

# 均匀剂在橡胶加工过程中的应用效果

隋刚, 赵素合

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 研究了3种国外均匀剂产品40MS、60NS和M40在NR/BR及NR/BR/SBR共混体系中的应用效果。试验结果表明, 均匀剂可改善胶料的加工流动性, 降低胶料的门尼粘度和混炼功耗, 提高混炼胶的相态均匀性, 缩短炭黑的混入时间, 对硫化胶的物理性能影响不大。相对而言, 均匀剂M40对NR/BR和NR/BR/SBR共混体系的综合性能影响效果最好, 当用量为3份时可达到加工性能和使用性能的最佳平衡。

**关键词:** 均匀剂; 橡胶; 混合; 加工性能

**中图分类号:** TQ330.38; TQ332; TQ333      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1000-890X(2001)09-0528-06

橡胶共混是进行橡胶改性的重要途径, 但对于大多数橡胶来说, 由于聚合物的结构、极性、相对分子质量及其分布、结晶性等不尽相同, 混合后难以获得良好的物理性能。因此, 提高橡胶并用体系混合效果已成为橡胶研究中的一个重要课题。作为一种重要的橡胶加工助剂, 均匀剂可在不影响胶料硫化性能和硫化胶物理性能的前提下, 促进不同相对分子质量、不同极性、不同粘度的胶相间快速均匀地混合, 稳定相态结构, 并可显著提高共混胶料的加工性能<sup>[1,2]</sup>。

在一些橡胶工业发达的国家, 均匀剂在橡胶制品生产过程中的应用已经相当普遍。由于我国橡胶加工助剂的开发及应用都比较落后, 生产出的加工助剂品种少, 难以满足广大橡胶生产厂家的要求。到目前为止, 还未见到国内的均匀剂工业化产品。

本工作根据实际条件, 选取了国内各轮胎生产厂家使用较广泛、功能先进但结构性质不同的均匀剂STRUKTOL 40MS、60NS和MEDIAPLAST 40(M40), 对它们在二元共混体系NR/BR和三元共混体系NR/BR/SBR中的应用效果进行了研究。

**作者简介:** 隋刚(1973-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 现在北京航空航天大学攻读博士学位, 主要从事高分子材料、聚合物基复合材料等方面的研究。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, RSS20<sup>#</sup>烟胶片, 马来西亚产; BR(牌号BR9000), 北京燕山石油化工有限公司合成橡胶厂产品; SBR(牌号SBR1500), 吉林化学工业公司产品; 炭黑N234, 天津炭黑厂产品; 均匀剂40MS和60NS, 德国S.S.公司产品; 均匀剂M40, 德国KETTLITZ公司产品; 其它原材料均为市售品。

### 1.2 试验配方

以橡胶100份计, 二元共混体系NR/BR共混比为55/45, 三元共混体系NR/BR/SBR共混比为50/40/10; 炭黑填充量为55份; 均匀剂用量为3份; 其它配合剂适量。

