

一种改性橡胶母料及其所制备的橡胶组合物及其硫化胶和他们的制备方法

技术领域

本发明涉及橡胶领域，进一步地讲，涉及一种改性橡胶母料和制法，及由改性橡胶母料改性的橡胶组合物及其制备方法和其硫化胶。

背景技术

汽车越来越成为现代生活不可或缺的工具，而汽车所用的动力基本来自于石油，石油资源是有限的，同时汽车工业的快速发展也面临二氧化碳排放减量压力，如何降低汽车燃油消耗变得越来越迫切。降低燃油消耗，不仅可以降低汽车运行成本，而且可以减少二氧化碳排放量和缓解石油资源的紧张状况。汽车燃油消耗除了受汽车自身设计因素影响外，轮胎滚动阻力也是重要因素之一，轮胎滚动阻力燃油消耗占汽车燃油消耗的 14~17%，轮胎滚动阻力每降低 10%，通常可以降低燃油消耗 1~2%。因此，降低轮胎滚动阻力被作为降低燃油消耗的重要措施之一。

但是在降低轮胎胶料（主要是胎面胶）滚动阻力研究中遇到了很棘手的问题。即滚动阻力、湿滑性能、耐磨性能相互矛盾的所谓的“魔三角”问题。简单的增加软化剂用量，可以提高轮胎的抗湿滑性，但其耐磨性降低和滚动阻力增加。提高补强填料（炭黑或白炭黑）的用量，可以在一定程度上降低滚动阻力，却使补强填料在胶料中很难分散均匀，并使抗湿滑性降低。加大硫化剂的用量，即提高交联密度，和增加补强填料用量的效果一样，降低滚动阻力同时使抗湿滑性变差。为了实现三方面性能的平衡，除了对轮胎结构设计进行优化外，国内外还对胶料（以胎面胶为主）配方进行了广泛深入的研究。一方面合成适用的橡胶原料（如溶聚丁苯橡胶 SSBR、反式聚异戊二烯 TPI、丁二烯-异戊二烯-苯乙烯集成橡胶 SIBR、高乙烯基顺丁橡胶 HVBR 等），另一方面着手寻求具有较好综合性能的改性剂和实用配方。在配方研究中已获得了一些进展，比较有代表性的是：溶聚丁苯橡胶（SSBR）等与炭黑和白炭黑并用或倒易（反转）炭黑体系，体系特点是主配方基本不变，只是在补强填料上有所不同，容易在工业上实现；其缺点是需要使用较多的

硅烷偶联剂且炼胶时设备负荷大，硫化胶的耐磨性也不理想。

采用直接聚合方法或过氧化物等化学交联方法制备的橡胶凝胶在配方适当时，可以改善硫化胶的性能。例如，欧洲专利 EP405216 和德国专利 DE4220563 中分别报道了在橡胶组合物中分别加入氯丁橡胶凝胶和顺丁橡胶凝胶来提高硫化胶的耐磨性和疲劳温升，但是损失了耐湿滑性。

所以很多专利开始采用改性的橡胶凝胶来改善橡胶硫化胶的性能，例如美国专利 US6184296 使用经过表面改性的顺丁和丁苯橡胶凝胶（凝胶中胶乳粒子溶胀指数 4~5，粒径 60~450nm），使天然橡胶（NR）配方体系硫化胶的滚动阻力降低，且强力性能未受影响。

美国专利 US6133364 中，把氯甲基苯乙烯接枝到丁苯橡胶凝胶表面上，然后将其用于 NR 配方体系中，使硫化胶的滚动阻力降低，而抗湿滑性提高。

美国专利 US6207757 用氯甲基苯乙烯改性的丁苯橡胶凝胶达到了降低 NR 配方体系硫化胶滚动阻力的作用，同时提高了轮胎的牵引性能和耐用性。

美国专利 US6242534 把含羧基和氨基的丁苯橡胶凝胶一并用于 NR 配方体系，不仅降低了体系硫化胶的滚动阻力，提高了抗湿滑性，而且明显提高了定伸应力。

欧洲专利 EP1431075 用丁苯橡胶凝胶和增塑淀粉来改善丁苯橡胶（SBR）与顺丁橡胶（BR）并用的白炭黑体系的性能，结果耐磨性得到了改进，滚动阻力降低，硫化胶的比重也较小。

美国专利 US6699935 用共聚改性丁苯橡胶凝胶使改性丁苯橡胶配方体系具有低滚动阻力兼有出色的抗湿滑性与耐磨性。

上述专利文献提到的橡胶凝胶全部采用化学交联方法交联，这种方法需要使用价格较高的交联单体且能耗较大，并且主要涉及天然橡胶配方体系或丁苯橡胶的白炭黑体系及改性丁苯橡胶配方体系。而且重要的是必须将交联后得到的橡胶凝胶在进行改性后才可以达到滚动阻力、抗湿滑性与耐磨性的同时提高。而且虽然在这些专利中有报道橡胶凝胶的粒径，但是当这些橡胶凝胶分散到硫化胶中时，能否还能达到最初级粒径的分散，能否真正发挥纳米级橡胶凝胶的改性作用，没有在任何专利中报道。

发明内容

针对现有技术的问题，本发明的目的之一是提供一种改性橡胶母料，也

可称为改性橡胶组分。由该母料制备的橡胶组合物的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性，同时具有优异的耐磨性，可以作为优良的汽车胎面胶使用。

本发明的另一个目的是提供所述改性橡胶母料的制法。

本发明的再一个目的是提供包含有所述改性橡胶母料的橡胶组合物。

本发明的第四个目的是提供所述橡胶组合物的制备方法。

本发明的第五个目的是提供所述橡胶组合物的硫化胶。

本发明进一步涉及如下实施方案：

1、一种改性橡胶母料，包含未交联橡胶和分散在其中的具有交联结构的橡胶粒子；其中具有交联结构的橡胶粒子为合成橡胶粒子或/和天然橡胶粒子，平均粒径为 20~500nm，优选 50~200nm，更优选 70~200nm，凝胶含量为 60%重量或更高，优选为 75%重量或更高；其中未交联橡胶为丁苯橡胶；所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联橡胶的重量比为大于 20:80，小于或等于 80:20。

2、根据实施方案 1 所述的改性橡胶母料，其特征在于所述具有交联结构的橡胶粒子为以下任何一种或几种：天然橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子、丁腈橡胶粒子、羧基丁腈橡胶粒子、氯丁橡胶粒子、聚丁二烯橡胶粒子、硅橡胶粒子、丙烯酸酯橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子，更优选以下任何一种或几种：丁苯吡橡胶粒子、丁腈橡胶粒子，更优选丁腈橡胶粒子。

3、根据实施方案 1 或 2 所述的改性橡胶母料，其特征在于所述具有交联结构的橡胶粒子为均相结构。

4、根据实施方案 1~3 之任一项所述的改性橡胶母料，其特征在于所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联橡胶的重量比为 30:70-80:20，优选为 40:60-80:20。

5、根据实施方案 1~4 之任一项所述的改性橡胶母料，其特征在于所述改性橡胶母料由包括将未交联橡胶胶乳与具有交联结构的橡胶粒子的胶乳在内的组分混合均匀后凝并而得；其中具有交联结构的橡胶粒子的胶乳为经过辐照交联后得到的橡胶胶乳。

6、一种根据实施方案 1 至 5 之任一项所述的改性橡胶母料的制备方法，

包括以下步骤:

(1) 将合成橡胶或/和天然橡胶胶乳经过辐照交联,使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子具有交联结构,达到所述凝胶含量,并使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内;

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与所述未交联橡胶的重量比,取上述辐照交联的合成橡胶或/和天然橡胶胶乳与所述未交联橡胶的胶乳进行混合至均匀;

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶母料。

7、根据实施方案 6 所述的制备方法,其特征在于所述合成橡胶或/和天然橡胶胶乳是以下任何一种或几种:天然橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、羧基丁腈橡胶胶乳、氯丁橡胶胶乳、聚丁二烯橡胶胶乳、硅橡胶胶乳或丙烯酸酯橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳等,优选以下任何一种或几种:丁腈橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳,更优选以下任何一种或几种:丁苯吡橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳,更优选丁腈橡胶胶乳。

