

# 新产品 新技术

## 填充型橡胶的研究进展

林雅铃<sup>1</sup>, 张安强<sup>2</sup>, 王炼石<sup>2</sup>

(1. 华南农业大学资源与环境学院, 广东 广州 510642; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 填充型橡胶是一种橡胶与填料的预混合物, 因其特殊的构成与性能在橡胶加工领域有其独特的作用。文中综述了近年来填充型橡胶的制备、加工与应用的进展。

关键词: 填充型橡胶; 粉末橡胶; 炭黑

填充型橡胶是一种橡胶与填料的预混合物, 按制备方法可分为两大类: 一类是以胶乳和填料为原料制备得到的橡胶/填料预混合物; 另一类是采用机械混炼法(如密炼机混炼)得到的含填料的橡胶母炼胶。与后者采用传统的块状橡胶和粉状填料混炼相比, 前者将粉状填料制成淤浆, 并与胶乳混合形成橡胶/填料均匀分散体, 既可降低能耗, 又具有较好的填料分散水平, 是制备高性能橡胶/填料复合材料的重要方法, 也是目前国内外在此领域的研究新趋势, 其中, 填料填充型粉末橡胶的研究较为系统, 在这一领域占有重要地位。

### 1 填充型粉末橡胶研究概述

粉末橡胶的概念最早在 20 世纪 40 年代被提出来, 经历了 60 年代末期至 80 年代初期的研究热潮, 目前, 国外大部分通用橡胶的粉末橡胶已商品化。一般认为, 粉末橡胶泛指粒径小于 1.0 mm、具有良好流动性的橡胶粒子。粉末橡胶是一种新型的橡胶原料, 用于替代传统的块状橡胶, 采用专门设备以注射、挤出、模压等加工方法或采用现有的橡胶加工设备以传统的加工方法加工成硫化制品, 可以收到节能省时、减少设备投资、降低生产成本, 有利于提高生产过程的自动化控制水平、提高混炼质量、减轻劳动强度、减少环境污染等显著效果。粉末橡胶由于具有不粘连、流动性好、可以连续加工以及具有较大的比表面积等优点而广泛应用于替代传统块状橡胶制备硫化制品, 以及应用于高分子材料如塑料、沥青等的

共混改性。

与传统的块状橡胶相比, 粉末橡胶尤其是填充型粉末橡胶具有诸多优点, 例如用粉末橡胶生产硫化制品的工艺过程无块胶的切胶工序, 缩短了混炼时间, 降低了动力消耗, 填料在橡胶基体中分散更均匀; 当加工较难混炼的橡胶如氯丁橡胶时, 混炼胶具有更短的热历程和更少的热记忆, 因此可以缓和焦烧倾向; 工艺过程中, 粉末橡胶配料直接喂入挤出机或直接模压生产硫化制品, 可免除密炼机和开炼机作业; 由于填料预先混入橡胶中, 可消除填料粉尘的飞扬, 改善周围环境。粉末橡胶加工工艺流程优势从图 1 可以看出来。

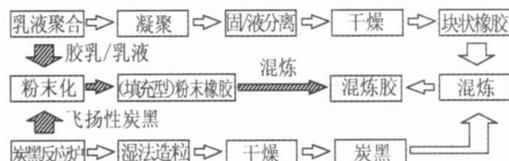


图 1 粉末橡胶和块状橡胶加工工艺流程对照

粉末橡胶的出现与应用对传统的橡胶加工工艺产生重要影响, 为橡胶工业建立一种全新的工艺流程带来可能, 可创造出更好的经济效益和社会效益。填充型粉末橡胶的研究成为近年来国内外粉末橡胶研究领域发展的新趋势。

