

文章编号:1673-9981(2010)04-0743-09

填充型橡胶的研究进展与低碳技术

张安强, 王炼石

(华南理工大学 材料科学与工程学院 高分子系, 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,因其特有的填料分散及填料-橡胶相互作用特性,在橡胶原材料制备与橡胶加工领域有其独特的应用.本文综述了近年来填充型橡胶的制备与加工应用的进展,及其在橡胶加工领域应用的低碳特征.

关键词:填充型橡胶;粉末橡胶;炭黑;填料

中图分类号: TQ330.1 **文献标识码:** A

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:一类是以橡胶胶乳和填料为原料,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^[1,4].与后者所采用的传统的块状橡胶/粉状填料混炼相比,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^[1,5-7].因而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在这一领域尤其占有重要地位.

1 填充型粉末橡胶研究概述

粉末橡胶的概念最早在上世纪40年代被提出来^[8],经历了60年代末期至80年代初期的研究热潮^[1-2,4-5],目前,国外大部分通用橡胶的粉末橡胶已商品化.粉末橡胶通常泛指粒径小于1.0 mm、具有良好流动性的橡胶粒子^[3].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,采用专用设备以注射、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胶制品,可以收到节能省时、减少设备投资、降低生产成本,有利于生产过程的自动化控制、提高混炼质量、减轻劳

动强度、无环境污染等显著效果^[1-6].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被广泛应用于替代传统块状橡胶制备硫化胶制品,以及应用于高分子材料如塑料、沥青等的共混改性^[3,5-6].

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,用粉末橡胶加工硫化胶制品的工艺过程无需块胶的切胶工序^[1-2];缩短混炼时间和降低动力消耗,填料在橡胶基体中分散更均匀,当使用某些较难混炼的橡胶如氯丁橡胶时,具有更短的热历程和更少的热记忆,因此可以缓和焦烧趋势^[8-10];粉末橡胶配料直接喂入挤出机或直接模压生产硫化胶制品,这一工艺过程可免除密炼机和开炼机作业;由于填料预先混入橡胶中,故可消除填料粉尘的飞扬,使得周围环境更清洁^[1-2,8-10].因此,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^[59].

通过粉末橡胶工艺制备炭黑填充混炼胶与传统的橡胶加工工艺的比较如图1所示.粉末橡胶的出现与应用革新了传统的橡胶加工工艺,为橡胶工业建立起全新的低能耗加工工艺过程,具有显著的低碳特征.

目前,制备粉末橡胶的方法主要有:机械粉碎法^[1-2]、喷雾干燥法^[1,11-12]、凝聚共沉法^[13-14]等.前两

收稿日期:2010-10-29

作者简介:张安强(1976—),男,湖南安仁人,副教授,博士.

种方法设备复杂,能耗大,生产成本高。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^[16-18]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)和高分子树脂作包覆剂等数代的发展。其中,通过分子设计合成的高分子树脂在粉末橡胶粒子表面有优良的成膜性与橡胶基体有一定的相容性,故不仅对橡胶粒子有显著的包覆隔离效果,而且对产物性能的损害作用大为减少^[19-20]。

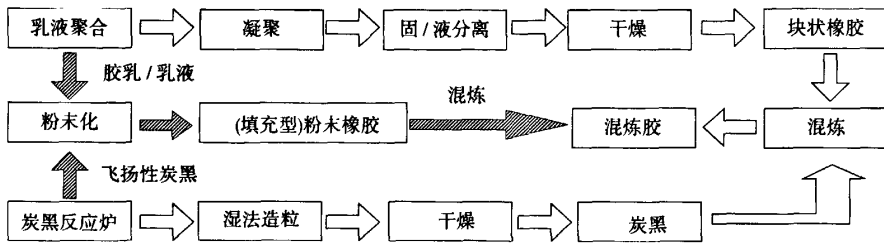


图1 粉末橡胶在改变传统橡胶加工工艺上的意义

橡胶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^[19-20, 59]。

炭黑对橡胶有优异的补强作用,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环境和周围环境有严重的黑色污染,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料^[5, 6, 19-20, 59]。

