 制备了KLR、天然橡胶、炭黑以及硫化剂的共混物, 具体配方详见表3。

表4总结了共混物在硫化前后的性能。在以天然橡胶为基材的配方中, 芳烃油的增塑效果要优于石蜡烃油(见配方2和3)。低分子量的KLR表现出与芳烃油近似的增塑效应(见配方4、5、7和9); 而且, 含有KLR的配方与采用

表1: KLR的应用

类别	应用
橡胶制品	轮胎、传送带、胶管、鞋材、辊
粘合剂	溶液型、热熔型、胶乳型、UV光固化型
密封件	汽车、建筑、电子
其他	印刷板、涂料、润滑剂

2 KLR作为天然橡胶的改性剂

KLR的典型性能列于表2中。通过

KLR规格	结构	分子量	熔融黏度 @38°C(Pa·s)	Tg (°C)
LIR-50	聚-异戊二烯	54,000	500	-63
LIR-30	聚-异戊二烯	28,000	70	-63
KL-15	聚-异戊二烯	20,000	15	-63
LBR-300	聚-丁二烯	44,000	225	-95
LBR-305	聚-丁二烯	26,000	40	-95
LBR-307	聚-丁二烯	8,000	1.5	-95
L-SBR-820	SBR	8,300	350	-14

表2: KLR的典型性能(分子量和化学结构的影响)

* 杜杨, 技术主管,
yang_du@kuraray.co.jp;
Shinichi Takizawa, 销售总监,
takizawa_shinichi@kuraray.co.jp,
可乐丽管理(上海)有限公司

John K. Hirata, 研究员(日本东京),
可乐丽株式会社

Brian K. Chapman博士,
技术服务和开发经理(美国得克萨斯),
可乐丽(美国)公司

Shigenao Kuwahara, 技术经理;
Dr. Dirk Killian, 开发经理(德国法兰克福),
可乐丽欧洲公司

加工油的配方相比，拉伸性能、伸长率和硬度等性能也得到了保持。

当轮胎在负载汽车重量的同时产生转动，它会反复经历形变与形变恢复的循环，能量也会以热的形式释放出来。这种现象被称为滞后损失，它是能

量损耗的主要原因并与滚动阻力的产生相关。在崎岖的道路上刹车和打滑时，轮胎也会发生形变，并相应地消耗能量，意味着滞后损失与轮胎和地面间的摩擦有关。滞后损失主要归因于橡胶组分的粘弹行为。在10Hz测试条件下，

-20°C、0°C、25°C和60°C所对应的损耗因子 ($\tan\delta$) 被分别用以表征冰面、湿地面和干燥地面的抓地力以及滚动阻力等性能 (见图1)。

按照标准化的环烷烃油配方，利用高扭矩动态力学分析装置Eplexor (Gabo Qualimerter Testanlagen GmbH)，在静态应变2%和动态应变0.2%的条件下测量了 $\tan\delta$ 和储能模量 (E') (见图2)。含有LBR-307和L-SBR-820的配方，其 $\tan\delta$ 远高于含环烷烃油的配方。因此，虽然这类液体橡胶不能够对降低滚动阻力产生作用，但它们被期望于改善干燥、湿滑和冬季环境下的抓地力控制。就 E' 而言，KLR配方比加工油配方小得多，特别是添加了KL-15的配方 (图3)。相应地，KLR比加工油能够更好地软化硫化天然胶组分。

这些现象被认为归于如下原因：KLR聚集于碳黑的表面，通过在碳黑和天然橡胶之间形成的链接而抑制了碳黑的增强效果，从而导致 E' 的降低。LBR-307和L-SBR-820配方的滞后损失 ($\tan\delta$) 在碳黑和橡胶的界面区域增加特别多，这是由于该区域存在部分交联的低分子量橡胶，使得橡胶分子链的流动性得到提高。

