

橡胶湿法混炼技术研究进展

孙 泉,曹仁伟,韩冬礼,先 波,赵秀英*,张立群

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要:综述橡胶湿法混炼技术的研究进展。主要从填料表面改性、混炼设备改进、絮凝工艺等方面论述炭黑、白炭黑、粘土和碳纳米材料与天然橡胶和丁苯橡胶等的湿法混炼技术。橡胶湿法混炼技术克服了干法混炼技术存在的填料分散难、能耗和污染大的问题,促进了绿色橡胶产业的发展,但仍存在湿法混炼胶门尼粘度和硬度高、对多种橡胶与多种填料体系的应用较少以及对填料网络和橡胶网络的影响还不明晰等问题。

关键词:湿法混炼;炭黑;白炭黑;粘土;碳纳米材料;天然橡胶;丁苯橡胶;绿色;研究进展

中图分类号:TQ330.1⁺1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)12-0942-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0942



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶具有独一无二的高弹性,作为三大高分子材料之一,被广泛应用于国民经济和国防军工领域,是一种具有战略地位的材料。我国是世界上最大的橡胶消费国,橡胶需求量约占全球需求量的1/3。混炼作为橡胶材料制备过程中的首要和必不可少的步骤,对橡胶材料的性能起着决定性作用,是获得高质量混炼胶和橡胶制品的关键技术。

混炼的主要目的是使配合剂在橡胶中均匀分散,这一关键工序不仅直接影响橡胶材料的后序加工,也会影响最终橡胶制品的性能。目前广泛采用的橡胶混炼工艺是传统干法混炼,即利用炼胶机使橡胶通过机械拉伸和剪切作用产生流动、断裂、破碎,与配合剂充分接触,从而达到配合剂均匀分散的目的。干法混炼具有生产规模大、灵活性强、可操作性强的优点,但是存在混炼过程粉尘污染环境、耗能巨大、混炼效率较低、配合剂分散效果不够理想等问题。为解决干法混炼的这些问题,在科研人员的不断努力下,湿法混炼工艺逐渐走上舞台。

美国卡博特公司最先提出了橡胶湿法混炼的概念,即在液相中完成炭黑、白炭黑等填料在胶乳中的混合分散,再通过絮凝共沉得到填料/橡胶复

合材料。由于湿法混炼是在液相中完成填料与橡胶的混合和分散,这就使得它可以解决干法混炼的一些问题,一是可以减少粉尘污染,保护环境;二是减小了混炼时的能耗,有利于绿色发展;三是有利于填料更好的分散以提高橡胶制品性能,尤其是对于白炭黑、石墨烯、碳纳米管等较难分散的纳米填料,湿法混炼具有更为显著的优势^[1]。

多年来,众多橡胶领域的科研机构和企业专注于橡胶湿法混炼技术的研发,该技术已日臻成熟,并成功应用。中策橡胶集团有限公司通过液相分散技术制备出白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料并用于矿山轮胎胎面胶,成品轮胎性能大大提高^[2-5]。怡维怡橡胶研究院开发了白炭黑/合成橡胶连续液相混炼工艺,制备出达到欧盟标签法规A和B级且具有高耐磨性的绿色轮胎^[6]。本文系统总结了近年来NR、丁苯橡胶(SBR)等橡胶与代表性纳米填料湿法混炼的研究进展,希望能为同行提供借鉴。

1 炭黑与橡胶的湿法混炼技术

炭黑是一种无定形碳,能够大幅提高橡胶基体的综合性能,是最常用的橡胶补强填料。但炭黑有着较大的比表面积,易团聚,采用传统干法混炼时很难在橡胶基体中分散均匀,降低了其补强效率。所以,科研人员首先开始了炭黑与天然胶乳的湿法混炼工艺研究。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51790501)

作者简介:孙泉(1995—),男,山东滨州人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶湿法混炼的研究工作。

*通信联系人(zhaoxy@mail.buct.edu.cn)

美国卡博特公司率先研发了一种连续液相混炼工艺生产炭黑/NR母炼胶的专利技术。该技术通过高压喷射装置将炭黑水分散体与天然胶乳在极短时间内混合凝固,将凝固物脱水干燥后得到炭黑/NR母炼胶,该母炼胶可以连续制备,命名为卡博特弹性体复合材料(CEC),其生产工艺流程如图1所示。此方法制备母炼胶效率高,炭黑分散性出众,但对混炼设备要求较高^[7]。