目前, 制备粉末橡胶的方法主要有机械粉碎法、喷雾干燥法、凝聚共沉法等。前两种方法设备复杂, 能耗大, 生产成本低。而凝聚共沉法工艺设备相对简单, 工艺过程易于控制, 能耗低。用凝聚共沉法制备粉末橡胶的关键技术是包覆剂。包覆剂的作用是在粉末橡胶粒子的表面覆盖一层薄

膜,从而将橡胶粒子隔离,因此要求包覆剂必须有优良的成膜性与隔离作用。从20世纪60年代至今,包覆剂经历了无机粉体隔离剂(如水玻璃、硅石、白炭黑、炭黑、碳酸钙、滑石粉等)、淀粉黄原酸酯包覆剂、水溶性聚合物或聚电解质包覆剂(如聚乙烯醇、聚丙烯酸钠盐等)和高分子树脂包覆剂等的发展。其中,通过分子设计合成的高分子树脂在橡胶粒子表面有优良的成膜性,并与橡胶基体有一定的相容性,因此不仅对橡胶粒子有显著的包覆隔离效果,而且对产物性能的负面作用大大降低。

胶乳易于与粉体填料均匀混合,凝聚共沉后可获得填充型粉末橡胶。因此凝聚共沉法特别适用于制备填充型粉末橡胶。

炭黑是橡胶最重要的补强填充剂。然而,炭黑对橡胶加工厂的生产场地和周围环境有严重的污染,用凝聚共沉法制备的炭黑填充型粉末橡胶无接触性污染,在储运、加工过程中无黑色粉尘飞扬,因此是一种环保型橡胶原材料。

王炼石等人采用乙烯基单体为原料,通过自由基共聚方法合成M系列高分子树脂,并采用M系列高分子树脂以凝聚包覆法制备了高耐磨炭黑(HAF)填充型粉末SBR[P(SBR/HAF)]、高耐磨炭黑填充型粉末NR[P(NR/HAF)]、高耐磨炭黑填充型粉末NBR[P(NBR/HAF)]、超细碳酸钙填充型粉末SBR[P(SBR/U-CaCO<sub>3</sub>)]、超细碳酸钙填充型粉末NR[P(NR/U-CaCO<sub>3</sub>)]、超细碳酸钙填充型粉末NBR[P(NBR/U-CaCO<sub>3</sub>)]、高岭土填充型粉末SBR、高岭土填充型粉末NR等;张安强等采用包覆剂SN制备了高耐磨炭黑填充型硫调节型粉末氯丁橡胶[P(CR/HAF)];林雅铃等用稀土化合物(Ln)对炭黑进行包膜改性制备得到稀土改性炭黑(HAF-Ln),然后与天然胶乳共混,制备了稀土掺杂炭黑填充型粉末天然橡胶P(NR/HAF-Ln)。

## 2 填充型橡胶制备技术研究进展

清华大学王敬东等以超声分散的炭黑乳液填充天然胶乳,采用喷雾干燥法制备粉末橡胶,制备过程如下:按配方将水、炭黑、氧化锌、硬脂酸、硫磺、促进剂CZ和DM放入球磨机中进行球磨分散。将球磨后的炭黑悬浮液稀释后在搅拌下加入

天然胶乳中,使炭黑在天然胶乳中混合均匀,制备成炭黑/天然胶乳悬浮液。采用喷雾干燥机将炭黑/天然胶乳悬浮液通过雾化器分散为雾滴,雾滴经热干燥介质(空气)加热后除去水分,得到含炭黑的粉末天然橡胶。喷雾干燥法制备粉末橡胶具有快速、产物粒径较小等优点,但由于干燥过程仅能把绝大部分的水分和挥发性组分除去,而非挥发性组分如乳化剂、分散剂、可溶性盐等均未去除,对产物的综合物理性能有一定的影响,且其制备过程工艺复杂,设备投资大。他们还采用喷雾干燥法制备了添加碳纳米管的粉末丁苯橡胶以及碳纳米管改性天然橡胶,采用机械混炼法制备了碳纳米管/天然橡胶复合材料,并对上述复合材料的物理性能和硫化特性进行了研究。