图4集中了每个硫化后混合物的甲苯抽提实验结果。采用高分子量KLR的配方，由于KLR与天然橡胶能够共硫

表3: 配方以及共混和硫化的条件

配方	份数	混炼条件	
天然橡胶 (RSS#3)	100	阶段1: Banbury密炼机	
油或液体橡胶	6	0.00分钟	NR (85°C)
碳黑 (N330)	50	0.30分钟	碳黑、油/液体橡胶、抗氧化剂
ZnO	3	1.30分钟	ZnO、硬脂酸
硬脂酸	2	7.00分钟	取出
硫磺	2	阶段2: 双辊开炼机	
促进剂NS ¹⁾	1.5	0.00分钟	共混物 (55-60°C)
抗氧化剂6C ²⁾	1	1.00分钟	硫磺、促进剂
		7.00分钟	压延成片
		硫化条件: 145°C, 20分钟	

表4: 天然橡胶为基材的共混物的性能

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
增塑剂	无	石蜡烃油	芳烃油	KL-15	LIR-30	LIR-50	LBR-307	LBR-300	L-SBR-820
门尼粘度, ML_{1+4} (100°C)	80	69	64	65	65	66	64	67	66
门尼焦烧时间, 125°C, T_5 (min)	22.0	22.4	26.3	25.1	24.9	23.2	25.8	25.2	25.4
硫化时间, 145°C, T_{90} (分钟)	9.3	10.1	11.2	9.7	9.5	9.5	10.3	9.6	9.8
机械性能									
M300 (MPa)	23.1	20.2	20.4	21.2	21.6	21.9	20.6	21.8	20.0
拉伸强度 (MPa)	30.5	29.4	30.8	30.1	29.1	30.3	30.5	30.6	29.8
伸长率 (%)	410	430	440	410	405	410	430	415	440
硬度 (JIS A型)	75	73	73	72	74	74	72	73	74

图1: $\tan\delta$ 和轮胎性能的关系

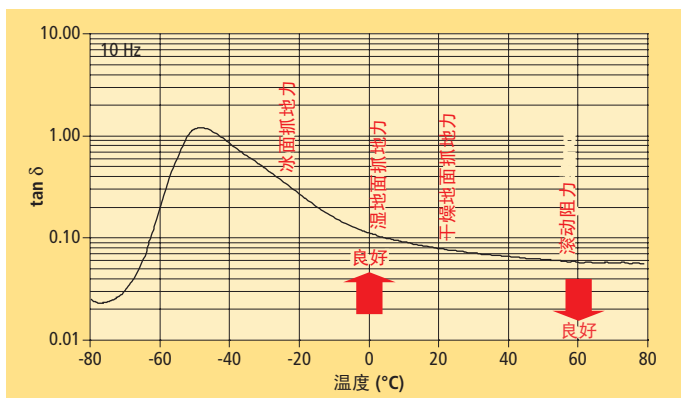
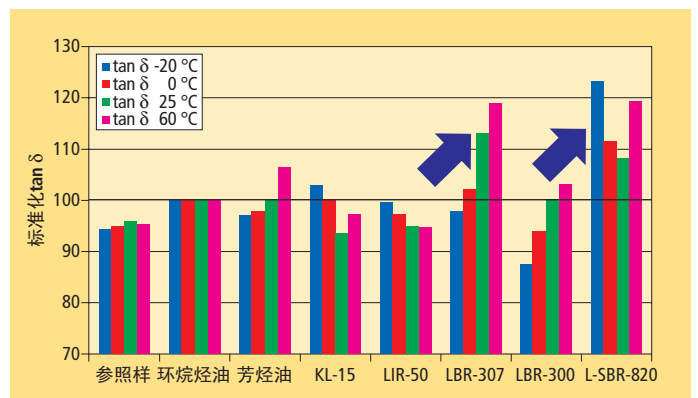


图2: NR/KLR配方的标准化 $\tan\delta$



化，因此其抽提率与参照样品基本相当。而相比于被完全抽提出来的加工油，分子量略低LBR-307和L-SBR-820也只有被部分抽提。

抽提实验同样也表明了KLR的另一个优点，即不同于加工油，KLR不会析出，因此能够长时间保持硫化共混物的弹性。有别于要求燃油经济性的四季胎，对于要求高抓地力和长久弹性的冬