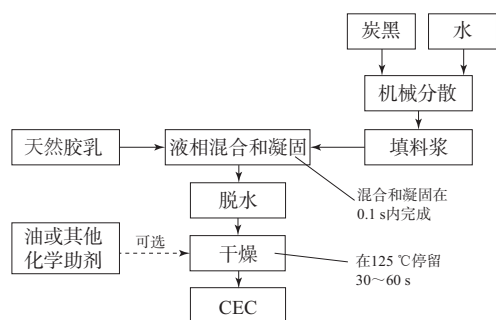


图1 CEC的生产工艺流程

佩兰·瓦达纳罗^[8]在2002年公开了关于NR湿法混炼的专利,他将硫黄、炭黑、白炭黑等配合剂在酸性条件下机械搅拌后加入到天然胶乳中混合均匀,然后在器皿中凝固得到母炼胶。

为了提高炭黑的分散性,研究人员在湿法混炼的基础上采取了对炭黑表面改性的方法。李悦等^[9]利用硫酸铵改性炭黑,采用胶乳共凝法将改性炭黑与天然胶乳复合制备了炭黑/NR复合材料,并与未改性炭黑/NR复合材料和传统干法炭黑/NR复合材料进行了比较。结果表明,硫酸铵可以提高炭黑与橡胶的有效接触面积,从而提高了炭黑的分散性。

针对炭黑湿法混炼中易残存乳化剂、改性剂等助剂,Y. Qiu等^[10]设计改进了一种新型湿法混炼方法,仅通过高速剪切制备不含乳化剂炭黑水分散体,再将其与丁苯胶乳共混后凝聚共沉,得到不含乳化剂的炭黑/SBR复合材料。试验结果表明,新方法制备的复合材料比加入乳化剂湿法混炼制备的复合材料具有更好的综合物理性能。

2 白炭黑与橡胶的湿法混炼技术

白炭黑是继炭黑后又一常用的橡胶补强填料,呈白色粉末或颗粒,主要成分是二氧化硅。白炭黑是一种理想的绿色轮胎填料。与以炭黑为填

料的轮胎相比,以白炭黑为填料的轮胎具有巨大优势,滚动阻力和生热低,抗湿滑性能明显提高。

但由于白炭黑表面有较多的硅羟基,极性大,与非极性橡胶大分子的相容性较差,混炼时易出现自聚现象而难以均匀分散,同时由于白炭黑多为粉末状,混炼时极易形成扬尘而污染环境。为此科研人员在液相对白炭黑进行改性并与橡胶混合,使白炭黑均匀分散在橡胶基体中,很好地解决了这些问题。湿法混炼不仅增大了白炭黑的用量,改善了橡胶胶料的性能,也降低了混炼过程中的能耗。

2.1 白炭黑与NR

2.1.1 白炭黑表面改性的影响

基于NR和白炭黑在轮胎中的应用,科研人员首先开始了白炭黑与NR的湿法混炼工艺研究。为改善白炭黑与NR的相容性,提高白炭黑在NR中的分散性,科研人员对白炭黑进行了表面改性研究。X. Wu等^[11]设计并合成了一种新型环氧封端的聚丁二烯(ETPB)用于改性白炭黑,并通过乳液共凝法制备了白炭黑/NR复合材料。试验结果表明,ETPB改性白炭黑不会释放出挥发性有机化合物,且改性后白炭黑表面硅羟基大幅减少,自聚能力减弱,分散性良好,复合材料具有优异的综合性能。

J. Zheng等^[12]制备了一种新型分散剂N,N'-双[3-(三乙氧基硅基)丙基]-丙基-1,3异丙醇胺,将白炭黑粒子隔离在分散剂两端,阻止了白炭黑粒子之间的团聚,并利用乳液共凝法制备了改性白炭黑/NR复合材料。结果表明,湿法混炼的白炭黑改性后分散性提高,复合材料综合性能提高。

