混炼工艺对 SBR/BR/白炭黑胶料性能的影响

倪露萍，许海燕，吴驰飞
（华东理工大学材料科学与工程学院，上海　200237）

摘要：研究混炼工艺对丁苯橡胶（SBR）/顺丁橡胶（BR）/白炭黑胶料物理性能和结合胶含量的影响。对于一次投胶混炼法，橡胶对白炭黑的润湿效果好，胶料的拉伸强度和结合胶含量大于分段投胶混炼法胶料。对于分段投胶混炼法，用贫相橡胶控制结合胶时，胶料的拉伸强度和结合胶含量较大；结合胶含量受生胶种类和并用比以及混炼工艺的共同影响；2 种生胶的用量越接近，越容易形成结合胶，形成结合胶的白炭黑表面越大；混炼工艺引起的混炼场差异影响结合胶的生成。

关键词：混炼工艺；顺丁橡胶；丁苯橡胶；白炭黑；结合胶；物理性能

近年来，为降低轮胎的滚动阻力，白炭黑在轮胎胶料中的应用研究深受重视。本工作探讨混炼工艺对丁苯橡胶（SBR）/顺丁橡胶（BR）/白炭黑胶料物理性能和结合胶含量的影响。

1　实验

1.1　原材料

丁苯橡胶（SBR），牌号 Nipol SBR1502，结合苯乙烯含量 23.5%，日本瑞翁公司产品；顺丁橡胶（BR），牌号 Ubepol BR130B，顺式-1，4 结构含量96%，日本宇部兴产公司产品；白炭黑 UltrasilVN3 GR和偶联剂 Si266，德国德固赛公司产品；操作油 NH-60，日本出光兴产公司产品；促进剂 CZ、促进剂 D、硫黄、氧化锌、硬脂酸和防老剂 4020，江阴海达橡塑制品有限公司提供；甲苯，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司产品。

1.2　主要仪器与设备

哈克转矩流变仪，德国赛默飞世尔科技有限公司产品；WSM-20KN 型拉力机，长春智能试验机研究所产品。

1.3　胶料配方

胶料配方见表 1。

表 1　胶料配方　　份

组　分	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
SBR	0	50	60	40	30	70	100
BR	100	50	40	60	70	30	0
白炭黑	60	60	60	60	60	60	60
偶联剂	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
防老剂	1	1	1	1	1	1	1
硬脂酸	2	2	2	2	2	2	2
氧化锌	3	3	3	3	3	3	3
操作油	10	10	10	10	10	10	10
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂 CZ	1	1	1	1	1	1	1
促进剂 D	1	1	1	1	1	1	1

1.4 混炼工艺

胶料混炼在哈克转矩流变仪中进行，密炼室填充因数为 0.7，转子转速为 60 r·min^{-1}，混炼温度设定为 125 ℃。采用 2 种方法进行混炼。

(1)一次投胶混炼法。该法的一段混炼胶由全部生胶、白炭黑、偶联剂和白炭黑、1/2 小料混炼制成；二段混炼胶由一段混炼胶与剩余 1/2 小料混炼制成。本研究中一次投胶混炼法简称为一步法。

(2)分段投胶混炼法。该法可以达到控制结合胶的目的，所以又称结合胶控制方法。一段混炼胶由一种生胶、白炭黑和偶联剂、1/2 小料混炼制成；二段混炼与一段混炼的密炼室填充量相同，二段混炼胶由一段混炼胶、另一种生胶、剩余 1/2 小料混炼制成。其中一段混炼投入的生胶称为结合胶控制用胶，若其含量超过生胶总量的 1/2，则称为富相控制，反之称为贫相控制。本研究中 SBR 与白炭黑先混炼的分段投胶混炼法简称为 SBR 先混法；BR与白炭黑先混炼的分段投胶混炼法简称为 BR 先混法。

1.5 性能测试

(1)胶料物理性能测试按相应国家标准进行。

(2)结合胶含量测试。混炼胶在室温下停放 1 个星期，进行抽滤试验：准确称取 1 g 混炼胶，用滤纸包好，浸泡于 200 mL 甲苯溶剂中，在 30 ℃ 下恒温浸泡 45 h 后取出，通风干燥 24 h 至恒质量。结合胶含量由下式计算。

$$\varphi_B=(m_2-m_1\times\varphi_2)/(m_1\times\varphi_1)。$$

式中，φ_B 为结合胶含量；m_1 和 m_2 分别为混炼胶抽滤前后的质量，φ_1 和 φ_2 分别为混炼胶中橡胶和炭黑含量。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