8、一种橡胶组合物,包含有共混的实施方案 1 至 5 之任一项所述的改性橡胶母料和基础橡胶;以基础橡胶为 100 重量份计,所述改性橡胶母料为 1~70 重量份,优选 1~40 重量份,更优选 1~30 重量份。

9、根据实施方案 8 所述的橡胶组合物,其特征在于所述基础橡胶为以下任何一种或几种:天然橡胶、改性天然橡胶、合成橡胶;优选为以下任何一种或几种:天然橡胶、乳液聚合方法(乳聚法)制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品;还可以是溶液聚合方法(溶聚法)制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品;现有技术中以丁二烯为单体通过任何聚合方法制备的任何结构的聚丁二烯橡胶或其充油产品等,更优选为以下任何一种或几种:乳液聚合方法(乳聚法)制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品;还可以是溶液聚合方法(溶聚法)制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品;现有技术中以丁二烯为单体通过任何聚合方法制备的任何结构的聚丁二烯橡胶或其充油产品等。

10、一种根据实施方案 8 或 9 所述的橡胶组合物的制备方法,包括按所述量将所述改性橡胶母料和所述基础橡胶混炼得到橡胶组合物。

11、根据实施方案 10 所述的制备方法,其特征在于所述改性橡胶母料的

制备方法包括以下步骤:

(1) 将合成橡胶或/和天然橡胶胶乳经过辐照交联, 使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子具有交联结构, 达到所述凝胶含量, 并使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内;

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与所述未交联橡胶的重量比, 取上述辐照交联的合成橡胶或/和天然橡胶胶乳与所述未交联橡胶的胶乳进行混合至均匀;

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶母料。

12、一种根据实施方案 8 或 9 所述橡胶组合物制备的硫化胶。

一、关于改性橡胶母料

本申请人于 2000 年 9 月 18 日提交的国际专利申请 WO01/40356 (优先权日 1999 年 12 月 3 日) 以及本申请人于 2001 年 6 月 15 日递交的国际专利申请 WO 01/98395 (优先权日 2000 年 6 月 15 日) 中公开了一种全硫化粉末橡胶。提出当采用辐照方法交联橡胶胶乳后, 由于辐照交联使得橡胶胶乳中的胶乳粒子 (橡胶粒子) 达到一定的凝胶含量, 其胶乳粒子的粒径固定下来, 不会在之后的干燥过程中粘连或凝并。发明人在研究中发现, 将这种辐照交联后的橡胶胶乳和未交联的丁苯橡胶胶乳混合, 之后共凝并得到一种交联的橡胶粒子改性丁苯橡胶的橡胶组合物。其中由于辐照交联的具有交联结构的橡胶粒子之间不会粘连和凝并, 而普通的未交联丁苯橡胶胶乳的胶乳粒子会凝并, 因此具有交联结构的橡胶粒子便会以其原始粒子的粒径分散在未交联的丁苯橡胶胶乳凝并后得到的生胶基体中, 而且分散均匀程度要比直接将全硫化粉末橡胶与生胶混炼得到的混合物中好得多。由此得到一种改性橡胶母料。

将该改性橡胶母料作为固体母胶, 再和未交联的块状橡胶通过密炼机、双辊研磨机、螺杆挤出机等共混工艺得到混炼胶。如此得到的混炼胶, 也可以保证辐照交联的具有交联结构的橡胶粒子在未交联的橡胶基体中达到所述的粒径范围内的分散状况。在此组合物中再加入常用的橡胶加工助剂混炼、硫化后得到硫化胶。由于辐照交联后的橡胶粒子已经具有交联结构, 不需要考虑分散相的硫化, 这样就解决了不同橡胶组成的组合物的共硫化问题; 同

时辐照交联的具有交联结构的橡胶粒子依然以非常小的原始粒径非常均匀地分散在橡胶为基体的硫化橡胶中，所以最终得到的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性，同时具有优异的耐磨性。

具体来讲，本发明的一种改性橡胶母料，包含未交联橡胶和分散在其中的具有交联结构的橡胶粒子。未交联橡胶为连续相，具有交联结构的橡胶粒子为分散相。所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联橡胶的重量比大于 20 : 80, 小于或等于 80 : 20; 优选重量比为 30 : 70-80 : 20, 更优选为 40 : 60-80 : 20。

所述具有交联结构的橡胶粒子为合成橡胶粒子或/和天然橡胶粒子，例如可以是以下任何一种或几种：天然橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子、丁腈橡胶粒子、羧基丁腈橡胶粒子、氯丁橡胶粒子、聚丁二烯橡胶粒子、硅橡胶粒子或丙烯酸酯橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子等，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子，更优选以下任何一种或几种：丁苯吡橡胶粒子、丁腈橡胶粒子，更优选丁腈橡胶粒子。平均粒径为 20 ~ 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm；凝胶含量为 60%重量或更高，优选为 75%重量或更高，优选为 80%重量或更高。以上所述改性橡胶母料中具有交联结构的橡胶粒子为均相结构。而且不进行任何接枝改性、表面改性。所述未交联橡胶为现有技术中各种丁苯橡胶，优选现有技术中的乳聚丁苯橡胶，即乳液聚合方法（乳聚法）制备的苯乙烯 / 丁二烯共聚物。

本发明所述的改性橡胶母料的制法，是包括将未交联橡胶胶乳与具有交联结构的橡胶粒子的胶乳在内的组分混合均匀后凝并而得：其中具有交联结构的橡胶粒子的胶乳为经过辐照交联后得到的橡胶胶乳。

具体地讲，所述改性橡胶母料的制法，包括以下步骤：

(1) 将橡胶胶乳经过辐照交联，使胶乳中的橡胶粒子具有交联结构，达到所述凝胶含量，并使胶乳中的橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内；

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与所述未交联橡胶的重量比计，取上述辐照交联的橡胶胶乳与所述未交联橡胶的胶乳进行混合至均匀；

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶母料。

以上所述的改性橡胶母料的制备方法，其中未交联橡胶的胶乳为丁苯橡胶胶乳。所述丁苯橡胶胶乳为现有技术中常见的合成橡胶胶乳，包括现有技术中乳液聚合方法直接制备的乳聚丁苯胶乳和任何现有方法制备的将丁苯块状胶乳化后得到的胶乳；优选为现有技术中乳液聚合方法直接制备的乳聚丁苯胶乳。辐照交联之前的橡胶胶乳可以是天然橡胶或/和现有合成技术制备的合成橡胶胶乳，例如可以是以下任何一种或几种：天然橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、羧基丁腈橡胶胶乳、氯丁橡胶胶乳、聚丁二烯橡胶胶乳、硅橡胶胶乳或丙烯酸酯橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳等，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳，更优选以下任何一种或几种：丁苯吡橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳，更优选丁腈橡胶胶乳。其中辐照交联橡胶胶乳的固含量与丁苯橡胶胶乳的固含量的重量比大于 20 : 80，小于或等于 80 : 20；优选重量比为 30 : 70-80 : 20，更优选为 40 : 60-80 : 20。

以上所述步骤（1）中橡胶胶乳的辐照交联来自按照国际专利申请 WO01/40356（优先权日 1999 年 12 月 3 日）所公开的全硫化粉末橡胶的制备方法中相同的辐照交联橡胶胶乳的方法。所得的辐照交联后的橡胶胶乳也同 WO01/40356 中辐照后未干燥之前的橡胶胶乳。

具体来讲，在橡胶胶乳可以不使用交联助剂，也可以使用交联助剂。所用的交联助剂选自单官能团交联助剂、二官能团交联助剂、三官能团交联助剂、四官能团交联助剂或多官能团交联助剂及其任意组合。所述的单官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；所述的二官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：1, 4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1, 6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙烯基苯；所述的三官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯；所述的四官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯；所述的多官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯。在本文中，“（甲基）丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。这些交联助剂可以以任意组合的方式使用，只要它们在辐照下有助于交联即可。