### 1.3 混炼工艺

胶料的混炼在Φ160 mm开炼机上进行。

#### 1.3.1 NR/BR共混体系

##### (1) 胶相共混工艺

NR → 薄通 → 加入均匀剂 → 加入BR → 共混 → 下片。

工艺条件: 辊温为40~60℃, 辊距为0.5~1.0 mm, 共混3 min, 停放24 h待用。

##### (2) 混炼工艺

NR/BR混炼胶 → 加入配合剂 → 混炼 → 下片。

工艺条件: 辊温为40~70℃, 辊距由1.0

mm 逐渐放宽到 2.5 mm。

加料顺序: 生胶→硬脂酸→氧化锌→防老剂→促进剂→炭黑→操作油→硫黄。

1.3.2 NR/BR/SBR 共混体系

(1)胶相共混工艺

NR→薄通→加入均匀剂→加入 SBR→共混→加入 BR→共混→下片。

工艺条件: 辊温为 40~60℃, 辊距为 0.5~1.0 mm, 共混 5 min, 停放 24 h 待用。

(2)混炼工艺

NR/BR/SBR 共混体系的混炼工艺与 NR/BR 共混体系相同。

1.4 性能测试

1.4.1 混炼胶加工性能测试

混炼胶的门尼粘度采用美国孟山都公司 MV2000 型加工性能试验机测试。测试条件为: 100℃预热 1 min, 转子转动 4 min, 松弛 60 s。

混炼胶的硫化特性用美国孟山都公司 MDR2000 型加工性能测试仪测定, 硫化温度为 145℃。

混炼胶的能耗采用 PLV-151 型转矩流变仪测试。测试条件为: 温度 100℃, 转子转速 20 r·min<sup>-1</sup>。

1.4.2 硫化胶常规性能测试

硫化胶力学性能的测试按相应的国家标准进行。

硫化胶的压缩疲劳温升采用上海橡胶机械厂 YS-25 型压缩疲劳试验机测试。测试条件为: 预热时间 20 min; 试验时间 20 min; 压缩频率 1 800 min<sup>-1</sup>; 冲程 6 mm; 试样承受的负荷 1.01 MPa。

1.4.3 共混胶相态结构的测试<sup>[3]</sup>

将共混胶进行常温切片, 用 4% 的高锰酸钾酸性溶液单面染色后, 采用光学显微镜法观察共混胶的相态结构, 切片厚度约为 0.1 mm。

2 结果与讨论

2.1 均匀剂对胶料加工性能的影响

2.1.1 门尼粘度

选择二元共混体系 NR/BR 为研究对象,

考察均匀剂 40MS, 60NS 和 M40 对 NR/BR 纯共混胶和炭黑混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]的影响, 试验结果见图 1。由图 1 可见, 均匀剂可降低 NR/BR 纯共混胶和炭黑混炼胶的门尼粘度, 提高共混胶的加工流动性。其中均匀剂 40MS 的降粘效果稍优于均匀剂 60NS 和 M40, 这与均匀剂 40MS 中含有较多的软化剂成分有关。

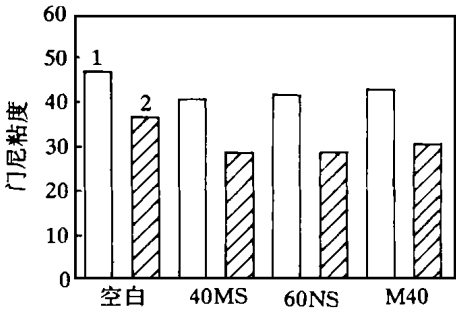


图 1 均匀剂对 NR/BR 胶料门尼粘度的影响  
1—纯共混胶; 2—炭黑混炼胶

2.1.2 硫化特性

文献<sup>[4]</sup>曾报道均匀剂对胶料的硫化起到一定的延迟作用。本试验测试了均匀剂 40MS, 60NS 和 M40 对 NR/BR 胶料硫化特性的影响, 结果见表 1。

表 1 均匀剂对 NR/BR 胶料硫化特性的影响(145℃)

| 项 目                        | 空白   | 40MS | 60NS | M40  |
|----------------------------|------|------|------|------|
| $t_{10}/\text{min}$        | 9.0  | 10.0 | 11.5 | 9.5  |
| $t_{90}/\text{min}$        | 16.0 | 17.5 | 21.5 | 16.5 |
| $\Delta t_{80}/\text{min}$ | 7.0  | 7.5  | 10.0 | 7.0  |

由表 1 可以看出, 加入均匀剂 40MS 或 M40 可延长混炼胶的焦烧时间和正硫化时间, 但影响不大。均匀剂 60NS 延迟硫化的作用明显, 胶料的正硫化时间显著延长, 在实际中应用可能会影响生产效率, 需相应地对胶料的硫化体系进行一些调整。

2.1.3 混炼功耗

为了测试几种均匀剂对胶料混炼过程中能耗的影响, 对 NR/BR 共混体系进行了布拉本德转矩流变仪试验, 其混炼转矩与混炼时间的关系见图 2。

由图 2 可以看出, 在纯胶共混阶段, 空白胶

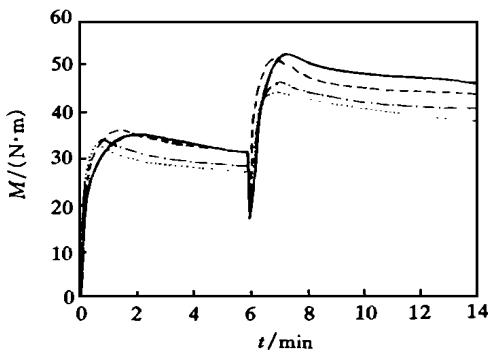


图 2 NR/BR 共混胶混炼转矩与混炼时间的关系  
——空白; --- M40; - · - 60NS; .....40MS。  
0~6 min 为生胶和均匀剂共混阶段; 6~14 min 为  
炭黑混炼阶段