北京化工大学张立群等发明了一种粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法。它基于大多数橡胶均有自己的乳液形式的优势,利用粘土的水悬浮液与橡胶胶乳进行共混,加入絮凝剂进行絮凝,脱去水分,从而获得粘土/橡胶纳米复合材料。该方法操作简单、成本低、适用面广、易于工业化,粘土在橡胶基体中能够以纳米级的形式均匀分散。

华南热带农业大学符新等发明了一种纳米碳酸钙/橡胶复合材料的制备方法:先将氧化钙制成氢氧化钙乳液,接着加入二氧化碳进行炭化,生成纳米碳酸钙悬浮液,然后将纳米碳酸钙悬浮液与胶乳混合,经共沉或共凝、脱水、干燥等工序即可制得纳米碳酸钙/橡胶复合材料。该方法工艺简单,成本低,由于纳米碳酸钙在橡胶基体中的分散程度高,所制得的复合材料的性能良好,并减少了纳米碳酸钙的飞扬损失,节能环保。

日本普利司通公司通过将分解酰胺键工序后的天然胶乳与预先把填充材料分散到水中的浆料溶液混合获得一种含填充剂(如炭黑、高岭土等)的天然橡胶。该材料具有较好的加工性与耐用性,不仅适用于轮胎胎面胶、胎侧胶,也适用于软管等其它橡胶制品。

美国卡博特公司采用连续液相混合法制备得到一种天然橡胶/炭黑复合材料(Cabot Elastomer Composite, 简称为CEC),其制备过程如图2和图3所示:将炭黑悬浮液与天然胶乳在湍流状态下以极短的时间混合,得到天然胶乳/炭黑淤浆

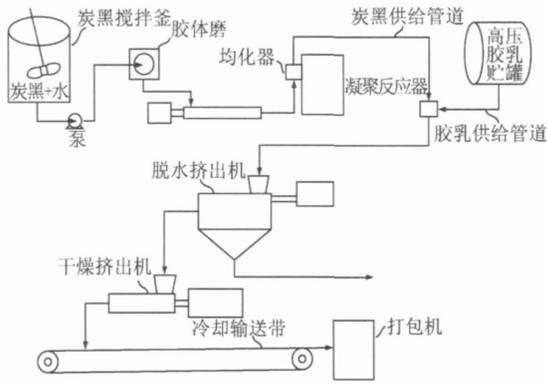


图2 CEC的生产流程

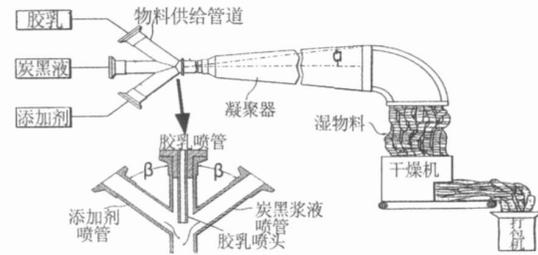


图3 CEC的凝聚流程

状混合物，继而采用机械挤压的方式脱水，干燥后得到天然橡胶/炭黑复合材料。

### 3 填充型橡胶的加工与应用研究进展

填充型橡胶具有无污染、填料分散良好、性能优异等优点，有广阔的应用前景。炭黑填充型橡胶的加工与应用研究是这一领域的热点。

H Palmgren 等认为，炭黑胶料在密炼机中的混炼过程大体可以分为5个阶段：破碎(subdivision)→混入(incorporation)→分散(dispersion)→简单混合(simple mixing)→粘度降低(viscosity reduction)，如图4(a)所示。张安强等通过分析炭黑填充型粉末丁苯橡胶[P(SBR/HAF)]和炭黑填充型硫调节型粉末氯丁橡胶[P(CR/HAF)]的密炼机混炼加工流变行为，提出了炭黑填充型粉末橡胶的密炼机“三阶段混炼模型”：由于炭黑填充型粉末橡胶中的炭黑与橡胶基体已经形成宏观上的均匀分散和微观上的良好物理结合，混炼过程中的“炭黑混入阶段”不明显，因而其密炼机混炼过程仅包含“破碎”、“分散”和“简单混合”三个阶段，如图4(b)所示，这一特殊密炼机混炼行为使混炼能耗降低、混炼时间缩短。