以上所述交联助剂的加入量一般为胶乳中干胶重量的 0.1 至 10% 重量。优选为 0.5 至 9% 重量，更优选为 0.7 至 7% 重量。

所述辐照用的高能射线源选自钴源、紫外或高能电子加速器，优选钴源。辐照的剂量可以为 0.1 ~ 30Mrad，优选 0.5 ~ 20Mrad。一般情况下，辐照剂量应使得橡胶胶乳辐照交联后的橡胶粒子凝胶含量达到 60% 重量或更高，优选 75% 重量或更高，更优选 80% 重量或更高。

由此，由该种辐照交联后的橡胶胶乳同通常的未交联的丁苯橡胶胶乳混合后凝并而得的改性橡胶母料中，分散在未交联丁苯生胶构成的连续相中的橡胶粒子分散相，也具有 WO01/40356 所公开的全硫化粉末橡胶的特性。即该种具有交联结构的橡胶粒子是凝胶含量达 60% 重量或更高，更优为 75% 重量或更高，更优选 80% 重量或更高的橡胶粒子。该种具有交联结构的橡胶粒子中的每一个微粒都是均相的，即单个微粒在组成上都是均质的，在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。该具有交联结构的橡胶粒子是通过将相应的橡胶胶乳辐照交联而将橡胶粒子粒径固定的，其粒径与原始橡胶胶乳中的胶乳粒子的粒径一致。原始橡胶胶乳中的橡胶粒子（胶乳粒子）的平均粒径一般为 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm。经过辐照交联后的具有交联结构的橡胶粒子的平均粒径一般也为 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm。由于该方法中利用两种胶乳混合均匀而凝并，辐照交联后的橡胶胶乳中橡胶粒子已经交联，具有一定的凝胶含量，不会在胶乳凝并过程中粘连或是凝并，而且可以在未交联的丁苯橡胶中分散均匀，因此，最后得到的改性橡胶母料中，其中作为分散相的具有交联结构的橡胶粒子的平均粒径也在 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm 的范围内。

本发明按照所述重量比将未交联丁苯橡胶胶乳、辐照交联后的橡胶胶乳混合后共凝并，制备得到所述改性橡胶母料。其制备过程中，在两种橡胶胶乳混合步骤所用的混合设备就是常用的混合设备，选自现有技术中的高速搅拌机，捏合机等等机械混合设备。胶乳的凝并条件和设备就采用现有橡胶工业中常用的胶乳凝并条件和设备。

二、关于橡胶组合物

本申请人于 2000 年 9 月 18 日提交的国际专利申请 WO01/40356（优先权

日 1999 年 12 月 3 日) 以及本申请人于 2001 年 6 月 15 日递交的国际专利申请 WO 01/98395 (优先权日 2000 年 6 月 15 日) 中公开了一种全硫化粉末橡胶。提出当采用辐照方法交联橡胶胶乳后, 由于辐照交联使得橡胶胶乳中的胶乳粒子(橡胶粒子) 达到一定的凝胶含量, 其胶乳粒子的粒径固定下来, 不会在之后的干燥过程中粘连或凝并。发明人在研究中发现, 将这种辐照交联后的橡胶胶乳和未交联的丁苯橡胶胶乳混合, 之后共凝并得到一种交联的橡胶粒子改性丁苯橡胶的橡胶组合物。其中由于辐照交联的具有交联结构的橡胶粒子之间不会粘连和凝并, 而普通的未交联丁苯橡胶胶乳的胶乳粒子会凝并, 因此具有交联结构的橡胶粒子便会以其原始粒子的粒径分散在未交联的丁苯橡胶胶乳凝并后得到的生胶基体中, 而且分散均匀程度要比直接将全硫化粉末橡胶与生胶混炼得到的混合物中好得多。由此得到一种改性橡胶组分。

将该改性橡胶组份作为固体母胶, 再和未交联的块状橡胶通过密炼机、双辊研磨机、螺杆挤出机等共混工艺得到混炼胶。如此得到的混炼胶, 也可以保证辐照交联的具有交联结构的橡胶粒子在未交联的橡胶基体中达到所述的粒径范围内的分散状况。在此组合物中再加入常用的橡胶加工助剂混炼、硫化后得到硫化胶。由于辐照交联后的橡胶粒子已经具有交联结构, 不需要考虑分散相的硫化, 这样就解决了不同橡胶组成的组合物的共硫化问题; 同时辐照交联的具有交联结构的橡胶粒子依然以非常小的原始粒径非常均匀地分散在以橡胶为基体的硫化橡胶中, 所以最终得到的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性, 同时具有优异的耐磨性。

具体来讲, 本发明的一种橡胶组合物, 包含有共混的改性橡胶组分和基础橡胶; 以基础橡胶为 100 重量份计, 改性橡胶组分为 1 至 70 份, 优选为 1 至 40 份, 更优选为 1 至 30 份。

所述基础橡胶为以下任何一种或几种: 天然橡胶、改性天然橡胶、合成橡胶, 优选为现有技术中可以应用于制备汽车轮胎尤其是可以制备汽车胎面胶的合成橡胶或天然橡胶, 例如可以为以下任何一种或几种: 天然橡胶、乳液聚合方法(乳聚法) 制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品; 还可以是溶液聚合方法(溶聚法) 制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品; 现有技术中以丁二烯为单体通过任何聚合方法制备的任何结构的聚丁二烯橡胶或其充油产品等, 优选为以下任何一种或几种: 乳液聚合方法(乳聚法)

制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品；还可以是溶液聚合方法（溶聚法）制备的苯乙烯/丁二烯共聚物或其充油产品；现有技术中以丁二烯为单体通过任何聚合方法制备的任何结构的聚丁二烯橡胶或其充油产品等。以上所述的橡胶组合物的制备方法中，所述改性橡胶组分包含未交联橡胶和分散在其中的具有交联结构的橡胶粒子；所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联橡胶的重量比为大于 20:80，小于或等于 80:20；优选重量比为 30:70-80:20，更优选为 40:60-80:20。

其中未交联橡胶为现有技术中的各种丁苯橡胶，优选为现有技术中的乳聚丁苯橡胶，即乳液聚合方法（乳聚法）制备的苯乙烯/丁二烯共聚物。

其中具有交联结构的橡胶粒子为合成橡胶粒子或/和天然橡胶粒子，例如可以是以下任何一种或几种：天然橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子、丁腈橡胶粒子、羧基丁腈橡胶粒子、氯丁橡胶粒子、聚丁二烯橡胶粒子、硅橡胶粒子或丙烯酸酯橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子等，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子，更优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子，更优选丁腈橡胶粒子。平均粒径为 20~500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm；凝胶含量为 60%重量或更高，优选为 75%重量或更高，优选为 80%重量或更高。所述改性橡胶组分中具有交联结构的橡胶粒子为均相结构，不进行任何接枝改性、表面改性。

本发明所述橡胶组合物中的改性橡胶组分的制备，是包括将未交联橡胶胶乳与具有交联结构的橡胶粒子的胶乳在内的组分混合后凝并而得：其中具有交联结构的橡胶粒子的胶乳为经过辐照交联后得到的橡胶胶乳。

具体地讲，所述改性橡胶组分的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将橡胶胶乳经过辐照交联，使胶乳中的橡胶粒子具有交联结构，达到所述凝胶含量，并使胶乳中的橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内；

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与所述未交联橡胶的重量比计，取上述辐照交联的橡胶胶乳与未交联的丁苯橡胶胶乳进行混合至均匀；

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶组分。

以上所述的改性橡胶组分的制备方法，其中未交联丁苯橡胶胶乳为现有技术中常见的合成橡胶胶乳，包括现有技术中乳液聚合方法直接制备的乳聚丁苯胶乳和任何现有方法制备的丁苯块状胶乳化后得到的胶乳；优选为现有技术中乳液聚合方法直接制备的乳聚丁苯胶乳。辐照交联之前的橡胶胶乳为现有技术中常见的合成橡胶胶乳或/和天然橡胶胶乳，例如可以是以下任何一种或几种：天然橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、羧基丁腈橡胶胶乳、氯丁橡胶胶乳、聚丁二烯橡胶胶乳、硅橡胶胶乳或丙烯酸酯橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳等，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳，更优选以下任何一种或几种：丁苯吡橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳，更优选丁腈橡胶胶乳。其中辐照交联的橡胶胶乳的固含量与丁苯橡胶胶乳的固含量的重量比为大于 20 : 80，小于或等于 80 : 20；优选重量比为 30 : 70-80 : 20，更优选为 40 : 60-80 : 20。