不同混炼工艺制备的 SBR/BR/白炭黑胶料物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出混炼工艺对胶料拉伸强度的影响。对于 SBR/BR 并用比相同而混炼工艺不同的胶料，结合胶不同，拉伸强度不同。在橡胶的混炼过程中，白炭黑(填料)在橡胶基体中的分散主要为白炭黑的润湿和团聚体破裂。一步法胶料的白炭黑润湿效果好，其拉伸强度总体大于分段投胶混炼法胶料。

进一步分析得出，当贫相橡胶控制结合胶时，胶料的拉伸强度高于富相橡胶控制结合胶的胶料，这说明一段混炼中白炭黑与橡胶的用量比显著影响胶料的物理性能。对于分段投胶混炼法，一段混炼中加入的橡胶量比一步法小，橡胶对白炭黑的润湿变差，此时白炭黑与橡胶的结合也随之变差。当贫相橡胶控制结合胶时，一段混炼中橡胶投入量小，即降低了白炭黑的不良分散程度，从而有利于提高胶料的拉伸强度。结合胶成分对胶料拉伸强度影响不是很大，但与控制结合胶的橡胶用量引起的密炼室混炼条件变化相关。

从表 2 还可以看出，BR 先混法胶料的抗撕裂性能比 SBR 先混法胶料好。这说明结合胶成分对胶料抗撕裂性能影响较明显，分子链运动性较好的 BR 可以得到更好的相界面结合效果。

2.2 结合胶含量

不同混炼工艺制备的 SBR/BR/白炭黑胶料结合胶含量见表 3。结合胶是实现补强性能的基本要素[1]。

从表 3 可以看出，一步法胶料的结合胶含量较大，拉伸强度较大；分段投胶混炼法胶料贫相橡胶控制的结合胶含量总体较大。这是因为结合胶一旦形成就很难剥离，而结合胶表面也不易再包覆异种橡胶[2]，因此贫相橡胶控制结合胶时，由于一段混炼中橡胶投入量小，即降低了白炭黑的不良分散程度，有利于二段混炼时结合胶形成，增大了胶料整体的结合胶含量。

当 SBR/BR 并用比为 50/50 时，胶料结合胶含量较大，说明生胶并用比会影响胶料的混炼效果，在 2 种生胶用量均衡的条件下更容易生成结合胶；BR 先混的胶料结合胶含量大于 SBR 先混的胶料，说明 BR 与白炭黑的结合效果更好，这与 BR 优良的润湿性能有关。SBR/BR/白黑胶料结合胶含量与拉伸强度的关系如图 1 所示。

表 2　不同混炼工艺制备的胶料物理性能

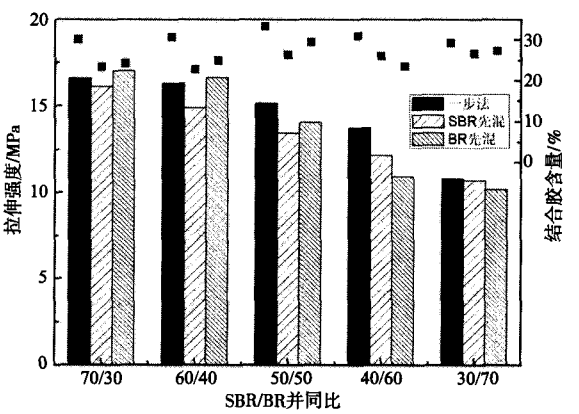
混炼工艺	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	撕裂强度/(kN·m^{-1})	100%定伸应力/MPa	200%定伸应力/MPa	补强能力[1)]
SBR/BR 并用比 100/0						
一步法	19.0	592	73	3.1	6.0	2.0
SBR/BR 并用比 70/30						
一步法	16.6	576	56	2.5	4.7	1.9
SBR 先混	16.1	546	53	2.5	4.6	1.8
BR 先混法	17.0	575	53	2.4	4.3	1.8
SBR/BR 并用比 60/40						
一步法	16.3	627	56	2.4	4.5	1.9
SBR 先混法	14.9	601	57	2.4	4.6	1.9
BR 先混法	16.7	671	58	2.3	4.3	1.9
SBR/BR 并用比 50/50						
一步法	15.2	696	58	1.5	2.7	1.9
SBR 先混法	13.5	632	48	1.8	3.3	1.8
BR 先混法	14.1	594	57	2.2	4.1	1.9
SBR/BR 并用比 40/60						
一步法	13.8	607	63	1.8	3.5	2.0
SBR 先混法	12.2	561	51	2.3	4.3	1.8
BR 先混法	10.9	558	56	2.0	3.8	1.9
SBR/BR 并用比 30/70						
一步法	10.8	530	41	2.2	4.0	1.9
SBR 先混法	10.7	530	36	2.3	4.0	1.8
BR 先混法	10.2	488	46	2.6	4.6	1.8
SBR/BR 并用比 0/100						
一步法	11.4	458	47	3.1	5.4	1.7