密炼机混炼填充型粉末橡胶无需分批投料，粉末橡胶与填料、其他配合剂可以先预混合均匀后再投入到密炼室中，简化了密炼程序。与传统的橡胶/填料干法混炼胶的四段混炼曲线[图5(a)]不同，P(NR/HAF)的混炼曲线仅由两段构成，见图5(b)。

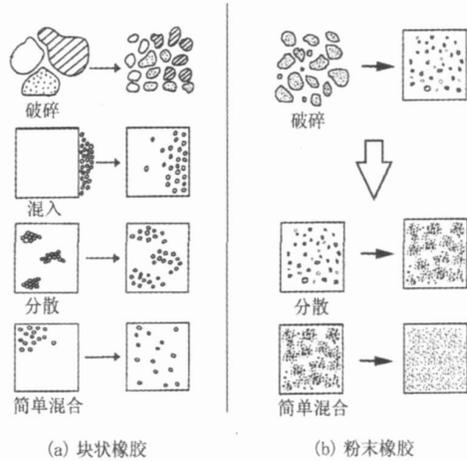
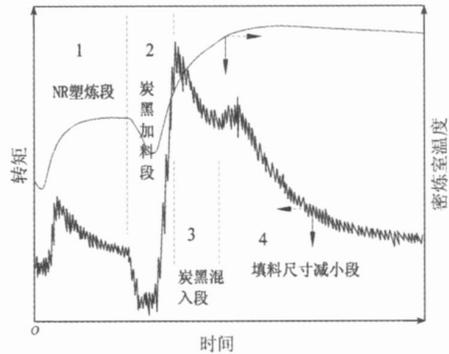
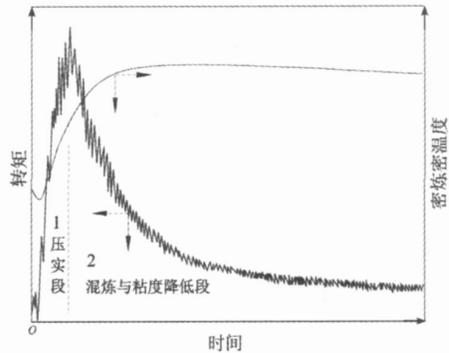


图4 炭黑填充型粉末橡胶与传统块状橡胶的密炼机混炼模型比较



(a)NR/HAF



(b)P(NR/HAF)

图5 NR/HAF和P(NR/HAF)的典型密炼机混炼曲线

第一段为压实段(compaction zone): P(NR/HAF)粒子中存在大量的孔隙,宏观粒子之间则呈松散堆积状态,因而其表观堆积密度较低,在P(NR/HAF)加入到密炼后,粉末橡胶粒子被迅速压实、破碎并粘结成大的团块,因而体系的表观粘度在加压上压砵后迅速升高。

第二段为混炼与粘度降低段(mixing & viscosity deduction zone): 由于P(NR/HAF)中炭黑与橡胶基体在混炼之前已经形成接近炭黑原生粒子尺寸级别的均匀分散,混炼时间的延长对炭黑在橡胶中的分散度无显著影响,所以该段的目的主要是在降低天然橡胶相对分子质量的同时,促进橡胶基体与炭黑的结合。混炼胶表观粘度的降低主要来自两个方面:天然橡胶相对分子质量的降低和混炼过程中胶料温度的急剧上升。