以上所述步骤（1）中橡胶胶乳的辐照交联来自按照国际专利申请 WO01/40356（优先权日 1999 年 12 月 3 日）所公开的全硫化粉末橡胶的制备方法中相同的辐照交联橡胶胶乳的方法。所得的辐照交联后的橡胶胶乳也同 WO01/40356 中辐照后未干燥之前的橡胶胶乳。

具体来讲，在橡胶胶乳可以不使用交联助剂，也可以使用交联助剂。所用的交联助剂选自单官能团交联助剂、二官能团交联助剂、三官能团交联助剂、四官能团交联助剂或多官能团交联助剂及其任意组合。所述的单官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；所述的二官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：1, 4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1, 6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙烯基苯；所述的三官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯；所述的四官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯；所述的多官能团交联助剂的实例包括（但不限于）：二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯。在本文中，“（甲基）丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。这些交联助剂可以以任意组合的方式使用，只要它们在辐照下有助于交联即可。

以上所述交联助剂的加入量一般为胶乳中干胶重量的 0.1 至 10% 重量。优选为 0.5 至 9% 重量，更优选为 0.7 至 7% 重量。

所述辐照用的高能射线源选自钴源、紫外或高能电子加速器，优选钴源。辐照的剂量可以为 0.1 ~ 30Mrad，优选 0.5 ~ 20Mrad。一般情况下，辐照剂量应使得橡胶胶乳辐照交联后的橡胶粒子凝胶含量达到 60% 重量或更高，优选 75% 重量或更高，更优选 80% 重量或更高。

由此，由该种辐照交联后的橡胶胶乳同通常的未交联的丁苯橡胶胶乳混合后凝并而得的改性橡胶组分中，分散在未交联生胶构成的连续相中的辐照交联橡胶粒子分散相，也具有 WO01/40356 所公开的全硫化粉末橡胶的特性。即该种具有交联结构的橡胶粒子是凝胶含量达 60% 重量或更高，优为 75% 重量或更高更优选为 80% 或更高的橡胶粒子。该种具有交联结构的橡胶粒子中的每一个微粒都是均相的，即单个微粒在组成上都是均质的，在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。该具有交联结构的橡胶粒子是通过将相应的橡胶胶乳辐照交联而将橡胶粒子粒径固定的，其粒径与原始橡胶胶乳中的胶乳粒子的粒径一致。原始橡胶胶乳中的橡胶粒子（胶乳粒子）的平均粒径一般为 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm。经过辐照交联后的具有交联结构的橡胶粒子的平均粒径一般也为 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm。由于该方法中利用两种胶乳混合均匀而凝并，辐照交联后的橡胶胶乳中橡胶粒子已经交联，具有一定的凝胶含量，不会在胶乳凝并过程中粘连或是凝并，而且可以在未交联的丁苯橡胶中分散均匀，因此，最后得到的改性橡胶组分中，其中作为分散相的具有交联结构的橡胶粒子的平均粒径也在 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm 的范围内。

本发明按照所述重量比将未交联丁苯橡胶胶乳、辐照交联后的橡胶胶乳混合后共凝并，制备得到所述改性橡胶组分。其制备过程中，在两种橡胶胶乳混合步骤所用的混合设备就是常用的混合设备，选自现有技术中的高速搅拌机，捏合机等等机械混合设备。胶乳的凝并条件和设备就采用现有橡胶工业中常用的胶乳凝并条件和设备。

本发明所述的橡胶组合物的制备包括：先制备所述改性橡胶组分，即将橡胶胶乳采用辐照的方法交联，使胶乳中的橡胶粒子具有交联结构，然后将

辐照交联后的橡胶胶乳和与未交联的丁苯橡胶胶乳在常用混合设备上混合后，采用橡胶胶乳常用的凝并方法凝并得到所述改性橡胶组分；然后再将该改性橡胶组分作为固体母胶，与其他橡胶常用助剂一起采用橡胶工业中常用的橡胶混炼方法与未交联的块状基础橡胶，进行混炼得到所述橡胶组合物。

具体来说，本发明的橡胶组合物的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将橡胶胶乳经过辐照交联，使胶乳中的橡胶粒子具有交联结构，达到所述凝胶含量，并使胶乳中的橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内，如在 20 至 500nm，优选为 50 至 200nm，更优选 70 至 200nm 的范围内；

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联丁苯橡胶的重量比计，取上述辐照交联的橡胶胶乳与未交联的丁苯橡胶胶乳进行混合至均匀；其中橡胶胶乳的固含量与丁苯橡胶胶乳的固含量的重量比为大于 20：80，小于或等于 80：20；优选重量比为 30：70-80：20，更优选为 40：60-80：20；

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶组分；

(4) 将上述所得改性橡胶组分按所述量和所述基础橡胶混炼得到橡胶的组合物；其中以基础橡胶为 100 重量份计，改性橡胶组分为 1 至 70 份，优选为 1 至 40 份，更优选为 1 至 30 份。

本发明所述的橡胶组合物还可含有橡胶加工领域中常用的填充剂。下述物质是制备本发明橡胶组合物混炼胶和硫化胶的特别适宜的填充剂，包括炭黑、白炭黑、金属氧化物、硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、氢氧化物、玻璃纤维、或玻璃微珠等中一种或其混合物。其中所述金属氧化物优选氧化钛、氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化钡和氧化锌等中的至少一种。本发明的橡胶组合物中还可以含有例如交联剂、硫化促进剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、臭氧稳定剂、加工助剂、增塑剂、软化剂、防粘连剂、发泡剂、染料、颜料、蜡、增量剂、有机酸、阻燃剂、和偶联剂等橡胶加工硫化过程中常用的助剂。所用助剂用量均为常规用量，或根据实际情况的要求进行调整。

以上所述的各种助剂的加入可以在改性橡胶组分作为固体母胶与基础橡胶块胶混炼的时候加入，即通过橡胶通常的混炼工艺加入，设备可采用橡

胶工业中常用的方法和常用混炼设备，可以使用开炼机、密炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等。

由本发明所述的橡胶组合物制备的硫化胶，是将以上所述的本发明的橡胶组合物采用橡胶领域常用的硫化体系及工艺进行混炼和硫化得到的硫化胶。

本发明橡胶组合物制备硫化胶不受硫化体系的影响，可在常规的硫磺硫化体系或非硫磺硫化体系中硫化。本发明橡胶组合物制备的硫化胶不受硫化工艺的影响，可以平板硫化、注压硫化、硫化罐硫化、个体硫化机硫化、共熔盐硫化、沸腾床硫化、微波硫化以及高能射线硫化等。

由本发明橡胶组合物制备硫化胶的混炼和硫化过程采用橡胶工业中常用的方法和常用混炼设备，可以使用开炼机、密炼机、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等。

具体来讲，如前所述本发明所述的改性橡胶组分的微观相态是：所述的未交联丁苯橡胶为连续相，所述的具有交联结构的橡胶粒子为分散相，且以 20 至 500nm 的细小粒径分散。由改性橡胶组分与基础橡胶混炼后得到的橡胶组合物制得的硫化胶，依然具有相同的微观结构，即改性橡胶组分中的具有交联结构的橡胶粒子仍然以 20 至 500nm 的细小粒径分散在橡胶基体中。

在本发明橡胶组合物中的改性橡胶组分，由于通过辐照交联使得橡胶胶乳中的橡胶粒子以原始胶乳粒子的粒径固定下来，所以在凝并过程中辐照交联的橡胶粒子作为分散相，以 20 至 500nm 的细小粒径均匀分散在作为连续相的未交联丁苯橡胶中。将此改性橡胶组分作为母胶与基础橡胶混炼，得到橡胶组合物，再由该橡胶组合物制得的硫化胶，依然具有相同的微观结构，即改性橡胶组分中的具有交联结构的橡胶粒子仍然以 20 至 500nm 的细小粒径分散在橡胶基体中。具有这样的微观形态，才可以使具有交联结构的橡胶粒子发挥纳米效应，同时解决了不同橡胶在硫化过程中存在的共硫化问题，使得本发明的橡胶组合物的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性，同时具有优异的耐磨性，可以作为高性能汽车胎面胶使用，另外还可以根据实际应用时对这三个参数的具体要求，通过添加其他助剂来调节橡胶组合物的总体综合性能，从而给制备不同性能需求的汽车胎面胶带来更大的调节余地。

