

对乙烯苯磺酸钠改性炭黑母炼胶的制备及性能

何雪莲, 韩晶杰, 许海燕, 吴驰飞

(华东理工大学高分子合金研究室, 上海 200237)

摘要: 采用固相原位聚合接枝方法制备了对乙烯苯磺酸钠(NASS)改性的亲水性纳米炭黑。热重分析结果表明, NASS 成功地接枝到炭黑表面, 其接枝率为 2.5%。水分散性测试结果表明, 改性炭黑在水介质中分散稳定。扫描电子显微镜照片表明, 改性炭黑以聚集体尺寸均匀分散于橡胶基体中。改性炭黑填充的天然胶乳硫化胶的物理性能有了较大幅度的提高, 其中撕裂强度提高了 160%。

关键词: 改性炭黑; 对乙烯苯磺酸钠; 热重分析; 扫描电子显微镜; 撕裂强度

炭黑作为重要的补强填料在橡胶工业中广泛应用。炭黑与胶乳直接共混制备炭黑母炼胶, 炭黑的分散性好, 可节省混炼时间和混炼能耗, 解决了橡胶混炼过程中的炭黑粉尘和胶料臭味造成的严重环境污染, 具有很高的工业应用价值。但是, 由于炭黑比表面积大、表面活性高, 粒子间相互作用力强, 极易团聚; 表面强烈的疏水性使其在胶乳中的分散稳定性很差, 即使在分散剂存在下, 在混合及凝固过程中仍极易沉降, 极大地影响了在橡胶基体中的分散, 从而降低了产品性能, 限制了在胶乳中的应用。

目前, 通过表面活性剂分散炭黑和改进絮凝干燥工艺等已经在工业上普遍使用, 在一定程度上改善了炭黑在胶乳中的分散性, 提高了硫化胶的物理性能, 但其从混合、凝固及干燥工艺上来改善炭黑的分散性, 对工艺条件要求非常高, 难以规模化生产。笔者将分散在水溶液中、具有聚集体尺寸分布和良好分散性的乙烯苯磺酸钠改性的纳米炭黑(亲水性炭黑, Hydrophilic GCB)直接与胶乳混合, 制备湿法炭黑母炼胶(Hydrophilic-CMB), 实现对硫化胶的补强, 从而提高硫化胶的物理性能。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳, 由江西耐普集团提供; 对乙烯苯磺酸钠(NASS), 由日本柯尼卡美能达公司提供; 炭

黑 N220, 由三菱化学工业株式会社提供; 其余材料均为商业产品。

1.2 试样制备

将炭黑和 NASS 在一定温度、一定转速的条件下, 于 Haake 转矩流变仪中固相共混, 制备亲水性纳米炭黑。然后将其配制成水分散液, 与天然胶乳在一定条件下共混, 制备炭黑母炼胶。

胶料混炼采用 $\Phi 160$ 双辊开炼机, 辊筒转速比为 1.2。

配方: NR 100, 炭黑(改性炭黑) 变量, 硫黄 1.2, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 促进剂 ZDC 0.2, 促进剂 NOBS 1。混炼胶采用 MDR2000 型硫化仪测定正硫化时间, 并据此在 50 t 电热硫化机上于 140 $^{\circ}\text{C}$, 10 MPa 压力下硫化。

1.3 测试方法

将炭黑与改性炭黑用热失重分析仪(SDT Q600 V5.0 Build63, TA)进行热重分析, 试验条件为: 氮气气氛, 0 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。将硫化胶样片在液氮中脆断, 采用 JEOL JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM, 日本产)对断面进行形貌观察。用长春智能仪器设备有限公司生产的 WSN-20KN 型万能试验机按照 GB/T 530—1981 进行撕裂性能测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑与亲水性炭黑的热重分析