注：1)200%定伸应力与 100%定伸应力的比值。

表 3　不同混炼工艺制备的胶料结合胶含量　%

SBR/BR	一步法	SBR 先混法	BR 先混法
100/0	20.90	—	—
70/30	30.12	23.33	24.19
60/40	30.67	22.72	24.88
50/50	33.29	26.37	29.42
40/60	30.96	25.93	23.45
30/70	29.21	26.59	27.31
0/100	18.41	—	—

从图 1 可以看出，结合胶含量变化趋势与拉伸强度变化趋势基本相同，说明结合胶含量与拉伸性能之间是存在一定关系；但控制结合胶的胶料与未控制结合胶的胶料拉伸强度与结合胶含量之间的关系并不完全一致。比较 3 种混炼工艺胶料发现，不同混炼工艺制备的胶料表现出不同的



框线表征拉伸强度；黑点表征结合胶含量。

图 1　结合胶含量与拉伸强度的关系

性能变化规律。这说明结合胶含量以及基体橡胶对胶料的拉伸性能并不是仅有的决定因素。

不同混炼工艺引起的橡胶基体形态上的变化也可能影响胶料的拉伸性能，胶料的各种界面结合情况对其物理性能的影响是重大的。作为白炭黑-橡胶界面的结合胶，其外层分子链的柔顺性以及与之相接触并结合的基体橡胶分子链的柔顺性是决定其效能的关键因素。尤其结合胶的分子链，当其具有一定的柔顺性时可与基体橡胶分子链形成强有力的缠结和相互渗透，从而形成牢固且厚的界面，与基体良好相容且稳定。本研究中白炭黑-橡胶界面在两相橡胶界面的形成中起到很重要的作用。白炭黑就像两相橡胶的相容剂一样，通过结合胶形成较强、较稳定的两相结合[3]，而在某种程度白炭黑作为物理交联点起稳定工艺和补强的作用[4]。因此对于这个体系来说，基体橡胶、结合胶以及共混体系形态共同影响胶料的拉伸性能。

3 结论

(1)对于 SBR/BR/白黑胶料，一步法胶料的拉伸强度和结合胶含量比分段投胶混炼法胶料大，这在于一步法胶料的白炭黑润湿效果好。

(2)在分段投胶混炼中，当贫相橡胶控制结合胶时，胶料的拉伸强度较高，这在于一段混炼时生胶的投入量较小，白炭黑在基体中的整体分散和结合效果较好；作为补强基本要素的结合胶含量越大，越有利于提高胶料的强度。

(3)结合胶含量受生胶种类和并用比以及混炼工艺的共同影响。2 种生胶的用量越接近，越容易形成结合胶；分子链柔顺性越好，对白炭黑的润湿效果越好，形成结合胶的白炭黑表面越大；混炼工艺引起的混炼场差异影响结合胶的生成。

(4)基体橡胶、结合胶以及共混体系形态共同影响胶料的拉伸性能。

参考文献：

[1] Legrand A P, Lecomte N, Vidal A, et al. Application of NMR spectroscopy to the characterization of elastomer/filler interactions[J]. Journal of Applied Polymer Science. 1992,46(12): 2223-2232.

[2] BOENIG Ed H V. Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology [M]. Lancaster Basel: Technomic Publishing. Inc. ,1988.

[3] Lipatov Y S, Kosyanchuk L F, Nesterov A F . Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms[J]. Polymer International, 2002,51(9):772-780.

[4] Boonstra B B. Mixing of carbon black and polymer: Interaction and reinforcement[J]. Journal of Applied Polymer Science,1989,11(3):389-406.

行业动态

曙光橡胶自主创新专利成果多

近年来，中橡集团曙光橡胶工业研究设计院深入贯彻落实科学发展观，坚持“鼓励创造、有效运用、依法保护、科学管理”的发展方针，以提升自主创新能力为主线，以运用专利制度和专利资源为核心，着力推进关键核心技术的知识产权创造，着力提升知识产权运用水平，专利申请量及授权量逐年攀升。

截至 2011 年底，曙光橡胶已累计获得专利授权 32 项，其中发明专利 16 项，实用新型专利 12 项，外观设计专利 4 项。

2011 年，曙光橡胶专利申请量比上年增长 67%，7 项授权专利中发明专利 5 项，实用新型专利 1 项，外观设计专利 1 项，实现了专利量的增长和质的提升。

曙光橡胶获得授权的“带有磨耗标识胶片的航空轮胎”专利，一举解决了多年来令世界航空业棘手的难题——航空轮胎最合理更换时机判断。装机试验结果表明，使用该专利技术的航空轮胎起落次数大幅度增大，经济效益显著。该成果可推广应用到巨型工程机械轮胎、军用越野车轮胎等特种轮胎上，可以提高轮胎的使用安全性和经济效益，应用前景十分广阔。 邓海燕