本发明的橡胶组合物及其硫化胶的制备方法简单，操作容易，工艺条件均为通常条件，易于广泛应用。

具体实施方法：

下面用实施例进一步描述了本发明，但是本发明的范围不受这些实施例的限制。本发明的范围由后附的权利要求书确定。

(一) 实施例中实验数据用以下仪器设备及测定方法测定：

(1) 滚动阻力：使用 RSS-II 橡胶滚动阻力试验机（北京万汇一方科技发展有限公司）测定滚动功率损失。

在给定负荷下，恒速运动的圆轮状橡胶试样与轮鼓密切接触作相对运动。橡胶试样与轮鼓接触的表面在压力负荷下产生变形，变形从开始接触到中间点逐渐增大；再从中间点到离开点逐渐减少至零。由于各种橡胶配方的粘弹特性，橡胶试样在开始接触到中间点变形期间的合力将比中间点到离开点复原期间的合力高，这个与负荷力平行的力即为橡胶试样的功率损耗值（J/r）。据此可以表征该橡胶配方的滚动阻力。

滚动阻力指数（%）：将纯橡胶的滚动阻力测定值为基数，其它改性胶的测定值占纯橡胶滚动阻力测定值之百分数即为滚动阻力指数。

(2) 耐磨性能测试：按照 GB/T 1689-1998，采用 WML-76 型阿克隆磨耗试验机测定硫化胶的磨耗值。

原理是：将试样与砂轮在一定的倾斜角度和一定的负荷作用下进行摩擦，测定一定里程的磨耗体积。磨耗体积计算如下：

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}$$

V—试样磨耗体积，cm³

m₁—试样磨损前质量，g

m₂—试样磨损后质量，g

ρ—试样密度，cm³

试样磨耗指数计算：

$$\text{磨耗指数} = \frac{V_t}{V_s} \times 100\%$$

V_s --标准配方橡胶的磨耗体积。

V_t --改性橡胶的磨耗体积。

磨耗指数(%)：将纯橡胶的磨耗体积测定值为基数，其它改性胶的磨耗体积测定值占纯橡胶测定值的百分数即为磨耗指数。

(3) 动态力学性能试验(测定湿滑)：采用美国 Rheometric Scientific 公司生产的 DMTA IV (动态机械热分析仪) 测试，试验条件为 10Hz, 0.5% 应变，升温速度 2°C/min。

胶料在湿表面上的摩擦与滞后损失有关，通常采用 0°C 下的 $\tan\delta$ 表征抗湿滑性能。0°C 下的 $\tan\delta$ 值越大，轮胎在湿路面上的牵引性能越好。

抗湿滑指数(%)：将纯橡胶的抗湿滑测定值 $\tan\delta$ 为基数，其它改性胶的抗湿滑测定值占纯橡胶抗湿滑测定值的百分数即为抗湿滑指数。

(4) 力学性能：按有关标准要求测定。

(5) 辐照交联橡胶胶乳的凝胶含量的测定：将胶乳按照一定的条件进行辐照交联后，进行喷雾干燥，得到全硫化粉末橡胶，然后按照国际专利申请 WO01/40356 (优先权日 1999 年 12 月 3 日) 中公开的方法测定全硫化粉末橡胶的凝胶含量，就是该辐照交联后橡胶胶乳的凝胶含量。

(二) 改性橡胶母料及乳聚丁苯橡胶组合物的实施例及对比例

原料：

乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502：固含量 20 wt %，结合苯乙烯含量 23 wt %，门尼粘度 50，齐鲁石化公司橡胶厂生产。

乳聚丁苯橡胶：块状生胶，牌号：SBR1500，南通中华化学工业有限公司生产。

丁腈橡胶胶乳：牌号为丁腈-26，肇东市天源化工有限公司生产。

炭黑：N234 天津海豚炭黑有限公司

氧化锌：市售

硬脂酸：市售

硫磺：临沂市罗庄化工厂

促进剂 TBBS：N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺，郑州金山化工厂

氯化钙：市售

淀粉：市售

甘油：市售

5%石碳酸液：市售

胶乳凝并方法：

按照表 1 的配方配置凝并剂溶液，然后按照与凝并剂溶液相同重量的橡胶胶乳加入到该凝并剂溶液中，搅拌 15 分钟后，过滤、洗涤、干燥，得到固态橡胶（生胶）。

表 1

氯化钙	淀粉	甘油	5%wt 石碳酸液	水
8 份	0.8 份	0.3 份	2 份	调至凝并剂溶液总重为 100 份

注：表 1 中均为重量份数

混炼胶的制备及硫化的方法：

一段工艺：

在 Banbury 密炼机(英国 Farrel Bridge 公司产品)中进行，容积 1.57L，转子转速 $80\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ；其过程为：单独加入乳聚丁苯橡胶生胶或者加入本发明所述的改性橡胶组分、乳聚丁苯橡胶生胶、炭黑和其他助剂（硫磺、促进剂、除外）等，放下上顶栓，混炼 3min。排胶（温度在 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ ）。

二段工艺：

将上述一段混炼胶加入硫磺、促进剂后在 XK-160 型开炼机（上海橡胶机械厂产品）上薄通六次，之后下片。然后在 160°C 下按正硫化时间 T_{90} 硫化，然后将硫化橡胶样片制成标准样条，进行各项力学性能测试，其结果如表 3 所示。混炼胶的配方见表 2，单位是重量份数。

实施例 1

1、改性橡胶组分的制备:

(1) 辐照交联丁腈橡胶胶乳的制备:

在固含量为 45%wt 的丁腈橡胶胶乳 (丁腈-26) 中, 按丁腈胶乳固含量的 3%wt 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照交联, 辐照剂量为 3.0Mrad, 得到辐照交联的丁腈橡胶胶乳, 胶乳中辐照交联的丁腈橡胶粒子的平均粒径 100nm, 凝胶含量为 91%。

(2) 胶乳混合与凝并:

将辐照交联后的丁腈橡胶胶乳按照一定的固含量比例加入到未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502 中, 其中辐照交联后的丁腈橡胶胶乳固含量和未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳固含量重量比为 50:50。搅拌器中高速搅拌 15 分钟后, 按照前述胶乳凝并方法凝并得到固态的改性橡胶组分 A。其中凝并剂溶液的组成同表 1。

2、乳聚丁苯橡胶组合物及其硫化胶制备:

将上述所得改性橡胶组分 A 作为母胶, 并与其他相关助剂添加到块状生胶 (乳聚丁苯橡胶 SBR1500) 中进行混炼, 得到混炼胶, 其配方组成以重量份数计见表 2, 混炼胶的制备及硫化方法同前所述。然后将硫化橡胶样片制成标准样条, 进行各项力学性能测试, 其结果如表 3 所示。

实施例 2

1、改性橡胶组分的制备:

按照和实施例 1 相同的方法进行辐照交联丁腈橡胶胶乳的制备和胶乳混合与凝并, 只是辐照交联后的丁腈橡胶胶乳固含量和未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳固含量重量比变为 80:20, 得到固态的改性橡胶组分 B。

2、乳聚丁苯橡胶组合物及其硫化胶制备:

将上述所得改性橡胶组分 B 作为母胶, 并与其他相关助剂添加到块状生胶 (乳聚丁苯橡胶 SBR1500) 中进行混炼, 得到混炼胶, 其配方组成以重量份数计见表 2, 混炼胶的制备及硫化方法同前所述。然后将硫化橡胶样片制成标准样条, 进行各项力学性能测试, 其结果如表 3 所示。