近年来,王炼石、胡洪军、米雄飞、洪少颖等采用乙烯基单体为原料,通过自由基共聚合方法合成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)填充型粉末丁苯橡胶[P(SBR/HAF)]^[19, 21-24]、高耐磨炭黑填充型粉末天然橡胶[P(NR/HAF)]^[20, 25]、高耐磨炭黑填充型粉末丁腈橡胶[P(NBR/HAF)]^[26]、超细碳酸钙填充型粉末丁苯橡胶[P(SBR/U-CaCO₃)]^[27]、超细碳酸钙填充型粉末天然橡胶[P(NR/U-CaCO₃)]^[28]、超细CaCO₃填充型粉末丁腈橡胶[P(NBR/U-CaCO₃)]^[29]、高岭土填充型粉末丁苯橡胶^[30]、高岭土填充型粉末天然橡胶^[31]等,张安强等^[32-33, 59]采用包覆剂SN制备了高耐磨炭黑(HAF)填充型硫调节型粉末氯丁橡胶[P(CR/HAF)],林雅铃等^[61-62]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)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^[34]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、硫黄、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到天然胶乳中,使炭黑在NR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/水/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份和挥发性组分除去,而其它的非挥发性组分,如乳化剂、分散剂、可溶性盐等均未去除,对产物的综合物理机械性能有一定的影响。且其制备过程工艺复杂,耗时长,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^[34]以及碳纳米管改性天然橡胶^[35-36]、采用机械混炼法制备了碳纳米管/天然橡胶复合材料^[37],并对上述复合材料的物理性能、硫化特性等进行研究^[38-39]。

北京化工大学张立群等^[40]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,脱去水份,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^[41]发明了一种纳米碳酸钙/橡胶复合材料的制备方法:先将 CaO 制成 Ca(OH)₂ 乳液,接着加入 CO₂ 进行炭化,生成纳米 CaCO₃ 悬浮液,然后将纳米 CaCO₃ 悬浮液与橡胶胶乳混合,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 CaCO₃ 的飞扬损失,节能环保。

日本 Bridgestone 公司^[42-43]通过将分解酰胺键工序后的天然橡胶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,不仅适用于胎面、胎侧胶等轮胎件,也适用于软管等其它橡胶制品。

美国 Cabot 公司用液相连续混合法将天然胶乳与炭黑液浆在高剪切速率条件下进行液相混合,脱水、干燥后得到天然橡胶/炭黑复合材料,称为卡博特弹性体复合材料(Cabot Elastomer Composite,简称为 CEC)^[44-49],其制备过程如图 2 和图 3 所示。王梦蛟^[10]、蒋琦^[11]等对 CEC 在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用进行了系统深入的研究,发现这种液相混合工艺改善了炭黑在橡胶中的分散,与相应的干法混炼胶料硫化胶相比,CEC 硫化胶的滚动阻力和耐曲挠性能均获得显著改善^[10-13]。