何凡等^[13]利用乳化后的液体天然橡胶(LNR)对白炭黑进行增容改性后得到白炭黑水分散体,然后将其与天然胶乳混合絮凝,制得复合材料。结果表明,LNR具有良好的增容效果,白炭黑分散性改善,复合材料的综合力学性能得到提高。

2.1.2 湿法混炼设备的影响

为了进一步改善白炭黑在橡胶基体中的分散性,科研人员除了对白炭黑进行表面改性外,在湿法混炼设备方面也进行了研究。李利等^[14]采用球磨机对白炭黑进行研磨后制得白炭黑分散体,其与天然胶乳共凝得到白炭黑/NR复合材料,探究了

白炭黑粒径对复合材料性能的影响,结果如表1所示。可以看出,白炭黑粒径为9.4 μm 时,复合材料的综合性能最佳。

表1 不同白炭黑粒径复合材料的物理性能

项 目	白炭黑粒径/ μm			
	12.9	9.4	8.9	8.8
邵尔A型硬度/度	72	73	73	73
300%定伸应力/MPa	14.0	15.0	14.0	13.8
拉伸强度/MPa	29.0	30.1	29.9	29.4
拉伸伸长率/%	542	590	545	556
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	113	125	123	121
磨损率/%	8.19	7.71	7.89	7.97

玄书鹏等^[15]设计制备了一种带刮板高温开炼机辊筒,并利用喷射雾化枪将白炭黑/天然胶乳混合液喷射到高温辊筒上制得母炼胶,再经过后续加工得到白炭黑/NR复合材料。试验结果表明,高温雾化干燥湿法混炼可以有效减少粉尘污染,降低混炼能耗约30%,提高白炭黑的分散性能,大幅提升复合材料的综合性能。

2.1.3 絮凝方法的影响

在研究白炭黑改性对复合材料性能影响的同时,科研人员也对絮凝方法对复合材料性能的影响进行了研究。吕德军等^[16]对湿法混炼中白炭黑/天然胶乳的絮凝情况进行了探究,研究了不同絮凝剂对白炭黑/NR复合材料性能的影响。试验结果表明,金属离子会同时对橡胶分子链产生桥接作用和热氧作用,桥接作用可以提高交联密度,而热氧作用会降低交联密度,钙离子对橡胶分子链的桥接作用效果优于铝离子,因此钙离子对橡胶交联促进作用更好,采用氯化钙絮凝制备的复合材料Payne效应更弱(如图2所示, G' 为剪切储能模量),填料的分散性好,复合材料具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。

李利等^[17]采用质量分数为0.05的氯化钙溶液作为絮凝剂对白炭黑/天然胶乳混合液进行絮凝,探究了不同用量的氯化钙溶液对白炭黑/NR复合材料性能的影响。结果表明:复合材料的各项力学性能在一定程度上均随氯化钙用量的增大出现先升后降的趋势;钙离子适量时,对橡胶分子的桥接作用效果强于热氧作用,复合材料的交联密度更大,力学性能更好;氯化钙用量为0.03时,复合材料的综合性能最佳。

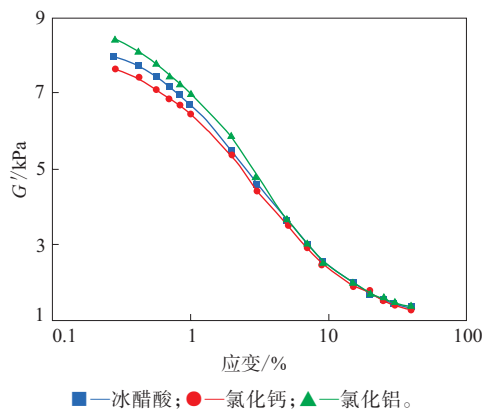


图2 不同絮凝方式下硫化胶的 G' -应变曲线

湿法混炼在大大提高填料分散能力的同时也给后序加工带来了难题,由于母炼胶中加入填料使其变硬,后序其他助剂的加入变得困难。王凯等^[18]针对这一问题提出了“聚酯滚珠增塑橡胶”的概念,设计制备了一种辐射交联聚酯粒子(radiation-crosslinked polyester particles, REP),将REP加入白炭黑/天然胶乳混合液中,将混合液絮凝得到母炼胶,探究了REP对湿法混炼母炼胶加工性能的影响。结果表明,在母炼胶后序加工中,REP可以起到内外润滑的作用,对内帮助橡胶分子链解缠结,对外降低母炼胶与加工设备之间的摩擦力,从而降低了母炼胶的门尼粘度,改善了母炼胶的后序加工性能,降低了加工能耗。