图 1 是炭黑与亲水性炭黑的热重曲线。从图

中可以看出,炭黑几乎没有质量损失,而亲水性炭黑在 300 ℃有 5%的质量损失率,说明 NASS 小分子在炭黑表面聚合接枝,接枝率(Gr)为 2.5%。计算公式如下:

$$Gr = \frac{W_A - W_B}{W_A} \times 100\%$$

其中,WA, WB 分别是亲水性炭黑与炭黑在 600 ℃的氮气气氛中的残余物质质量。

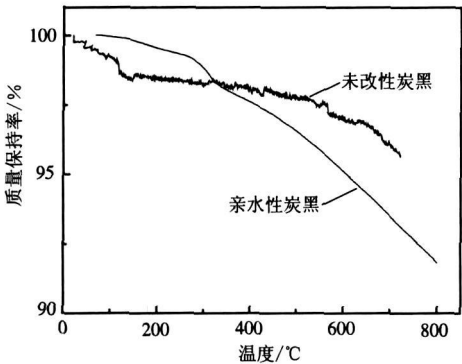


图1 炭黑与亲水性炭黑的热重曲线

2.2 炭黑与亲水性炭黑在水介质中的分散性

表1是亲水性炭黑和炭黑在水介质中的分散稳定性测试结果。由于亲水性炭黑表面聚合物接枝层的磺酸基官能团在水介质中的静电排斥和位阻作用,使接枝炭黑更好地分散在水介质中,并获得了稳定的以聚集体尺寸分布的水分散液。

表1 炭黑与亲水性炭黑在水介质中的分散性

品 种	炭黑分散度(100 g 水)/g
炭黑	3
亲水性炭黑	10

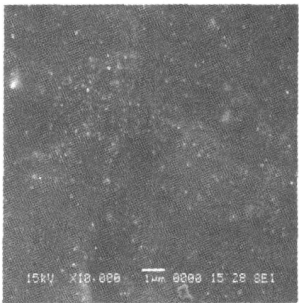
2.3 硫化胶断面形貌观察

我们考察了添加 45 份亲水性炭黑的天然橡胶湿法母炼胶及含 40 份炭黑的干法混炼胶的硫化胶断面 SEM 照片,如图2所示。可以看出,亲水性炭黑在橡胶基体中具有良好的分散性,而干法混入的炭黑在橡胶基体中仍有大量附聚体存在。这主要是由于 NASS 聚合接枝的亲水性炭黑在水介质和天然胶乳中分散均匀,从而最终改善了其在硫化胶基体中的分散性。

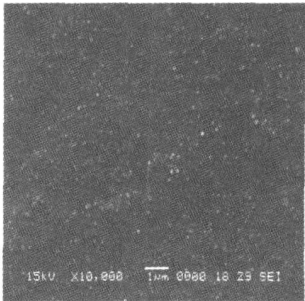
2.4 硫化胶的撕裂性能

通常,由于炭黑在凝固和干燥过程中发生沉降,湿法炭黑母炼胶的硫化胶物理性能较干法混

炼胶差,以往研究人员通过改进生产工艺以缩短凝固干燥时间来降低沉降程度。但是,作者用制备的亲水性炭黑在胶乳中直接分散而且悬浮液均匀稳定,防止了沉降的发生,尝试将其用于天然胶乳湿法制备炭黑母炼胶,获得了具有优异性能的硫化胶。图3是在天然胶乳中加入 40 份炭黑的湿法亲水性炭黑母炼胶硫化胶与传统湿法母炼胶硫化胶及干法混炼胶硫化胶的撕裂性能对比。很