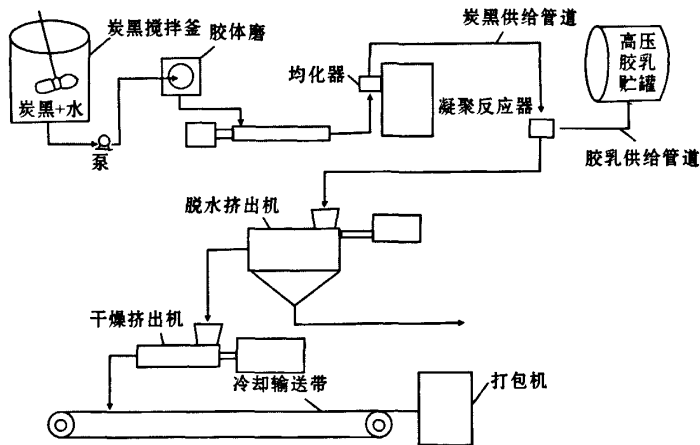


图 2 Cabot 公司的天然橡胶/炭黑复合材料(CEC)的生产流程

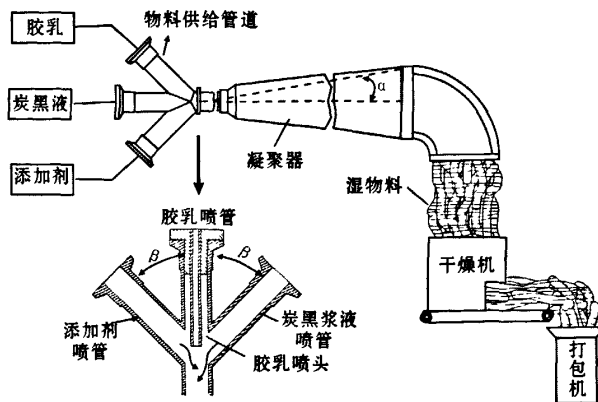


图 3 CEC 的凝聚流程

华南理工大学在这一领域进行了多年的研究,发现炭黑在水性体系中的良好预分散及炭黑与橡胶乳胶粒之间的相互作用是影响炭黑在橡胶基体中的分散及橡胶与炭黑相互作用的主要因素^[59-61],并在此基础上开发了一种凝聚共沉法制备炭黑填充型粉末橡胶(P(NR/CB))的专利技术^[64],从根本上解决了炭黑在橡胶基体中的分散性及加工过程中炭黑粉尘飞扬造成的黑色污染问题,并致力其用作载重子午线轮胎胎面胶的研究.图4是P(NR/CB)的制备流程.表1是采用胎面胶硫化配方的、炭黑(N234)含量为45~70phr(parts per hundred rubber,即质量份,相对于100质量份橡胶)的P(NR/CB)硫化胶和NR/CB硫化胶的物理机械性能.由表1可见,与NR/CB硫化胶相比,P(NR/CB)硫化胶具有较高的拉伸强度、300%定伸/100%定伸比值、撕裂强度和回弹性,耐曲挠性能和 Akron 磨耗值相近,而压缩

生热值和压缩永久变形则仅为NR/CB硫化胶的50%~60%,且这些特性在高炭黑用量时表现得更显著.P(NR/CB)硫化胶具有优良的物理机械性能,是由于炭黑在P(NR/CB)中的优良预分散而对橡胶具有较高的补强效应.研究表明,P(NR/CB)硫化胶的综合物理机械性能达到载重子午线轮胎胎面胶的性能要求^[65].

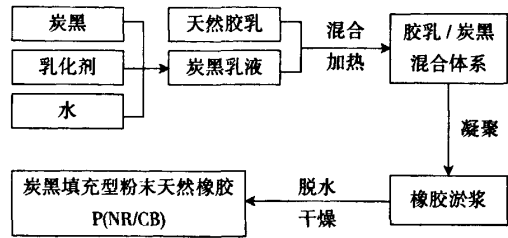


图4 P(NR/CB)的制备流程

表1 P(NR/CB)和NR/CB硫化胶的物理机械性能

性能	炭黑用量 phr											
	P(NR/CB)						NR/CB					
	45	50	55	60	65	70	45	50	55	60	65	70
拉伸强度/MPa	30.5	28.6	27.0	26.7	26.1	25.7	26.4	27.1	25.7	25.1	24.7	22.0
100%定伸应力/MPa	2.0	2.3	2.6	3.0	4.0	4.9	2.5	2.7	2.8	3.6	4.0	4.3
300%定伸应力/MPa	14.2	15.5	16.6	18.4	19.8	21.2	12.8	13.8	14.1	17.0	18.3	18.8
300%定伸/100%定伸	7.0	6.7	6.5	6.2	5.0	4.4	5.2	5.1	5.1	4.8	4.6	4.4
扯断伸长率/%	503	429	454	397	396	376	503	503	474	429	402	351
扯断永久变形/%	24	19	18	22	24	27	23	27	20	23	23	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	130	134	124	147	163	152	112	128	124	112	122	129
硬度(邵A)	61	62	66	67	70	72	66	67	68	72	73	77
Akron 磨耗, cm ³ /1.62 km	0.266	0.170	0.081	0.080	0.090	0.057	0.177	0.143	0.152	0.143	0.064	0.086
压缩生热/℃	14.7	16.6	21.8	21.9	26.6	33.0	27.0	34.1	37.4	41.6	43.8	48.3
压缩永久变形/%	10	11	15	13	17	22	17	21	22	24	26	28
耐曲挠龟裂(II级)/万次	10	10	13	17	18	20	11	12	10	20	19	20
打击回弹性/%	43	40	38	38	36	33	39	36	34	32	32	29