2.2 白炭黑与SBR

随着NR湿法混炼工艺的发展,科研人员也开始对合成橡胶湿法混炼工艺进行研究。SBR是常用的合成橡胶之一,也是早期工业化生产的合成橡胶之一,被广泛应用于汽车、机械、医疗等行业。SBR可以分为溶聚丁苯橡胶(SSBR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR),基于两者不同的特性,科研人员分别采用了溶液混炼和乳液混炼两种不同混炼工艺制备填料/SBR复合材料。不同于乳液混炼,溶液混炼是将橡胶溶解成胶液,然后使填料在胶液中分散,经过凝聚或脱挥、干燥而得到复合材料的方法。

针对白炭黑在SSBR中的分散,张奇峰^[19]研究了偶联剂和胶液浓度对白炭黑/NR复合材料性能的影响。结果表明,硅烷偶联剂Si747改性白炭黑效果优异,胶液质量分数为0.12时复合材料的力学性能最好。同时作者设计了一步湿法混炼工

艺,将改性白炭黑分散液直接加入到胶液中,然后脱除溶剂得到母炼胶。试验结果表明,采用一步湿法混炼工艺,白炭黑分散良好,复合材料的综合性能优于干法和两步湿法混炼工艺,且混炼能耗更低。

冯笑笑^[20]采用反应性湿法球磨的方法,将白炭黑与四氯化硅封端的SBR胶液在球磨机内高速混合,橡胶分子末端Si—Cl键与白炭黑表面发生键合反应,从而防止白炭黑自聚,改善了其分散性。结果表明,湿法球磨法制备的白炭黑/SBR复合材料可以有效防止白炭黑团聚,填料分散性提高。

由于本身具有胶乳形态,ESBR与白炭黑湿法混炼技术及工艺与NR与白炭黑湿法混炼基本相近。针对乳液混炼时胶乳的凝聚问题,王臣等^[21]对白炭黑/ESBR乳液混炼中的絮凝及破乳动力学进行了研究,分别采用氯化钙和氯化钠溶液对胶乳进行絮凝。试验结果表明,氯化钙溶液絮凝时呈现匀速、加速和减速破乳3个过程,而氯化钠溶液絮凝时则出现匀速、加速破乳2个过程。

3 粘土与橡胶的湿法混炼技术

粘土是一类层状硅酸盐复合材料,结构如图3所示^[22],由于特殊的片层结构其具有良好的阻碍裂纹扩展和增大定伸应力的作用,从而拥有优异的力学性能和气体阻隔性能,综合性能媲美白炭黑且价格低廉,因此粘土与橡胶的湿法混炼工艺被广泛研究。

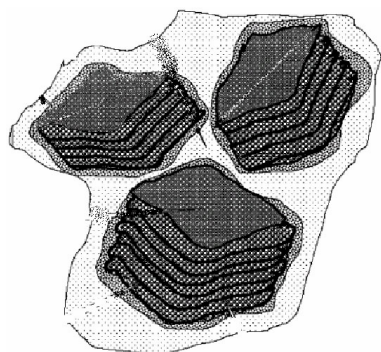


图3 粘土结构示意图

北京化工大学先进弹性体中心对粘土填充橡胶复合材料的制备与表征进行了深入研究,基于张立群教授提出的“粘土晶层悬浮液/橡胶乳液互穿纳米复合技术”,王益庆等^[23-25]利用乳液法制备

和表征了蒙脱土、累托石与NR、SBR、丁腈橡胶等的粘土/橡胶复合材料,并实现了工业化生产。

近年来科研人员仍继续对粘土/橡胶复合材料进行研究,宋国君等^[26]采用溶液插层法,将有机蒙脱土(OMMT)与顺丁橡胶(BR)溶液混合,制备了OMMT/BR纳米复合材料,并对复合材料的性能和微观结构进行了表征。结果表明,经过湿法混炼,BR大分子链插入到OMMT片层之中,OMMT在BR中的分散良好,复合材料性能优异。