比较例 1

将单纯的乳聚丁苯橡胶生胶 (乳聚丁苯橡胶 SBR1500) 采用同实施例 1 步骤 2 中相同混炼及硫化工艺, 进行混炼和硫化。具体橡胶组合物的混炼胶

配方组成列于表 2。硫化胶性能见表 3。

表 2 比较例和实施例配方

材料名称	比较例 1	实施例 1	实施例 2
*SBR1500	100	95	96.25
改性橡胶组分 A	——	5	——
改性橡胶组分 B	——	——	3.75
3 [#] 炭黑	50	50	50
氧化锌	3	3	3
硬脂酸	1	1	1
硫磺	1.75	1.75	1.75
TBBS	1	1	1
合计	156.75	156.75	156.75

表 3 比较例和实施例的主要性能

项 目	比较例 1	实施例 1	实施例 2	测试标准
硬度 (邵尔 A)	70	69	67	GB/T531.1-2008
300%定伸应力 /MPa	18.0	18.2	17.4	GB/T528-1998
拉伸强度/MPa	26.4	27.2	24.2	GB/T528-1998
拉断伸长率/%	407	422	386	GB/T528
永久变形/%	3	--	3	GB/T528
压缩疲劳温升/℃	38.25	38.7	39	GB/T1687-1993
回弹性/%	50	50	50	GB/T1681-2009
滚动阻力指数/%	100	97.9	97.8	——
磨耗指数/%	100	82.1	84.9	GB/T 1689-1998
抗湿滑指数/%	100	106	116	——

从表 3 结果可以看出, 采用本发明的橡胶组合物其硫化胶的滚动阻力指数、磨耗指数、抗湿滑指数可以得到同时的提高, 使所制备的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性, 同时具有优异的耐磨性, 其原因就是

辐照交联后的具有交联结构的丁腈橡胶粒子以 50 至 200nm 的细小粒径分散在连续相的乳聚丁苯橡胶基体中。本发明的橡胶组合物的这种特性特别适合用作汽车用胎面胶。由于本发明的橡胶组合物“魔三角”的三个参数都得到提高，可以根据实际应用时的对这三个参数的具体要求，提过添加其他助剂来调节橡胶组合物的总体综合性能，从而给制备不同性能需求的胎面胶带来更大的调节余地。

(三) 改性橡胶母料及充油乳聚丁苯橡胶组合物实施例及对比例

原料:

乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502: 固含量 20 wt %, 结合苯乙烯含量 23 wt %, 门尼粘度 50, 齐鲁石化公司橡胶厂生产。

充油乳聚丁苯橡胶: 充油块状生胶, 牌号: SBR1712, 中国石化齐鲁石化分公司生产。

丁腈橡胶胶乳: 牌号为丁腈-26, 肇东市天源化工有限公司生产。

炭黑: N234 天津海豚炭黑有限公司

氧化锌: 市售

硬脂酸: 市售

硫磺: 临沂市罗庄化工厂

促进剂 TBBS: N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺, 郑州金山化工厂

氯化钙: 市售

淀粉: 市售

甘油: 市售

5%石碳酸液: 市售

胶乳凝并方法:

按照表 4 的配方配置凝并剂溶液, 然后按照与凝并剂溶液相同重量的橡胶胶乳加入到该凝并剂溶液中, 搅拌 15 分钟后, 过滤、洗涤、干燥, 得到固态橡胶(生胶)。

表 4

氯化钙	淀粉	甘油	5%wt 石碳酸液	水
8 份	0.8 份	0.3 份	2 份	调至凝并剂溶液总重为 100 份

注：表 4 中均为重量份数

混炼胶的制备及硫化的方法：

一段工艺：

在 Banbury 密炼机(英国 Farrel Bridge 公司产品)中进行, 容积 1.57L, 转子转速 $80\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$; 其过程为: 单独加入充油乳聚丁苯橡胶生胶或者加入本发明所述的改性橡胶母料、充油乳聚丁苯橡胶生胶、炭黑和其他助剂(硫磺、促进剂、除外)等, 放下上顶栓, 混炼 3min。排胶(温度在 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$)。

二段工艺：

将上述一段混炼胶加入硫磺、促进剂后在 XK-160 型开炼机(上海橡胶机械厂产品)上薄通六次, 之后下片。然后在 160°C 下按正硫化时间 T_{90} 硫化, 然后将硫化橡胶样片制成标准样条, 进行各项力学性能测试, 其结果如表 6 所示。混炼胶的配方见表 5, 单位是重量份数。

实施例 3 至 4

1、改性橡胶母料的制备：

(1) 辐照交联丁腈橡胶胶乳的制备：

在固含量为 45%wt 的丁腈橡胶胶乳(丁腈-26)中, 按丁腈胶乳固含量的 3%wt 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照交联, 辐照剂量为 3.0Mrad, 得到辐照交联的丁腈橡胶胶乳, 胶乳中辐照交联的丁腈橡胶粒子的平均粒径 100nm, 凝胶含量为 91%。

(2) 胶乳混合与凝并：

将辐照交联后的丁腈橡胶胶乳按照一定的固含量比例加入到未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502 中, 其中辐照交联后的丁腈橡胶胶乳固含量和未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳固含量重量比为 50:50。搅拌器中高速搅拌 15 分钟后, 按照前述胶乳凝并方法凝并得到固态的改性橡胶母料 A。其中凝并剂溶液的组成同表 4。

2、充油乳聚丁苯橡胶组合物及其硫化胶制备:

将上述所得改性橡胶母料 A 作为母胶,并与其他相关助剂添加到块状生胶(充油乳聚丁苯橡胶 SBR1712)中进行混炼,得到混炼胶,其配方组成以重量份数计见表 5,混炼胶的制备及硫化方法同前所述。然后将硫化橡胶样片制成标准样条,进行各项力学性能测试,其结果如表 6 所示。

实施例 5 至 6

1、改性橡胶母料的制备:

按照和实施例 3 相同的方法进行辐照交联丁腈橡胶胶乳的制备和胶乳混合与凝并,只是辐照交联后的丁腈橡胶胶乳固含量和未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳固含量重量比变为 80:20,得到固态的改性橡胶母料 B。

2、充油乳聚丁苯橡胶组合物及其硫化胶制备:

将上述所得改性橡胶母料 B 作为母胶,并与其他相关助剂添加到块状生胶(充油乳聚丁苯橡胶 SBR1712)中进行混炼,得到混炼胶,其配方组成以重量份数计见表 5,混炼胶的制备及硫化方法同前所述。然后将硫化橡胶样片制成标准样条,进行各项力学性能测试,其结果如表 6 所示。

比较例 2

将单纯的充油乳聚丁苯橡胶生胶(充油乳聚丁苯橡胶 SBR1712)采用同实施例 3 步骤 2 中相同混炼及硫化工艺,进行混炼和硫化。具体橡胶组合物的混炼胶配方组成列于表 5。硫化胶性能见表 6。

表 5 比较例和实施例配方

材料名称	比较例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
*SBR1712	100	100	100	100	100
改性橡胶母料 A	——	11	16	——	——
改性橡胶母料 B	——	——	——	7	10
3 [#] 炭黑	50	50	50	50	50
氧化锌	3	3	3	3	3
硬脂酸	1	1	1	1	1
硫磺	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
TBBS	1	1	1	1	1

合计	156.75	156.75	156.75	156.75	156.75
----	--------	--------	--------	--------	--------

表 6 比较例和实施例的主要性能

项 目	比较 例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	测试标准
硬度 (邵尔 A)	61	64	64	63	64	GB/T531.1-2008
300%定伸应 力/MPa	11.2	13.9	14.2	13.7	14.2	GB/T528-1998
拉 伸 强 度 /MPa	20.2	19.6	20.1	20.1	18.8	GB/T528-1998
拉断伸长率 /%	485	423	407	418	382	GB/T528
永久变形/%	17	11	13	14	9	GB/T528
压缩疲劳温 升/℃	33.4	35.6	34.2	33.9	33.8	GB/T1687-1993
回弹性/%	39	40	39	39	39	GB/T1681-2009
滚动阻力指 数/%	100	94.3	93.9	97.6	95.8	_____
磨耗指数/%	100	62.7	96.5	95.1	85.9	GB/T 1689-1998
抗湿滑指数 /%	100	108	105	110	110	_____