图5是P(NR/CB)和NR/CB硫化胶的Payne效应曲线.由图5可见,P(NR/CB)硫化胶都具有较低的 $\Delta G'$ 值,二者之间的 $\Delta G'$ 值相差2000~3000 kPa,说明P(NR/CB)的炭黑网络程度明显较低,炭黑的分散性优于NR/CB.

图6是以N234炭黑为填料的P(NR/CB)和

NR/CB硫化胶的 $\tan\delta$ -温度曲线.由图6可见,与NR/CB硫化胶相比,P(NR/CB)硫化胶在0℃和70℃下分别具有较高和较低的 $\tan\delta$ 值,表明P(NR/CB)硫化胶具有较高的抗湿滑性和较低的滚动阻力组合.

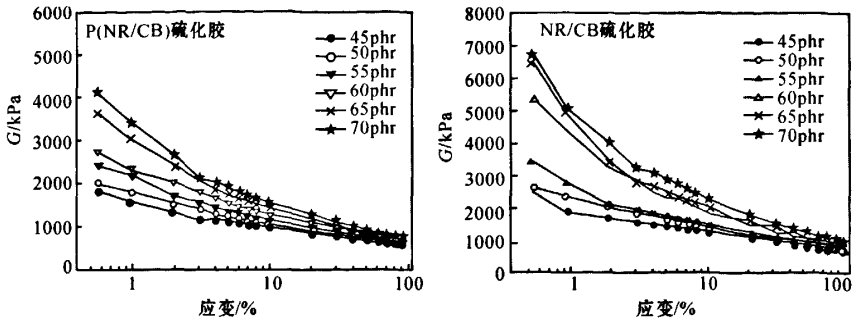


图5 炭黑用量对P(NR/CB)和NR/CB硫化胶的Payne效应的影响

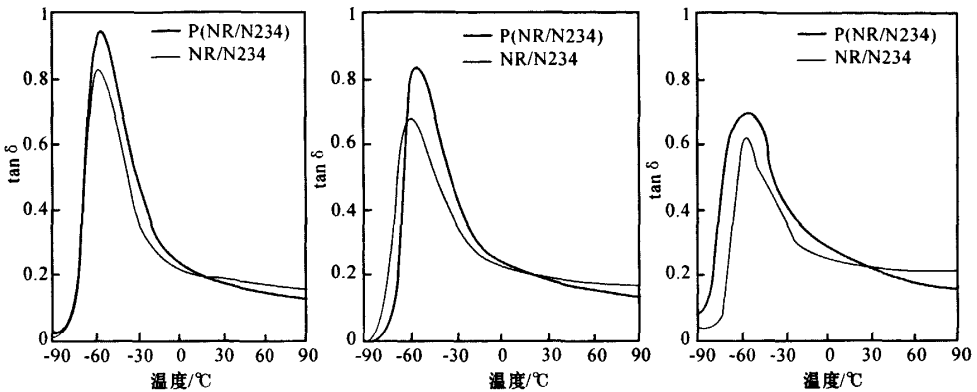


图6 采用标准配方的P(NR/CB)和NR/CB硫化胶DMA谱图

3 填充型橡胶的加工与应用研究进展

填充型橡胶由于具有无污染、填料分散良好、性能优异等优点,故而拥有广阔的应用前景.其中,炭黑填充型橡胶的加工与应用研究是这一领域的研究热点^[57-61].

H Palmgren 等^[50]认为,炭黑胶料在密炼机中的混炼过程可以大体分为五个阶段:破碎(subdivision)→混入(incorporation)→分散(dispersion)→进一步分散(simple mixing)→粘度降低(viscosity reduction)^[50-51],如图7(a)所示.