丁川等^[27]采用溶液聚合混炼的方法,将OMMT、凹凸棒石和丁二烯加入到反应釜中,聚合和混炼同时进行,得到OMMT/凹凸棒石/BR复合材料。结果表明,该方法制备的复合材料中填料实现了纳米级分散,复合材料的各项力学性能较纯BR胶料大幅提升,热稳定性和耐老化性能均明显改善。

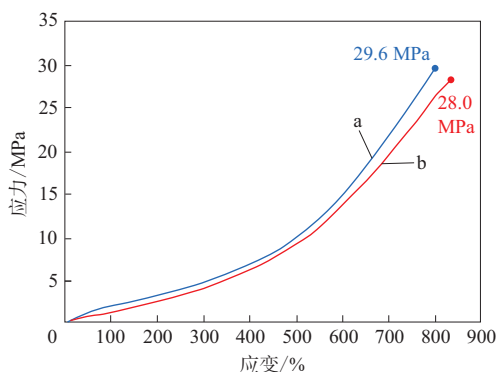
陈巧等^[28]利用稀土掺杂改性高岭土与天然胶乳通过乳液凝聚共沉法制备了高岭土/NR复合材料,并与传统干法制备的复合材料进行了对比分析。试验结果表明,湿法混炼制备的复合材料中稀土掺杂高岭土在NR基体中具有良好的分散性,二者构成的界面结合牢固。

孙莹等^[29]将凹凸棒土与白炭黑分散液共混得到的共混液与天然胶乳通过乳液共混和凝聚等步骤制得白炭黑/凹凸棒土/NR复合材料。结果表明,以等质量白炭黑与凹凸棒土作为填料得到的复合材料力学性能最好,定伸应力和拉伸强度较单独添加白炭黑的复合材料提高(如图4所示)。因此凹凸棒土可以取代部分白炭黑添加到天然胶乳中,在提高复合材料性能的同时降低了成本。

黄凯等^[30]研究了纳米粘土与SBR的湿法混炼,将纳米粘土分散液与丁苯胶乳均匀混合后絮凝,将经过后序加工制备的复合材料应用到全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中。试验结果表明,湿法混炼使粘土在SBR中分散良好,该复合材料应用于工程机械轮胎上可以降低轮胎生热和滚动阻力,提高耐撕裂性能和耐磨性能,延长使用寿命。

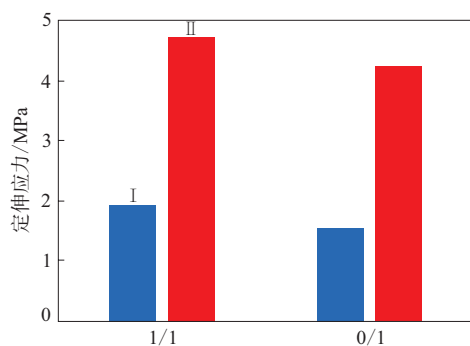
4 碳纳米材料与橡胶的湿法混炼技术

碳纳米材料包括石墨烯、碳纳米管等,是一



白炭黑/凹凸棒土用量比: a—1/1; b—1/0。

(a) 应力-应变关系

白炭黑/凹凸棒土用量比
I—100%定伸应力; II—300%定伸应力。

(b) 定伸应力

图4 白炭黑/凹凸棒土/NR复合材料力学性能

种纳米尺度的碳材料,结构如图5所示^[31],碳纳米材料具有优异的力学性能,在材料领域被广泛应用。同时碳纳米材料也是一种理想的橡胶补强填料,但由于其比表面积巨大,在混炼时易受范德华力而自聚,因此采用传统干法混炼往往达不到理想的分散效果,湿法混炼则可以完美地解决这一问题。