从表 6 结果可以看出, 采用本发明的橡胶组合物其硫化胶的滚动阻力指数、磨耗指数、抗湿滑指数可以同时得到改善, 而且效果明显, 使所制备的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性, 同时具有优异的耐磨性。其原因就是辐照交联后的具有交联结构的丁腈橡胶粒子以 50 至 200nm 的细小粒径分散在连续相的丁苯橡胶基体中。本发明的橡胶组合物的这种特性特别适合用作汽车用胎面胶。由于本发明的橡胶组合物“魔三角”的三个参数都

得到改善，可以根据实际应用时的对这三个参数的具体要求，提过添加其他助剂来调节橡胶组合物的总体综合性能，从而给制备不同性能需求的胎面胶带来更大的调节余地。

(四) 改性橡胶母料及聚丁二烯橡胶组合物实施例及对比例

原料:

乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502: 固含量 20 wt %, 结合苯乙烯含量 23 wt %, 门尼粘度 50, 齐鲁石化公司橡胶厂生产。

聚丁二烯橡胶: 块状生胶, 牌号: BR9000, 中国石化燕山石化分公司生产。

丁腈橡胶胶乳: 牌号为丁腈-26, 肇东市天源化工有限公司生产。

炭黑: N234 天津海豚炭黑有限公司

氧化锌: 市售

硬脂酸: 市售

硫磺: 临沂市罗庄化工厂

促进剂 TBBS: N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺, 郑州金山化工厂

氯化钙: 市售

淀粉: 市售

甘油: 市售

5%石碳酸液: 市售

胶乳凝并方法:

按照表 7 的配方配置凝并剂溶液, 然后按照与凝并剂溶液相同重量的橡胶胶乳加入到该凝并剂溶液中, 搅拌 15 分钟后, 过滤、洗涤、干燥, 得到固态橡胶 (生胶)。

表 7

氯化钙	淀粉	甘油	5%wt 石碳酸液	水
8 份	0.8 份	0.3 份	2 份	调至凝并剂溶液总重为 100 份

注: 表 7 中均为重量份数

混炼胶的制备及硫化的方法:

一段工艺:

在 Banbury 密炼机(英国 Farrel Bridge 公司产品)中进行, 容积 1.57L, 转子转速 $80\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$; 其过程为: 单独加入聚丁二烯橡胶生胶或者加入本发明所述的改性橡胶母料、聚丁二烯橡胶生胶、炭黑和其他助剂(硫磺、促进剂、除外)等, 放下上顶栓, 混炼 3min。排胶(温度在 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$)。

二段工艺:

将上述一段混炼胶加入硫磺、促进剂后在 XK-160 型开炼机(上海橡胶机械厂产品)上薄通六次, 之后下片。然后在 160°C 下按正硫化时间 T_{90} 硫化, 然后将硫化橡胶样片制成标准样条, 进行各项力学性能测试, 其结果如表 9 所示。混炼胶的配方见表 8, 单位是重量份数。

实施例 7

1、改性橡胶母料的制备:

(1) 辐照交联丁腈橡胶胶乳的制备:

在固含量为 45%wt 的丁腈橡胶胶乳(丁腈-26)中, 按丁腈胶乳固含量的 3%wt 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照交联, 辐照剂量为 3.0Mrad, 得到辐照交联的丁腈橡胶胶乳, 胶乳中辐照交联的丁腈橡胶粒子的平均粒径 100nm, 凝胶含量为 91%。

(2) 胶乳混合与凝并:

将辐照交联后的丁腈橡胶胶乳按照一定的固含量比例加入到未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502 中, 其中辐照交联后的丁腈橡胶胶乳固含量和未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳固含量重量比为 80:20。搅拌器中高速搅拌 15 分钟后, 按照前述胶乳凝并方法凝并得到固态的改性橡胶母料。其中凝并剂溶液的组成同表 7。

2、聚丁二烯橡胶组合物及其硫化胶制备:

将上述所得改性橡胶母料作为母胶, 并与其他相关助剂添加到块状生胶(聚丁二烯橡胶 BR9000)中进行混炼, 得到混炼胶, 其配方组成以重量份数计见表 8, 混炼胶的制备及硫化方法同前所述。然后将硫化橡胶样片制成标准样条, 进行各项力学性能测试, 其结果如表 9 所示。

比较例 3

将单纯的聚丁二烯橡胶生胶（聚丁二烯橡胶 BR9000）采用同实施例 7 步骤 2 中相同混炼及硫化工艺，进行混炼和硫化。具体橡胶组合物的混炼胶配方组成列于表 8。硫化胶性能见表 9。

表 8 比较例和实施例配方

材料名称	比较例 3	实施例 7
*BR9000	100	100
改性橡胶母料	——	10
3 [#] 炭黑	50	50
氧化锌	3	3
硬脂酸	1	1
硫磺	1.75	1.75
TBBS	1	1
合计	156.75	156.75

表 9 比较例和实施例的主要性能

项 目	比较例 3	实施例 7	测试标准
硬度（邵尔 A）	58	59	GB/T531.1-2008
300% 定伸应力 /MPa	9.70	10.8	GB/T528-1998
拉伸强度/MPa	14.9	15.2	GB/T528-1998
拉断伸长率/%	416	372	GB/T528
永久变形/%	6	2	GB/T528
压缩疲劳温升/℃	39.7	39.2	GB/T1687-1993
回弹性/%	55	55	GB/T1681-2009
磨耗指数/%	100	124	GB/T 1689-1998

抗湿滑指数/%	100	112	_____
滚动阻力指数/%	100	98.8	_____

从表 9 结果可以看出, 聚丁二烯橡胶本身的特点就是耐磨性能特别好, 但抗湿滑性不佳, 本发明的橡胶组合物在维持了聚丁二烯橡胶本身的较好的耐磨性能的情况下, 还能够显著提高抗湿滑指数, 同时降低滚动阻力, 使所制备的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性, 同时具有优异的耐磨性, 其原因就是辐照交联后的具有交联结构的丁腈橡胶粒子以 50 至 200nm 的细小粒径分散在连续相的聚丁二烯橡胶基体中。本发明的橡胶组合物的这种特性特别适合用作汽车用胎面胶。并且可以根据实际应用时的对这三个参数的具体要求, 提过添加其他助剂来调节橡胶组合物的总体综合性能, 从而给制备不同性能需求的胎面胶带来更大的调节余地。

(五) 改性橡胶母料及溶聚丁苯橡胶组合物实施例及对比例

原料:

乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502: 固含量 20 wt %, 结合苯乙烯含量 23 wt %, 门尼粘度 50, 齐鲁石化公司橡胶厂生产。

溶液聚合方法制备的溶聚丁苯橡胶: 块状生胶, 牌号: T2000R, 中国石化上海高桥石化分公司生产。

丁腈橡胶胶乳: 牌号为丁腈-26, 肇东市天源化工有限公司生产。

炭黑: N234 天津海豚炭黑有限公司

氧化锌: 市售

硬脂酸: 市售

硫磺: 临沂市罗庄化工厂

促进剂 TBBS: N-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺, 郑州金山化工厂

氯化钙: 市售

淀粉: 市售

甘油: 市售

5%石碳酸液: 市售

胶乳凝并方法:

按照表 10 的配方配置凝并剂溶液, 然后按照与凝并剂溶液相同重量的橡胶胶乳加入到该凝并剂溶液中, 搅拌 15 分钟后, 过滤、洗涤、干燥, 得到固态橡胶(生胶)。

表 10

氯化钙	淀粉	甘油	5%wt 石碳酸液	水
8 份	0.8 份	0.3 份	2 份	调至凝并剂溶液总重为 100 份

注: 表 10 中均为重量份数

混炼胶的制备及硫化的方法:

一段工艺:

在 Banbury 密炼机(英国 Farrel Bridge 公司产品)中进行, 容积 1.57L, 转子转速 $80\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$; 其过程为: 单独加入溶聚丁苯橡胶生胶或者加入本发明所述的改性橡胶组分、溶聚丁苯橡胶生胶、炭黑和其他助剂(硫磺、促进剂、除外)等, 放下上顶栓, 混炼 3min。排胶(温度在 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$)。

二段工艺:

将上述一段混炼胶加入硫磺、促进剂后在 XK-160 型开炼机(上海橡胶机械厂产品)上薄通六次, 之后下片。然后在 160°C 下按正硫化时间 T_{90} 硫化, 然后将硫化橡胶样片制成标准样条, 进行各项力学性能测试, 其结果如表 12 所示。混炼胶的配方见表 11, 单位是重量份数。

实施例 8

1、改性橡胶组分的制备:

(1) 辐照交联丁腈橡胶胶乳的制备:

在固含量为 45%wt 的丁腈橡胶胶乳(丁腈-26)中, 按丁腈胶乳固含量的 3%wt 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照交联, 辐照剂量为 3.0Mrad, 得到辐照交联的丁腈橡胶胶乳, 胶乳中辐照交联的丁腈橡胶粒子的平均粒径 100nm, 凝胶含量为 91%。

(2) 胶乳混合与凝并:

将辐照交联后的丁腈橡胶胶乳按照一定的固含量比例加入到未交联的

乳聚丁苯橡胶胶乳 SBR1502 中,其中辐照交联后的丁腈橡胶胶乳固含量和未交联的乳聚丁苯橡胶胶乳固含量重量比为 80:20。搅拌器中高速搅拌 15 分钟后,按照前述胶乳凝并方法凝并得到固态的改性橡胶组分 1。其中凝并剂溶液的组成同表 10

2、溶聚丁苯橡胶组合物及其硫化胶制备:

将上述所得改性橡胶组分作为母胶,并与其他相关助剂添加到块状生胶(溶聚丁苯橡胶 T2000R)中进行混炼,得到混炼胶,其配方组成以重量份数计见表 11,混炼胶的制备及硫化方法同前所述。然后将硫化橡胶样片制成标准样条,进行各项力学性能测试,其结果如表 12 所示。

比较例 4

将单纯的溶聚丁苯橡胶生胶(溶聚丁苯橡胶 T2000R)采用同实施例 8 步骤 2 中相同混炼及硫化工艺,进行混炼和硫化。具体橡胶组合物的混炼胶配方组成列于表 11。硫化胶性能见表 12。

表 11 比较例和实施例配方

材料名称	比较例 4	实施例 8
*T2000R	100	91.25
改性橡胶组分 1	——	8.75
3 [#] 炭黑	50	50
氧化锌	3	3
硬脂酸	1	1
硫磺	1.75	1.75
TBBS	1	1
合计	156.75	156.75

表 12 比较例和实施例的主要性能

项 目	比 较 例 4	实施例 8	测试标准
硬度(邵尔 A)	66	68	GB/T531.1-2008

300%定伸应力 /MPa	17.0	--	GB/T528-1998
拉伸强度/MPa	22.7	--	GB/T528-1998
拉断伸长率/%	375	346	GB/T528
压缩疲劳温升/°C	41.4	37.3	GB/T1687-1993
回弹性/%	56	55	GB/T1681-2009
磨耗指数/%	100	94.9	GB/T 1689-1998
抗湿滑指数/%	100	133	—————
滚动阻力指数/%	100	100	

从表 12 结果可以看出,溶聚丁苯橡胶本身的特点就是滚动阻力性能好,本发明的橡胶组合物在维持了溶聚丁苯橡胶本身低的滚动阻力的情况下,还能够提高磨耗指数、抗湿滑指数,使所制备的硫化胶不仅具有较低的滚动阻力和优异的耐湿滑性,同时具有优异的耐磨性,其原因就是辐照交联后的具有交联结构的丁腈橡胶粒子以 50 至 200nm 的细小粒径分散在连续相的溶聚丁苯橡胶基体中。本发明的橡胶组合物的这种特性特别适合用作汽车用胎面胶。还可以根据实际应用时的对这三个参数的具体要求,提过添加其他助剂来调节橡胶组合物的总体综合性能,从而给制备不同性能需求的胎面胶带来更大的调节余地。

权 利 要 求

1、一种改性橡胶母料，包含未交联橡胶和分散在其中的具有交联结构的橡胶粒子；其中具有交联结构的橡胶粒子为合成橡胶粒子或/和天然橡胶粒子，平均粒径为 20~500nm，优选 50~200nm，更优选 70~200nm，凝胶含量为 60%重量或更高，优选为 75%重量或更高；其中未交联橡胶为丁苯橡胶；所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联橡胶的重量比为大于 20：80，小于或等于 80：20。

2、根据权利要求 1 所述的改性橡胶母料，其特征在于所述具有交联结构的橡胶粒子为以下任何一种或几种：天然橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子、丁腈橡胶粒子、羧基丁腈橡胶粒子、氯丁橡胶粒子、聚丁二烯橡胶粒子、硅橡胶粒子、丙烯酸酯橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶粒子、丁苯吡橡胶粒子、丁苯橡胶粒子、羧基丁苯橡胶粒子，更优选以下任何一种或几种：丁苯吡橡胶粒子、丁腈橡胶粒子，更优选丁腈橡胶粒子。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的改性橡胶母料，其特征在于所述具有交联结构的橡胶粒子为均相结构。

4、根据权利要求 1~3 之任一项所述的改性橡胶母料，其特征在于所述具有交联结构的橡胶粒子与未交联橡胶的重量比为 30：70-80：20，优选为 40：60-80：20。

5、根据权利要求 1~4 之任一项所述的改性橡胶母料，其特征在于所述改性橡胶母料由包括将未交联橡胶胶乳与具有交联结构的橡胶粒子的胶乳在内的组分混合均匀后凝并而得；其中具有交联结构的橡胶粒子的胶乳为经过辐照交联后得到的橡胶胶乳。

6、一种根据权利要求 1 至 5 之任一项所述的改性橡胶母料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将合成橡胶或/和天然橡胶胶乳经过辐照交联，使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子具有交联结构，达到所述凝胶含量，并使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内；

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与所述未交联橡胶的重量比计，取上述辐照交联的合成橡胶或/和天然橡胶胶乳与所述未交联橡胶的胶

乳进行混合至均匀；

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶母料。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于所述合成橡胶或/和天然橡胶胶乳是以下任何一种或几种：天然橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、羧基丁腈橡胶胶乳、氯丁橡胶胶乳、聚丁二烯橡胶胶乳、硅橡胶胶乳或丙烯酸酯橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳等，优选以下任何一种或几种：丁腈橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳，更优选以下任何一种或几种：丁苯吡橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳，更优选丁腈橡胶胶乳。

8、一种橡胶组合物，包含有共混的权利要求 1 至 5 之任一项所述的改性橡胶母料和基础橡胶；以基础橡胶为 100 重量份计，所述改性橡胶母料为 1~70 重量份，优选 1~40 重量份，更优选 1~30 重量份。

9、根据权利要求 8 所述的橡胶组合物，其特征在于所述基础橡胶为以下任何一种或几种：天然橡胶、改性天然橡胶、合成橡胶；例如可以是下列中的任何一种或几种：天然橡胶、溶聚丁苯橡胶或其充油产品、乳聚丁苯橡胶或其充油产品、聚丁二烯橡胶或其充油产品，优选下列中的任何一种或几种：溶聚丁苯橡胶或其充油产品、乳聚丁苯橡胶或其充油产品、聚丁二烯橡胶或其充油产品。

10、一种根据权利要求 8 或 9 所述的橡胶组合物的制备方法，包括按所述量将所述改性橡胶母料和所述基础橡胶混炼得到橡胶组合物。

11、根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于所述改性橡胶母料的制备方法包括以下步骤：

(1) 将合成橡胶或/和天然橡胶胶乳经过辐照交联，使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子具有交联结构，达到所述凝胶含量，并使胶乳中的合成橡胶或/和天然橡胶粒子固定在所述平均粒径范围内；

(2) 然后按所述具有交联结构的橡胶粒子与所述未交联橡胶的重量比计，取上述辐照交联的合成橡胶或/和天然橡胶胶乳与所述未交联橡胶的胶乳进行混合至均匀；

(3) 将以上所得混合胶乳进行共凝并得所述改性橡胶母料。

12、一种根据权利要求 8 或 9 所述橡胶组合物制备的硫化胶。