张安强等^[21, 52-54, 59]通过分析炭黑填充型粉末丁苯橡胶(P(SBR/CB))和炭黑填充型硫调节型粉末氯丁橡胶(P(CR/CB))的密炼机混炼加工流变特性行为,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

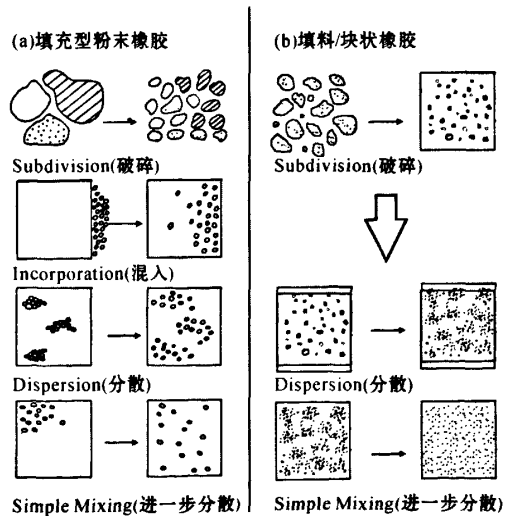


图7 炭黑填充型粉末橡胶与传统块状橡胶的密炼机混炼模型比较

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,其胶料在密炼室的混炼过程中的“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7(b)

所示.炭黑填充型粉末橡胶的这一特殊密炼机混炼行为使得其混炼能耗降低、混炼时间缩短.

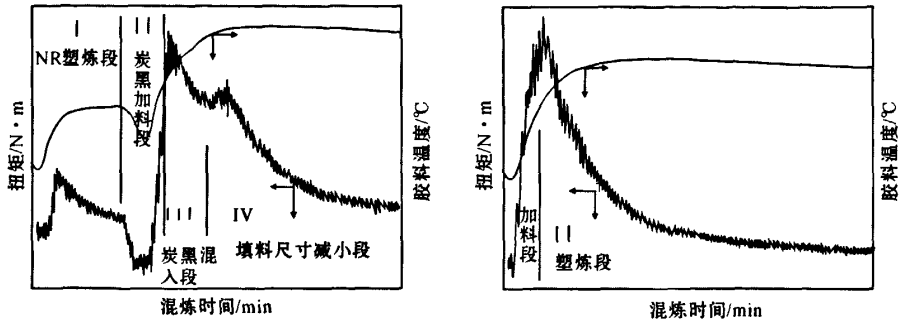


图8 传统的块状NR/CB与P(NR/CB)的典型密炼机混炼曲线

与传统的橡胶/填料干法混炼的四段混炼曲线(如图8(a)所示)不同,填充型粉末橡胶的密炼机混炼无需分批投料,粉末橡胶与填料、其他配合剂可以先期预混合均匀后再投入到密炼室中,简化了密炼程序.与P(NR/CB)的混炼曲线仅由两段构成^[60, 63],如图8(b)所示.

混炼胶的挤出物的棱角清晰、刃边光滑,表明其混炼较具有良好的挤出性能.可见,与传统的NR/CB混炼胶相比,P(NR/CB)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.

第一段为压实段(Compaction zone):P(NR/CB)粒子中存在大量的孔隙,宏观粒子之间则呈松散堆积状态,因而其表现堆积密度较低,在P(NR/CB)加入到密炼室后,粉末橡胶粒子被迅速压实、破碎并粘结成大的团块,因而体系的表现粘度在加压上顶栓后迅速升高.

第二段为混炼与粘度降低段(Mixing & viscosity deduction zone):由于P(NR/CB)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的分子量的同时,促进橡胶基体与炭黑的结合.混炼胶表现粘度的降低主要来自两个方面:天然橡胶分子量的降低和混炼过程中胶料温度的急剧上升.