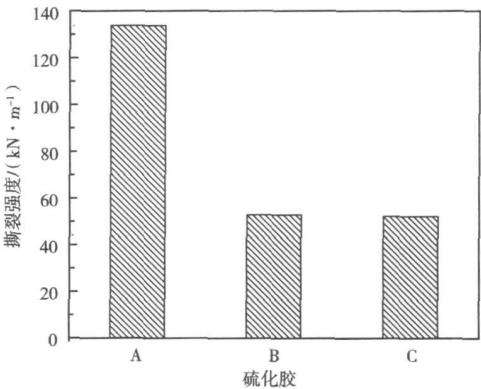


(a)干法炭黑混炼胶



(b)湿法亲水性炭黑母炼胶

图2 炭黑混炼胶和亲水性炭黑母炼胶的硫化胶断面 SEM 照片



A—湿法亲水性炭黑母炼胶的硫化胶;B—湿法炭黑母炼胶的硫化胶;C—干法炭黑混炼胶的硫化胶。

图3 亲水性炭黑母炼胶和炭黑混炼胶的硫化胶撕裂性能

明显,亲水性炭黑制备的湿法母炼胶硫化胶的撕裂强度相对提高近160%。

亲水性炭黑比炭黑表现出更好的补强性能,这是因为炭黑接枝过程中,由于机械力的作用,粒径变小,分布变窄,相对有较高的滞后损失和生热,同时由于聚合物接枝层亲水性磺酸基团的作用,容易形成稳定分散的炭黑水分散液,在与天然胶乳共混时,分散更均匀,与胶乳粒子充分结合,从而获得在橡胶基体中更好的分散性,提高了硫化胶的撕裂强度。图4是改性炭黑母炼胶的硫化胶撕裂性能。可以看出,在炭黑填充量较低(20份)时,湿法亲水性炭黑母炼胶的硫化胶已经具有较高的撕裂强度;随着炭黑用量增大,硫化胶的抗撕裂性能迅速提高。

3 结论

采用固相原位聚合接枝方法制备了NASS改性的亲水性纳米炭黑,由于炭黑表面聚合物层

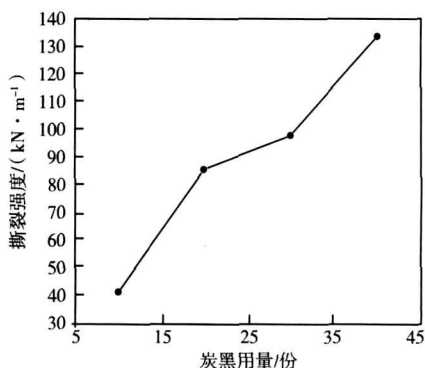


图4 亲水性炭黑母炼胶的硫化胶撕裂性能

的亲水磺酸基团的静电排斥与位阻作用,接枝炭黑在水介质中分散均匀稳定,从而使其以聚集体尺寸均匀分散于橡胶基体中。湿法亲水性纳米炭黑母炼胶的硫化胶撕裂强度较干法炭黑混炼胶的硫化胶提高160%,而且免去炭黑与橡胶混炼,节省能源,减轻环境污染,具有很高的工业应用价值。

参考文献:略



普利司通(欧洲)公司推出节油型轮胎

普利司通(欧洲)公司最近宣布,款型众多的Turanza ER300 Ecopia 轮胎系列将逐渐投放欧洲市场。普利司通以Ecopia为名来代表高节油型的轮胎系列。在日本, Ecopia 轮胎1991年最先被用于电动汽车。在欧洲,大众汽车公司早在1998年就把普利司通的B381 Ecopia 低滚动阻力轮胎装配在3 L的路波(Lupo)轿车上。路波曾被视为当时“世界上最环保的汽车”,每100 km耗油量仅3 L。现在,有几款欧宝Insignia和梅塞德斯S-Class正在被引入现有的各款低滚动阻力Ecopia 轮胎市场,丰田IQ汽车就装配了全新的Ecopia 轮胎。普利司通降低轮胎滚动阻力、减少汽车油耗从而减少二氧化碳排放的主要技术是使用专门研发的Ecopia胶料,这种新胶料以纳米控制技术为基础。Turanza ER300 Ecopia 轮胎将在2009年3月的日内瓦国际汽车展期间投放市场。

艾迪

固铂仿生蜂巢轮胎

固铂轮胎公司与美国威斯康辛州麦迪逊的聚合物研究中心合力开发了一种适用于军队使用的新型仿生非充气轮胎——蜂巢轮胎,其主要用于悍马越野车(见图1)。



图1 装配在悍马越野车上的蜂巢轮胎

与以往悍马越野车装配的跑气保用轮胎相比,蜂巢轮胎具有质量小、强度高、防御能力强(抗一定程度的炸弹和地雷爆炸)、减震性能好的特点,这是其蜂巢结构的优势所在。美国军用车辆已开始使用这种“强悍”的轮胎,而未来将更广泛地使用。

苏博