季胎，KLR的这种性能是合适的。

3 KLR在轮胎加工过程中的功效

除了KLR对于轮胎性能的积极作用，我们通过简单的配方设计和机械性能的测试，也研究了KLR对于橡胶加工性能的改善，详见表5。

采用4份的LIR-50替代基体橡胶，

能够适当地将胶料的混炼次数从4次降至3次。同时，混炼的时间也得以缩短，最终节省了电力消耗。

图5给出了KLR在压延工序中的功效。我们发现，表面由粗糙变得光滑，而且辊炼收缩有所抑制。在NR/NBR的混合物中，当添加4份的LIR-50以替代NR时，辊炼收缩至少被降低了15%；而在NR/SBR混合物中，亦能体现出高

图3: NR/KLR配方的标准化E'

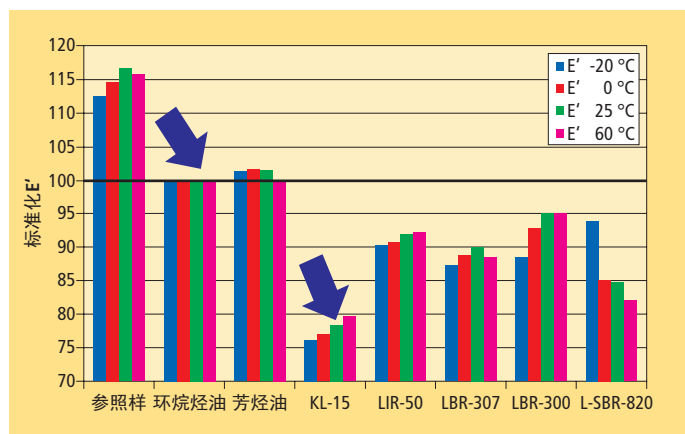


图4: 甲苯抽提实验

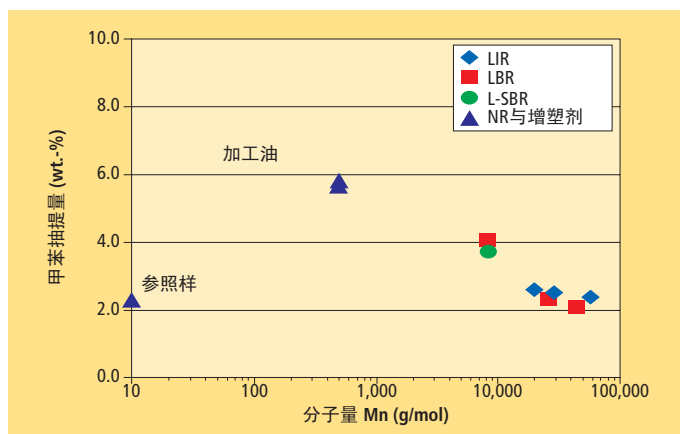


图5: LIR-50在压延工序中对表面粗糙度的影响

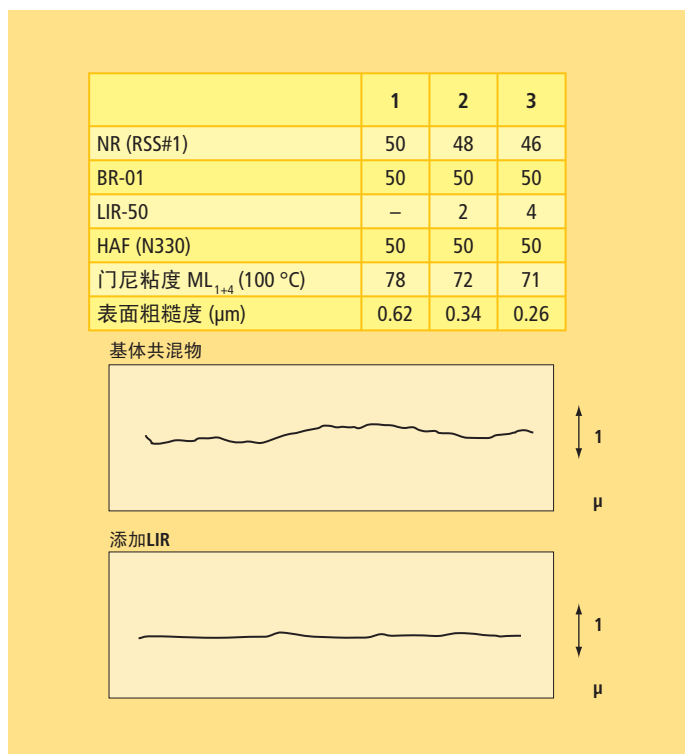


表5: LIR-50在混炼过程中的功效 (混炼时间和次数的减少)