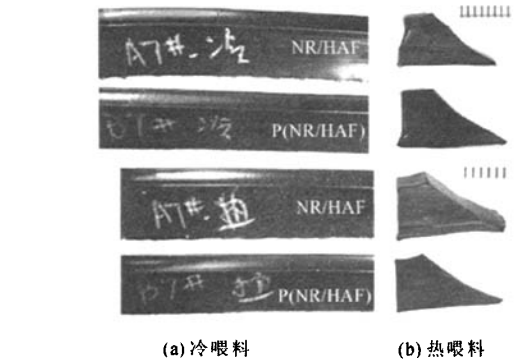


图9 P(NR/CB)和NR/CB混炼胶的挤出物表面状况比较(图中标尺一小格为1 mm)

图9是同一挤出条件(机头温度120℃,料筒温度70℃,螺杆转速50 r/min)下,P(NR/CB)和NR/CB混炼胶采用冷喂料和热喂料时的挤出物样品的表面和截面照片,由图中可见,无论是冷喂料还是热喂料,NR/CB混炼胶的挤出物刃边都较为粗糙、有明显的锯齿状波纹、口模膨胀较为明显,P(NR/CB)

4 结 语

以橡胶胶乳为原料、采用胶乳/填料共混法制备高性能填充型橡胶近年来逐渐受到更多的重视,制备方法的多样化,加工性能的深入研究,试验规模的逐步扩大,都为填充型橡胶的工业化应用提供了越来越坚实的基础.填料(尤其是炭黑)在填充型橡胶中的良好预分散,既有效消除橡胶混炼过程的粉尘

污染,还可有效降低橡胶混炼过程中填料混入与分散所需的能耗,从总体上降低混炼能耗,符合低碳技术的发展趋势。在填充型橡胶的制备过程中改善填料与橡胶的相互作用,是获得优良的动态和静态物理机械性能的基础。

参考文献:

- [1] COLLIN W E. Powdered polymer at work [J]. *Rubber Age*, 1976, 108(8): 19-24.
- [2] COLLIN W E. Powdered and particulate rubber technology [M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1978.
- [3] 桥本欣郎. 橡胶粉末化的现状与可能性[J]. 橡胶参考资料, 1994, 24(4): 4-9.
- [4] HANS W. Powdered rubber[J]. *Rubber Age*, 1974, 106(11): 185-202.
- [5] MORRELL S H, PYNE J R. Powders—the present position reviewed [J]. *European Rubber Journal*, 1976, (12): 12-15.
- [6] 顾朝霞. 粉末橡胶生产技术[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(3): 131-134.
- [7] 顾朝霞. 粉末橡胶加工应用及经济评估[J]. 合成橡胶工业, 1996, 19(4): 201-204.
- [8] SIMON H B. Process for preventing rubber objects from sticking together and improving the quality and durability of raw rubber in a divided state; US, 2315924 [P]. 1943-04-06.
- [9] WOODS M E, WHITTINGTON W H. Economic analysis of the processing of powdered rubber compounds [C]//New York: American Chemical Society, Division of Rubber Chemistry, 1973, 4.
- [10] CAPELLE G, MEIER G, HANNOVER. Powder rubber processing[J]. *Kunststoffe*, 1982, 72(7): 391-393.
- [11] MARSHALL S. Powdered natural rubber for injection molders[J]. *Rubber World*, 1970, 162(6): 49-51.
- [12] CASPARY R, HESKE J. "Dry Latex" a new method for the preparation of rubber-filler powders[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 24: 345-355.
- [13] JOHAN G H. Elastomers compounded by spray drying; US, 3194781 [P]. 1965-07-13.
- [14] 何仕新, 黄立本. 凝聚法制备粉末丁腈橡胶的生产技术[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(2): 78-80.