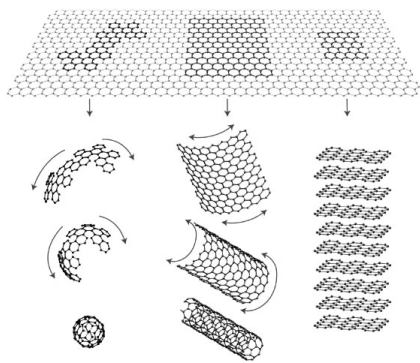


图5 碳纳米材料结构示意图

对于石墨烯/NR复合材料,湿法混炼不仅有利于提高填料的分散性,还有利于保护填料网络的稳定性。张涛等^[32]采用乳液共凝制备氧化石墨烯(GO)/NR复合材料并进行了相关研究。结果表明,湿法混炼提高了GO的分散能力,在一定范围内复合材料的力学性能随GO用量的增大而提高。A. Aziz等^[33]采用溶液凝聚的方法将经过超声处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)分散液加入到天然胶乳中,把混合胶乳浇铸在玻璃板上,在60℃下干燥,得到MWCNTs/NR纳米复合膜。结果表明,这种新型的混炼工艺抑制了MWCNT的强自聚集,MWCNT以单个纳米管均匀地分布在整个NR基体中。J. R. Potts等^[34]采用胶乳共凝法制备了还原氧化石墨烯/NR复合材料,并与传统干法开炼混炼法制备的复合材料进行了对比。结果表明,胶乳共凝法制备的复合材料胶乳颗粒间形成了由石墨烯片层网络组成的网状结构,而干法开炼混炼工艺打破了这一结构。

为提高GO和白炭黑在天然胶乳中的分散性,汪传生等^[35]利用气泡破裂对填料聚集体的破碎作用,探究干冰对GO/白炭黑/NR复合材料性能的影响。试验结果表明,随着干冰用量的增大,复合材料的各项物理性能均呈现先升后降的趋势,干冰用量为20份时,复合材料的综合性能最佳。

边慧光等^[36]利用高压碰撞产生的分散作用和水分子去除作用,采用高压喷雾装置将GO、白炭黑和天然胶乳混合液瞬间喷出、凝固成型,并研究了喷射压力对填料分散性以及GO/白炭黑/NR复合材料性能的影响。结果表明,过大或过小的喷射压力均会影响胶乳的凝固效果,不利于填料的分散,当喷射压力为0.8 MPa时,填料分散最好,复合材料的综合性能最优。

科研人员还利于湿法混炼制备了石墨烯/橡胶/塑料复合材料。N. Yan等^[37]采用超声辅助胶乳共混法对NR、高密度聚乙烯(HDPE)和GO进行增容。结果表明,新工艺成功地剥离了GO片层,对不相容的NR和HDPE具有良好的增容效果,提高了NR/HDPE热塑性硫化胶的力学性能。

此外,纳米碳酸钙、沸石等其他填料与橡胶的复合材料也常采用湿法混炼工艺制备。

5 结语

经过多年的不懈努力,湿法混炼技术取得了很大进步,针对不同的填料/橡胶体系开发了不同的湿法混炼方法,优化了湿法混炼胶的凝聚工艺,并逐步实现了湿法混炼胶的工业化生产。湿法混炼技术克服了干法混炼技术存在的填料分散难、能耗和污染大的问题,促进了绿色橡胶产业的发展,但仍存在一些问题需要解决,如湿法混炼胶的门尼粘度和硬度高,增大了后序加工难度;对多种橡胶与多种填料体系研究较少以及湿法混炼对填料网络和橡胶网络的影响还不明晰等。湿法混炼技术的研究需要继续深入,以实现橡胶材料加工的低能耗和可持续发展。

参考文献:

- [1] 王洪振,沈梅,王胜强,等.天然橡胶湿法混炼的研究进展[J].橡胶工业,2016,63(12):759-763.
- [2] 楼齐森,徐新建,洪佳,等.含液相分散白炭黑胶乳混合物的基部胶料及其制备方法和应用[P].中国:CN 102766283A,2012-11-07.
- [3] 楼齐森,徐新建,洪佳,等.含液相分散白炭黑胶乳混合物的垫胶料及其制备方法和应用[P].中国:CN 102766282A,2012-11-07.
- [4] 楼齐森,徐新建,洪佳,等.含液相分散白炭黑胶乳混合物的胎面胶料及其制备方法和应用[P].中国:CN 102775650A,2012-11-14.
- [5] 楼齐森,徐新建,洪佳,等.含液相分散白炭黑胶乳混合物的矿山胎面胶料及其制备方法和应用[P].中国:CN 102807689A,2012-12-05.
- [6] 钱伯章.轮胎用合成橡胶连续液相混炼新技术[J].现代橡胶技术,2017,43(6):12.
- [7] 王梦蛟,王婷,王应龙,等.连续液相混炼工艺生产的NR炭黑母炼胶[J].轮胎工业,2004,24(3):135-143.
- [8] 佩兰·瓦达纳罗.湿天然橡胶复合物及其制备方法[P].中国:CN 1421482,2003-06-04.
- [9] 李悦,刘锦旗,刘明.胶乳混合法制备炭黑/天然橡胶胶乳纳米复合材料[J].常州大学学报(自然科学版),2018,30(1):50-54,69.
- [10] Qiu Y, Zhang A, Wang L. Carbon Black-filled Styrene Butadiene Rubber Masterbatch Based on Simple Mixing of Latex and Carbon Black Suspension: Preparation and Mechanical Properties[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2015, 54(12): 1541-1553.
- [11] Wu X, Zheng J, Han B, et al. Designing Novel Epoxy-terminated Polybutadiene to Construct Chemical Interface between Nanosilica and Rubbers with Green Nature[J]. Composites, Part B: Engineering, 2019: 178. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107451.
- [12] Zheng J, Han D, Zhao S, et al. Constructing a Multiple Covalent Interface and Isolating a Dispersed Structure in Silica/Rubber Nanocomposites with Excellent Dynamic Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(23): 19922-19931.
- [13] 何凡,吴雨阳,袁天元,等.液体天然橡胶对湿法混炼制备NR/白炭黑复合材料的增容机理研究[J].功能材料,2017,48(4):4149-4153,4158.
- [14] 李利,肖培光,吴浩,等.白炭黑粒径对湿法混炼天然胶乳/白炭黑胶料性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(5):543-547.
- [15] 玄书鹏,边慧光,宋凤鹏,等.干湿法混炼能耗和胶料性能对比研究[J].橡胶工业,2019,66(2):134-137.
- [16] 吕德军,王晶晶,宋维浩,等.基于不同絮凝方法的白炭黑/天然胶乳制备母炼胶的性能研究[J].弹性体,2020,30(1):52-55.
- [17] 李利,王晶晶,宋维浩,等. CaCl_2 对天然橡胶/白炭黑湿法混炼胶性能的影响[J].弹性体,2020,30(1):47-51.
- [18] 王凯,王庆国,王童瑶,等.辐射交联聚酯粒子制备绿色轮胎用湿法混炼共沉胶的研究[J].中国科学:技术科学,2020,50(3):312-322.
- [19] 张奇峰.液相混炼溶聚丁苯/白炭黑母胶小试技术研究[D].北京:北京化工大学,2017.
- [20] 冯笑笑.四氯化硅封端——湿法球磨共混制备溶聚丁苯/白炭黑胶乳及其性能研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [21] 王臣,孔米秋,徐文卿,等.ESBR/ SiO_2 胶乳的破乳动力学及其复合材料性能[J].高分子材料科学与工程,2020,36(3):36-44,51.
- [22] 孟令图.多相介质的多场耦合理论及数值模拟[D].北京:北京工业大学,2010.
- [23] 王益庆.层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料制备机理及工业化技术研究[D].北京:北京化工大学,2005.
- [24] 张惠峰.层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[D].北京:北京化工大学,2004.
- [25] 何少剑.层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料的性能研究及其工业化应用[D].北京:北京化工大学,2010.
- [26] 宋国君,谷正,李培耀,等.溶液插层法制备顺丁橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J].化工新型材料,2007(2):37-39.
- [27] 丁川,管羽,谷正,等.溶液聚合法制备顺丁橡胶/有机蒙脱土/凹凸棒土纳米复合材料的结构与性能[J].当代化工研究,2020(5):122-125.
- [28] 陈巧,王芳,曹秀华,等.凝聚共沉法稀土掺杂高岭土/天然橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2012,59(6):325-330.
- [29] 孙莹,程志敏,侍槟,等.沉淀二氧化硅与凹凸棒土共混增强天然橡胶力学性能[J].中国橡胶,2020,36(4):33-36.
- [30] 黄凯,陈家辉,黄黔,等.纳米粘土湿法混炼丁苯橡胶在全钢工程机械子午线轮胎胎面中的应用[J].轮胎工业,2018,38(3):155-158.
- [31] 吕威鹏.若干多功能环境响应型微纳米材料的合成、改性与应用探索[D].天津:天津大学,2012.
- [32] 张涛,闫香洁,王林艳,等.氧化石墨烯/天然橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J].化工新型材料,2017,45(12):49-52.
- [33] Aziz A, Abang Ismawi Hassim D H, Suriani A, et al. Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes/Natural Rubber Nanocomposite by Wet Mixing Method[J]. Nano Hybrids,