料在混炼近 2 min 时达到转矩最大值,而加入均匀剂 40MS 和 60NS 的胶料在共混 1 min 左右就出现了转矩最大峰值,这说明均匀剂可以加快胶料间的混合速度。在纯胶共混后期,含均匀剂的胶料达到平衡转矩的时间较空白胶料有所提前,加入均匀剂 40MS 和 60NS 的胶料平衡转矩低于空白胶料,这又说明在相同的共混时间内,使用这两种均匀剂可提高胶料混合的均匀程度,并节省能耗。产生这些现象的原因可能是在胶料共混过程中,均匀剂吸附在破碎的橡胶粒子表面,并且可渗透进入橡胶大分子内部,提高了分子链的活动能力,改善了胶相间的相容性,从而加快了胶料的混合速度。因为均匀剂中低相对分子质量树脂具有增塑性,因此会造成混炼转矩的降低。加入均匀剂 M40 的胶料达到最大转矩的时间较长,最大转矩和平衡转矩值都与空白胶料基本相当,这主要是由于均匀剂 M40 中含有较多的无机填料成分,胶料达到最大转矩的时间包含无机填料的混入时间,而且由于无机填料的混入也相应地增大了胶料的混炼转矩,有利于胶相间的充分混合。

在炭黑混炼阶段,各种均匀剂的加入都会使胶料达到最大转矩的时间有不同程度地提前,并可降低最终平衡转矩,这说明几种均匀剂可以增加橡胶对炭黑的润湿功效,从而缩短了炭黑的混入时间,有利于炭黑的快速分散,同时也降低了炭黑混炼过程的能耗。

通过比较几种胶料的混炼功率曲线,可以看出使用这几种均匀剂后胶料在整个混炼阶段的能耗明显降低。

2.2 均匀剂对硫化胶物理性能的影响

均匀剂作为一种加工助剂,对胶料加工性能的改善是以保证其使用性能为前提的。加入均匀剂后 NR/BR 硫化胶的物理性能见表 2。

表 2 均匀剂对 NR/BR 硫化胶物理性能的影响

| 项 目                        | 空白    | 40MS  | 60NS  | M40   |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 邵尔 A 型硬度/度                 | 66    | 65    | 65    | 66    |
| 300%定伸应力/MPa               | 9.9   | 7.7   | 7.5   | 9.2   |
| 拉伸强度/MPa                   | 20.5  | 20.2  | 20.6  | 21.2  |
| 扯断伸长率/%                    | 497   | 555   | 586   | 538   |
| 扯断永久变形/%                   | 7     | 12    | 15    | 8     |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 47    | 61    | 76    | 59    |
| 回弹值/%                      | 30    | 28    | 28    | 29    |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     | 0.240 | 0.269 | 0.224 | 0.239 |
| 动态压缩永久<br>变形*/%            | 4.6   | 5.1   | 6.1   | 4.8   |
| 固特里奇温升*/℃                  | 21    | 27    | 27    | 22    |

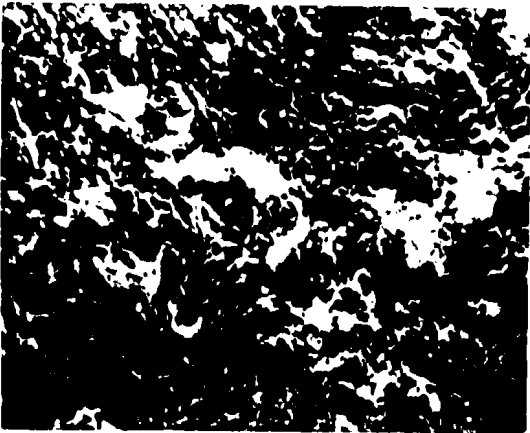
注: \*压缩率为 33%,试验条件为 50℃×20 min。硫化条件为 145℃×20 min。