- [15] 何仕新, 戚盛杰, 程永佑, 等. 用凝聚法制备粉末丁腈橡胶[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(6): 331-334.
- [16] 王敬东, 朱跃峰, 周湘文. 喷雾干燥法制备粉末橡胶及其硫化特性研究[J]. 橡胶工业, 2005, 52(9): 535-538.
- [17] CONWAY H F, SOHNS V E. Starch-encased powdered rubber: pilot-plant production [J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 1975, 7(4): 365-371.
- [18] BLEYIE P L. Influence of morphology and particle size of powdered rubber on mill processing [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1975, 48(2): 254-262.
- [19] 张中一. 黄原酸化淀粉交联包覆法制备粉末天然橡胶的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1989.
- [20] 胡洪军. 炭黑填充型粉末丁苯橡胶的制备与研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2000.
- [21] 米雄飞. 炭黑填充型粉末天然橡胶硫化胶的结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2001.
- [22] LIN Y L, WANG L S, ZHANG A Q, et al. Particle size distribution, mixing behavior and mechanical properties of carbon black (high-abrasion furnace)-filled powdered styrene butadiene rubber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(6): 2494-2500.
- [23] 王炼石, 胡洪军, 周奕雨. 高耐磨炭黑填充型粉末 SBR 研究(I)—粉末化条件与粒径分布[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 5-8.
- [24] 胡洪军, 王炼石, 周奕雨. 高耐磨炭黑填充型粉末 SBR 研究(II)—硫化胶的物理机械性能[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(4): 212-215.
- [25] 王炼石, 胡洪军, 周奕雨. 高耐磨炭黑填充型粉末 SBR 研究(III)—耐老化性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(1): 6-9.
- [26] 米雄飞, 王炼石, 张安强, 等. 高耐磨炭黑填充型粉末 NR 研究(I)—粉末化条件与粒径分布[J]. 弹性体, 2004, 14(2): 6-9.
- [27] 周奕雨, 徐挺, 李良秀, 等. 高耐磨炉黑填充粉末丁腈橡胶的制备及性能[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(5): 288-291.
- [28] 王炼石, 吴向东, 贾德民, 等. 超细碳酸钙填充粉末 SBR 的制备及其硫化胶的性能[J]. 橡胶工业, 1995, 42(7): 396-402.
- [29] 王炼石, 周奕雨, 杨春龙. 超细碳酸钙填充粉末 NR 的制备及其硫化胶的力学性能[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 530-533.
- [30] 周奕雨, 王炼石, 李卫宁, 等. 粉末 NBR 和超细碳酸钙填充粉末 NBR 硫化胶力学性能的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(6): 330-334.
- [31] 马洵炜, 王炼石, 周奕雨. 高岭土填充型粉末丁苯橡胶的制备与性能的研究[J]. 化工进展, 2003, 22(2): 169-174.
- [32] 曹秀华, 王炼石, 周奕雨. NR/高岭土复合材料的制备及其硫化胶的力学性能[J]. 橡胶工业, 2001, 48(8): 466-470.
- [33] 张安强, 王炼石, 周奕雨. 半补强炭黑填充型粉末氯丁