	1	2	3
NR (RSS#1)	100	98	96
LIR-50	-	2	4
ISAF-HS (N285)	45	45	45
混炼的次数	4	2	2
混炼的时间 (分钟)	4	4	3
电力消耗 (KW)	5.2	5.2	5.2
步骤1	6.2	-	-
步骤2	6.3	-	-
步骤3	6.3	6.6	6.3
最后一步	6.3	6.6	6.3
门尼黏度 (ML ₁₊₄ , 100 °C)	76	75	75

混炼		
设备	BR型密炼机	
步骤	NR	NR/LIR-50
1、研磨	1分钟	1分钟
2、与2/3的CB混炼	1分钟	全部CB, 2或3分钟
3、与1/3的CB混炼	1分钟	
4、重新研磨	1分钟	

于10%的改善效果（表6）。

在挤出工序中，通过保持尺寸的精确度，富含LIR-50的配方实现了高挤出速率和良好的表现。

这对于生产具有足够且稳定粘性的轮胎以及其他橡胶制品而言，是非常有效的。所有的测试配方都给出了初始机械性能的保持率，用以作为该研究的基础。

均匀性的提高能够对轮胎许多方面的性能产生贡献。图6总结了LIR-50在轮胎应用方面的潜在功效。三角胶用高硬度混炼胶的加工性得到改善，这将有助于轮胎的构造。光滑甚至略有些光亮的表面可以改善胎侧的表现，而充分的粘性控制以及辊炼收缩的抑制则是胎体结构的关键。高速挤出性能和胎面成型性能的提高，也满足了现代轮胎制备的需要。

4 总结

可乐丽液体橡胶（KLR）能够在不影响机械性能的前提下，提高加工性能。如用于胎面胶，KLR可以降低E'，增加tanδ。它能够软化橡胶共混物并提高抓地性能。此外，由于KLR与基体橡

胶共交联而不会析出，因此它还有助于长久保持橡胶共混物的软化效果。KLR部分替代NR基体，能够提高混炼胶的

均匀性，这将改善混炼效果、表现性能和挤出性，并减少辊炼收缩和节能降耗。

	1	2	3	4	5	6
NR (RSS#1)	50	48	46	70	68	66
BR-01	50	50	50	-	-	-
SBR (1502)	-	-	-	30	30	30
LIR-50	0	2	4	0	2	4
HAF (N330)	50	50	50	50	50	50
辊炼收缩 (%)						
0分钟	32.6	27.1	27.1	22.4	21.0	19.9
5分钟	36.5	31.3	30.1	25.7	24.0	22.7
10分钟	37.3	32.6	30.3	25.9	24.3	22.7
30分钟	37.3	32.6	30.6	26.0	24.3	23.0
60分钟	37.3	32.6	30.7	26.0	24.5	23.0
180分钟	37.3	32.6	30.9	26.0	24.5	23.0
300分钟	37.3	32.6	30.9	26.2	24.6	23.2

表6: LIR-50的功效 (辊炼收缩的抑制)

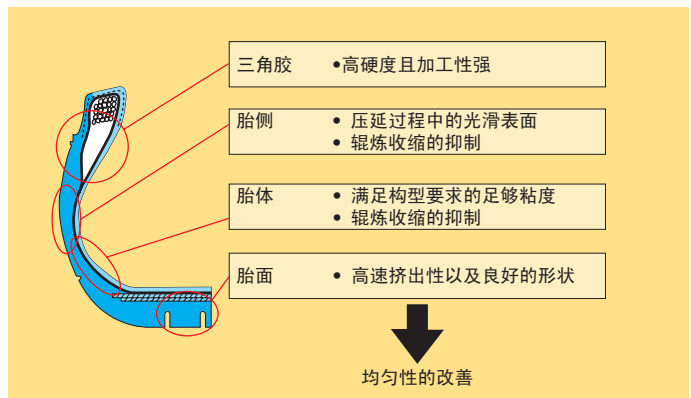


图6: KLR应用于轮胎部分的功效