由表 2 可以看出,各种均匀剂对 NR/BR 硫化胶的拉伸强度影响不大,但可使硫化胶的 300%定伸应力下降,尤其是均匀剂 40MS 和 60NS,这与它们含有较多的低分子软化剂组分有关。与空白试样相比,加入均匀剂后 NR/BR 硫化胶的硬度和回弹值略有下降,而撕裂强度和扯断伸长率都有所提高。另外,均匀剂可使硫化胶的扯断永久变形增大,对硫化胶的磨耗影响不大,其中均匀剂 M40 和 60NS 可使磨耗量略有降低。加入均匀剂还可使胶料的动态压缩永久变形和压缩疲劳温升有所增大,其中均匀剂 60NS 的影响比较突出。相比较而言,均匀剂 M40 对 NR/BR 硫化胶的物理性能总体影响较小。

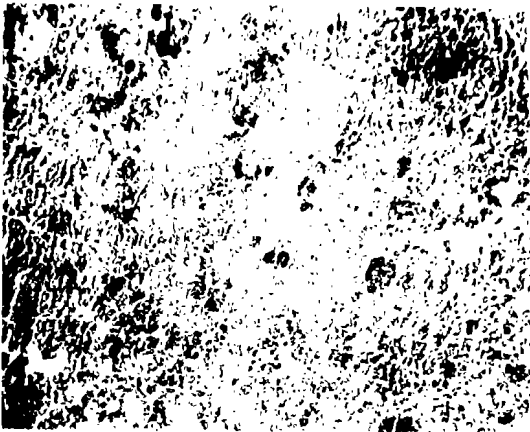
2.3 均匀剂对共混体系相态结构的影响

通过对 NR/BR 的纯胶共混物进行切片染色后,得到了共混体系微观相态结构的照片,见图 3。

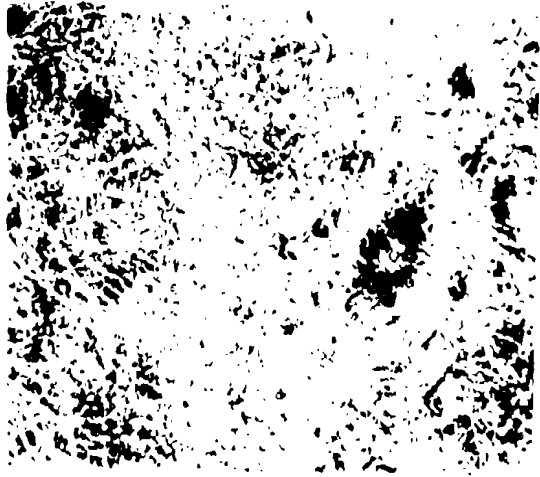
从图 3 可以看出,在同样混炼条件下,加入均匀剂 40MS, 60NS 和 M40 都可使 NR/BR 共



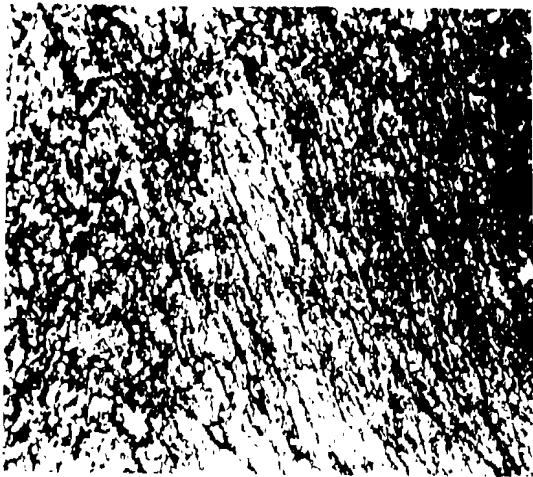
(a)空白



(b)均匀剂 40MS



(c)均匀剂 60NS



(d)均匀剂 M40

图 3 加入 3 份均匀剂对 NR/BR 共混体系相态结构的影响(放大 100 倍)