- 2012(1):81-97.
- [34] Potts J R, Shankar O, Du L, et al. Processing-Morphology-Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(15):6045-6055.
- [35] 汪传生, 张鲁琦, 常天浩, 等. 干冰在氧化石墨烯/白炭黑/天然橡胶复合材料湿法混炼中的应用研究[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(11): 853-857.
- [36] 边慧光, 常天浩, 牛广智, 等. 雾化喷射压力对氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(11): 2692-2698.
- [37] Yan N, Xia H, Wu J, et al. Compatibilization of Natural Rubber/High Density Polyethylene Thermoplastic Vulcanizate with Graphene Oxide through Ultrasonically Assisted Latex Mixing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 127(2):933-941.
- 收稿日期: 2020-07-30

Study Progress of Rubber Wet Mixing Technology

SUN Quan, CAO Renwei, HAN Dongli, XIAN Bo, ZHAO Xiuying, ZHANG Liquan

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

Abstract: The study progress of rubber wet mixing technology was reviewed. The wet mixing technology of carbon black, silica, clay and carbon nanomaterials with natural rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR) etc was discussed from the aspects of surface modification of fillers, improvement of mixing equipment and flocculation process. Rubber wet mixing technology overcame the problems of difficult filler dispersion, energy consumption and pollution in dry mixing technology, and promoted the development of the green rubber industry. However, there were still problems such as high Mooney viscosity and hardness of wet mixed compound, less application to various rubber and various filler systems and unclear influence on the filler network and rubber network.

Key words: wet mixing; carbon black; silica; clay; carbon nanomaterial; NR; SBR; green; study progress

一种陶瓷化耐火硅橡胶复合材料的制备方法 由上海腾瑞纳化工科技有限公司申请的专利(公布号 CN 110862687A, 公布日期 2020-03-06)“一种陶瓷化耐火硅橡胶复合材料的制备方法”, 涉及的硅橡胶复合材料配方为: 硅橡胶 80~120, 瓷化粉 50~300, 白炭黑 5~50, 偶联剂 0.1~5, 阻燃剂 5~100, 助溶剂 1~50, 催化剂 1~30, 硅油 1~10, 铂络合物 0.1~1, 硫化剂 1~4。该硅橡胶复合材料加工简便, 原料易得, 成本低, 可应用于高、中、低压耐火电线电缆, 柔性防火电缆, 防火电力和控制缆。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种高温硅橡胶乳液及其制备方法和应用 由中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司申请的专利(公布号 CN 110862555A, 公布日期 2020-03-06)“一种高温硅橡胶乳液及其制备方法和应用”, 涉及的高温硅橡胶乳液配方为: 硅橡

胶 50~100, 油性乳化剂 5~10, 水性乳化剂 3.5~10, pH值调节剂 5~10, 机械稳定剂 0.5~1, 软水 450~990。该高温硅橡胶乳液的粘度较低, 拓展了涂覆薄制品范围, 并有效改善了涂覆工艺的可靠性和效率, 提高了涂覆织物厚度的均匀性和质量稳定性。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶板增粘层及其生产工艺 由焦作市德邦科技有限公司申请的专利(公布号 CN 111574761A, 公布日期 2020-08-25)“一种橡胶板增粘层及其生产工艺”, 涉及的橡胶板增粘层配方为: 氯丁橡胶 85, 顺丁橡胶 15, 陶土 15, 滑石粉 10, 白炭黑 5, 偶联剂 2~3, 硬脂酸 0.5~1, 氧化镁 3~5, 促进剂DM 1~2。该橡胶板增粘层具有初始和最终粘合力大(剥离强度高)、粘结牢固(不易开胶)、施工时不打毛(可减轻劳动强度)的优点。

(本刊编辑部 赵 敏)