- 橡胶(I)——粒径分布[J]. 弹性体, 2004, 14(3): 1-5.
- [34] 张安强, 王炼石, 周奕雨. 半补强炭黑填充型粉末氯丁橡胶(II)——物理机械性能[J]. 弹性体, 2004, 14(4): 5-11.
- [35] 周湘文, 王敬东, 朱跃峰, 等. 添加碳纳米管丁苯粉末橡胶的制备[J]. 炭素技术, 2005, 24(3): 4-8.
- [36] 朱跃峰, 梁吉, 王敬东. 一种碳纳米管改性粉末天然橡胶及其制备方法; 中国, 200510058999. 6[P]. 2005-03-29.
- [37] 朱跃峰, 梁吉, 王敬东. 添加碳纳米管的天然橡胶液体浆料及其制备方法; 中国, 200510011445. 0[P]. 2005-03-18.
- [38] 隋刚, 杨小平, 梁吉, 等. 机械混炼制备碳纳米管/天然橡胶复合材料特性分析[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 5-9.
- [39] 隋刚, 周湘文, 梁吉, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的物理性能[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2005, 45(2): 151-154, 169.
- [40] 隋刚, 梁吉, 朱跃峰, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的实验研究——碳纳米管用量对复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 156-159.
- [41] 张立群, 王一中, 余鼎声, 等. 粘土/橡胶纳米复合材料的制备方法; 中国, 98101496. 8[P]. 1998-06-04.
- [42] 符新, 王江, 赵同建, 等. 一种纳米碳酸钙/橡胶复合材料的制备方法; 中国, 200410097543. 6[P]. 2004-11-26.
- [43] 虎谷博岁, 岩船盛一郎, 贵岛研, 等. 由胶乳制备的天然橡胶及含有该天然橡胶的组合物; 中国, 01803501. 9[P]. 2001-10-31.
- [44] 柳泽和宏, 染野和明, 迎宇宙. 天然橡胶母体混合物及其制造方法和天然橡胶组合物; 中国, 02126488. 0[P]. 2002-07-23.
- [45] WANG T, WANG M J, Shell J, et al. Effect of compound processing on filler flocculation[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2000, 53(9): 8.
- [46] SHELL J, WANG T, TOKITA N, et al. NR elastomer composite; process, material and performance characteristics[J]. Rubber World, 2000, 221(6): 40-46.
- [47] WANG M J, WANG T, Wong Y L, et al. NR/carbon black masterbatch produced with continuous liquid phase mixing[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2002, 55(7): 388-396.
- [48] WANG T, WANG M J, SHELL J, et al. CEC and its application in off-the-road tires [J]. Rubber World, 2003, 227(6): 33-38.
- [49] WANG M J. New developments in carbon black dispersion[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2005, 58(12): 626-637.
- [50] 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.
- [51] PALMGREN H. Processing conditions in the batch-operated internal mixer [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1975, 48: 462-494.
- [52] ELLWOOD H. Optimisation of the mixing process[J]. European Rubber Journal, 1977, 159(12): 15-19.
- [53] 张安强, 王炼石, 周奕雨. HAF填充型粉末SBR的混炼流变性能[J]. 橡胶工业, 2002, 49(8): 453-458.
- [54] 张安强, 王炼石, 周奕雨. SRF填充型粉末氯丁橡胶的混炼流变性能[J]. 合成橡胶工业, 2004, 27(4): 229-233.
- [55] ZHANG Anqiang, WANG Lianshi, ZHOU Yiyu. A study on rheological properties of carbon black extended powdered SBR using a torque rheometer[J]. Polymer Testing, 2003, 22(2): 133-141.
- [56] 蒋琦. 液相混合NR/炭黑复合材料在胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2005, 25(2): 83-86.
- [57] 闫卫国, 李森, 张艳丽. CEC在光面抗切割工程机械轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2005, 25(7): 409-411.
- [58] WHITTINGTON WESLEY H, WOODS MARTIN E. Masticating powdered rubber in conventional equipment[J]. European Rubber Journal, 1975, 157(9): 24, 27-28, 30.
- [59] 张安强. 硫调节型粉末氯丁橡胶的制备、结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [60] ZHANG Anqiang, LIN Yaling, WANG Lianshi. The mastication characteristics of powdered carbon black filled natural rubber during internal mixing[J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(4): 815-822.
- [61] LIN Yaling, ZHANG Anqiang, WANG Lianshi. Rare earth compounds modified carbon black filled powdered natural rubber; preparation, morphology and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 1393-1401.
- [62] 林雅铃, 肖孔清, 张安强, 等. 稀土化合物改性炭黑/天然橡胶复合材料的制备与性能[J]. 中国稀土学报, 2005, (6): 708-712.
- [63] 张安强, 林雅铃, 王炼石. 炭黑填充型粉末天然橡胶的密炼机塑炼特性研究[J]. 弹性体, 2008, 18(1): 48-53.
- [64] 王炼石, 周奕雨, 胡洪军, 等. 炭黑填充型粉末橡胶的制备方法; 中国, 02152077. 1[P]. 2002-11-29.
- [65] 林艳芬, 张安强, 王炼石, 等. 炭黑填充型粉末NR用于载重子午线轮胎胎面胶的结构与性能研究[C]//第19届全国轮胎技术研讨会论文集. 苏州: 橡胶工业编辑部, 2010.

Progress on filler filled rubber and its related low carbon technology

ZHANG An-qiang, WANG Lian-shi

(Department of Polymer Material Science and Engineering, College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Filler filled rubbers are a kind of pre-mixture of filler and gum rubber. Since the fillers have been dispersed well in the rubber matrix, filler filled rubbers, such as carbon black filled powdered rubber, show special filler dispersion properties and corresponding filler-rubber interaction, which contribute to its unique application in rubber material preparation and processing. In this paper, the progress of filler filled rubbers in rubber preparation and processing were reviewed, and its low carbon features were also detailed and discussed.

Key words: filler filled rubber; powdered rubber; carbon black; filler