图6是同一挤出条件(机头温度 $120^{\circ}\text{C}$ ,料筒温度 $70^{\circ}\text{C}$ ,螺杆转速 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ )下,NR/HAF和P(NR/HAF)混炼胶采用冷喂料和热喂料时的挤出物的表面和截面照片。由图6可见,无论是冷喂料还是热喂料,NR/HAF混炼胶的挤出物刃边都较为粗糙、有明显的锯齿状波纹、口型膨胀较为明显,P(NR/HAF)混炼胶的挤出物的棱角清晰、刃边光滑,表明混炼胶具有良好的挤出

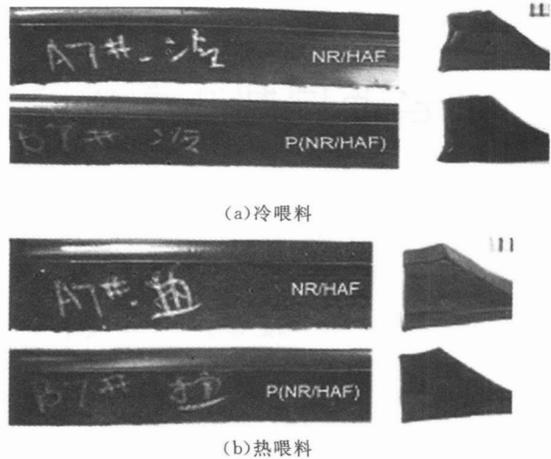


图6 NR/HAF和P(NR/HAF)混炼胶的挤出物表面性能。可见,与传统的NR/HAF混炼胶相比,P(NR/HAF)混炼胶具有较好的挤出加工性能,可满足复杂口型的挤出加工。

#### 4 结语

近年来,以胶乳为原料、采用胶乳/填料共混法制备高性能填充型橡胶逐渐受到重视,制备方法的多样化,加工性能的深入研究以及试验规模的逐步扩大都为填充型橡胶的工业化应用打下了越来越坚实的基础。

## 固铂公司推出迪恩牌专业卡客车轮胎

固铂轮胎橡胶公司成为第六届全国卡车大赛唯一指定轮胎供应商后,于5月18日在厦门站比赛之际隆重推出旗下源自美国的专业卡客车品牌轮胎——迪恩轮胎。迪恩轮胎的上市将丰富固铂旗下重载轮胎的品牌布局,其针对中高端卡客车用户,提供专业的中长途产品和服务解决方案。

全新上市的迪恩轮胎由美国固铂公司专业设计人员针对中国路况研发,由固铂公司在华合资企业库珀成山(山东)轮胎有限公司生产。此次在中国首发的3款迪恩轮胎产品特别针对中长途卡客车用户,分别为用于卡车导向轮和客车全轮位的A100轮胎、用于卡车全轮位的A220轮胎和应用于卡车驱动轮位的D240轮胎。

这3款迪恩轮胎在行驶里程、舒适性能、安全

性能、使用寿命等方面表现突出。迪恩轮胎特殊的胶料配方有效提高了轮胎的耐磨性能;坚固的胎肩结构赋予轮胎更长的行驶里程和更优异的耐久性能,使用更安全;胎圈与胎体增强设计确保轮胎能通过翻新来大大延长其使用寿命。

A100轮胎通过采用独特的胶料配方、结构和胎面花纹结构,有效降低了滚动阻力,具有出色的燃油经济性。A220和D240轮胎通过创新科技设计,极大地提高了牵引能力。其中A220轮胎采用块状和条状混合花纹或条状花纹辅以钢片结构,进一步提高了轮胎在行驶过程中的抓着力;D240轮胎定向块状花纹辅以多条钢片结构以及变化的花纹沟宽度,加上独特的V形胎面切槽,具有极强的湿地牵引能力。

活动现场还开辟了卡车体验区。经过惊险刺激的体验的经销商表示,迪恩轮胎的质量值得信任。

固铂