混体系的相态得到一定程度的改善,使分散相尺寸变小,且胶相分布均匀。均匀剂 M40 的改善效果好于均匀剂 40MS 和 60NS。

2.4 均匀剂 M40 用量对胶料性能的影响

2.4.1 门尼粘度

不同用量的均匀剂 M40 对 NR 胶料和 NR/BR/SBR 炭黑混炼胶门尼粘度的影响见图 4。由图 4 可见,随着均匀剂 M40 用量的增大,胶料的门尼粘度不断下降,但当均匀剂 M40 用量在 5 份以上时,其降粘作用趋于缓慢。

2.4.2 硫化特性

不同用量的均匀剂 M40 对 NR/BR/SBR 胶料硫化特性的影响见表 3。由表 3 可见,随着均匀剂 M40 用量的增大,对 NR/BR/SBR 共混体系硫化的迟延作用有增大趋势,但增大的幅度不是很大,对胶料的加工工艺性能影响较

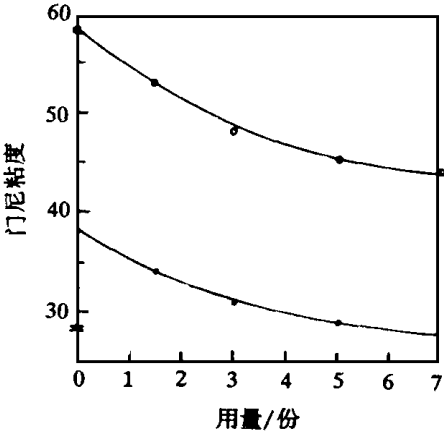


图 4 均匀剂 M40 用量对胶料门尼粘度的影响

○—NR 胶料;●—NR/BR/SBR 炭黑混炼胶

小。

2.4.3 物理性能

不同用量的均匀剂 M40 对 NR/BR/SBR

表 3 均匀剂 M40 用量对 NR/ BR/ SBR 胶料  
硫化特性的影响(145 ℃)

| 项 目                        | 均匀剂 M40 用量/ 份 |       |       |       |       |
|----------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 0             | 1. 5  | 3. 0  | 5. 0  | 7. 0  |
| $t_{10}/\text{min}$        | 12. 0         | 12. 5 | 12. 5 | 13. 0 | 13. 5 |
| $t_{90}/\text{min}$        | 19. 0         | 21. 5 | 21. 5 | 22. 0 | 23. 0 |
| $\Delta t_{80}/\text{min}$ | 7. 0          | 9. 0  | 9. 0  | 9. 0  | 9. 5  |

硫化胶物理性能的影响见表 4。从表 4 可以看出, 随着均匀剂 M40 用量的增大, 硫化胶的 300%定伸应力和拉伸强度有所下降, 撕裂强度、扯断伸长率、扯断永久变形及动态压缩永久变形均增大。总的来说, 当均匀剂 M40 的用量在 5 份以上时对 NR/BR/SBR 硫化胶的物理性能有明显不良影响。

2. 4. 4 相态结构

对加入不同用量均匀剂 M40 的胶料共混后切片染色, 得到微观相态结构照片, 见图 5。

表 4 均匀剂 M40 用量对 NR/ BR/ SBR  
硫化胶物理性能的影响

| 项 目                                        | 均匀剂 M40 用量/ 份 |        |        |        |        |
|--------------------------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|
|                                            | 0             | 1. 5   | 3. 0   | 5. 0   | 7. 0   |
| 邵尔 A 型硬度/ 度                                | 68            | 68     | 68     | 67     | 66     |
| 300%定伸应力/<br>MPa                           | 10. 9         | 10. 5  | 10. 3  | 9. 1   | 7. 8   |
| 拉伸强度/ MPa                                  | 21. 7         | 21. 0  | 21. 2  | 19. 8  | 18. 7  |
| 扯断伸长率/ %                                   | 488           | 520    | 532    | 550    | 620    |
| 扯断永久变形/ %                                  | 8             | 10     | 10     | 12     | 14     |
| 撕裂强度/<br>( $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) | 53            | 55     | 55     | 58     | 63     |
| 回弹值/ %                                     | 30            | 28     | 28     | 27     | 27     |
| 阿克隆磨耗量/<br>$\text{cm}^3$                   | 0. 264        | 0. 265 | 0. 230 | 0. 237 | 0. 241 |
| 固特里奇温升*/<br>℃                              | 22            | 23     | 23     | 24     | 25     |
| 动态压缩永久<br>变形*/%                            | 4. 0          | 4. 3   | 4. 7   | 4. 9   | 5. 2   |

注: \*同表 2。

由图 5 可以看出,随着均匀剂 M40 用量的增大,共混体系的相态结构有所改善,但当均匀剂 M 40 的用量在 3 份以上时,共混体系相态的改变不是很大。

3 结论

(1)均匀剂可以提高胶料共混的均匀性,降低混炼胶的门尼粘度,改善胶料的加工性能,减少混炼过程的能量损耗,对硫化胶的物理性能影响不大。

(2)与均匀剂 40MS 和 60NS 相比,均匀剂 M 40 在 NR/BR 和 NR/BR/SBR 共混体系中的应用效果最好,加入后共混体系的相态结构最为均匀。

(3)当均匀剂 M40 的用量为 3 份时,可使 NR/BR 及 NR/BR/SBR 共混体系的加工性能和使用性能达到最佳平衡。

参考文献:

[ 1] Wokers M, Klingensmith W H. The use of processing aids to solve tire processing problems[ J]. Kautsc. Gummi Kunstst. , 1984, 37 (1): 17-20.  
[ 2] O’ Connor F M, Slinger J L Processing aids—the all-inclusive category[ J]. Rubber World, 1982, 187(1): 19-31.  
[ 3] 谢其昌. 研究高聚物混合物相结构形态的新方法及其在共混研究中的应用[ J]. 合成橡胶工业, 1992 15(4): 246-248.  
[ 4] 龚利敏. 均匀剂在橡胶中的作用机理及应用实例[ J]. 橡胶工业 1995, 42(9): 526-533.

收稿日期: 2001-03-27

Application of homogenizing agent in rubber processing

SUI Gang, ZHAO Su-he

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

**Abstract:** The application of homogenizing agents, 40MS, 60NS and M 40 to NR/BR or NR/BR/SBR was investigated. The test results showed that the flowability and phase-to-phase homogeneity of mix improved, the Mooney viscosity and mixing energy consumption of rubber compound decreased, and the time for incorporation of carbon black reduced with little effect on the physical properties of vulcanizate by using homogenizing agents. The best comprehensive properties of NR/BR or NR/BR/SBR were obtained when 3 phr of homogenizing agent M 40 was used.

**Keywords:** homogenizing agent; rubber blend; processibility

来安橡胶厂医用 IIR 塞生产线投产

中图分类号: TQ333. 6; TQ336. 6 文献标识码: D

安徽省来安县橡胶厂为满足医药包装材料和医药产品出口的需要,投资建设的年产 7 万只医用 IIR 塞生产线投产。

该项目是安徽省“九五”实施重点技术改造项目,从意大利西诺兰公司引进双层真空模压硫化机 5 台,并配备国产冲边机 4 台、冷喂料挤出机 1 台、密炼机 1 台,采用进口氯化丁基橡胶或溴化丁基橡胶为生产原料。该项目原计划投资 3 200 万元,由于大部分配套设备采用国产设备,使总投资节约了 1 000 多万元。

(本刊讯)

台湾中橡公司拟收购鞍山化工二厂

中图分类号: TQ330. 38<sup>+</sup>1 文献标识码: D

台湾中橡公司将在近期签约收购鞍山化工二厂,这是中橡公司继 2000 年以 1 200 万美元收购马鞍山市金星化学公司炭黑厂之后的又一重大举措。鞍山化工二厂现有炭黑生产能力 4 万~5 万 t·a<sup>-1</sup>,收购价格将在 1 200 万~1 500 万美元之间。完成此次收购后,中橡公司在大陆的两家炭黑厂的生产能力将在近两年内超过 10 万 t·a<sup>-1</sup>[包括中橡(马鞍山)化学公司的扩建],加上在台湾岛内的 10 万 t·a<sup>-1</sup>生产能力,中橡公司的炭黑生产能力将超过 20 万 t·a<sup>-1</sup>。(中橡集团炭黑工业研究设计院 徐 忠供稿)