

白炭黑分散性的改善 及白炭黑分散剂的应用

杜孟成,陈宝喜,李剑波,王华宝

(国家橡胶助剂工程技术研究中心,山东 阳谷 252300)

摘要:从4个方面综述白炭黑分散性的改善途径,重点介绍硅烷偶联剂对白炭黑的改性。对山东阳谷华泰化工股份有限公司生产的白炭黑分散剂 HST 进行了应用研究,并与莱茵塑分 ST 进行对比。结果表明,在高填充白炭黑胶料中加入白炭黑分散剂 HST,可以明显改善白炭黑在胶料中的分散性,提高胶料的流动性,降低混炼能耗,对胶料的物理性能无负面影响,在不影响滚动阻力的情况下提高胶料的抗湿滑性。

关键词:白炭黑改性;硅烷偶联剂;白炭黑分散剂 HST;分散;混炼能耗;抗湿滑性

1 白炭黑分散性的改善途径

在橡胶工业中,白炭黑的应用越来越广泛。在轮胎胶料中用白炭黑部分替代炭黑可以降低轮胎的生热、滚动阻力和油耗,同时还可以提高胎面胶的抗刺扎性、抗崩花掉块性和抗湿滑性。目前,对轮胎胶料的要求是既具有良好的物理性能又具有良好的加工性能。添加白炭黑的胶料虽然具有良好的物理性能,但白炭黑的强极性会导致其与烃类橡胶分子的相容性差,在胶料中不易分散,加工性能差,故其应用受到极大限制。为了提高白炭黑在胶料中的分散性,改善胶料的加工性能,国内外科研工作者从不同方面进行了大量研究并取得了一些成果。从相关文献报道来看,其研究方向可归纳为如下4个方面。

1.1 白炭黑改性

为提高白炭黑与胶料的亲和力,改善白炭黑在胶料中的分散性,常用的方法就是对白炭黑进行改性,改性方法可分为物理改性和化学改性两大类。

物理改性即包覆改性。白炭黑包覆改性就是

采用聚合物等材料将白炭黑表面的羟基包覆起来,减少其表面羟基之间的作用力,达到提高白炭黑分散性的作用。包覆改性后的白炭黑粒子与聚合物相容性好,可以改善白炭黑粒子的稳定性和在介质中的分散性,提高材料的综合性能。采用包覆改性方法对白炭黑表面进行处理将成为改性技术的发展方向。

对于化学改性而言,白炭黑的表面改性剂主要有醇类、硅烷类、氯硅烷类和高聚合物等。在橡胶工业中常用的白炭黑改性剂是硅烷偶联剂,其中又以含硫硅烷偶联剂使用较多。硅烷偶联剂的功能主要是通过化学作用大大提高橡胶与白炭黑之间的相互作用,大幅提高胶料性能。根据目前白炭黑在轮胎胶料中的应用来看,硅烷偶联剂已成为必不可少的助剂。所以近10年来硅烷偶联剂发展很快,尤其是在丁苯橡胶(SBR)、天然橡胶(NR)和顺丁橡胶(BR)等轮胎胶料中的应用进展最快。

自1971年双官能团硅烷偶联剂 TESPT (Si69)出现后,人们开始研究硅烷偶联剂对白炭

黑的改性效果,经过近40年的发展硅烷偶联剂的种类已很多。在橡胶工业中使用较多的是含硫硅烷偶联剂,如Si69、双-[(三乙氧基硅烷基)-丙基]二硫化物(TESPD或Si75)、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷(A189)等,而在轮胎工业中使用最多的是硅烷偶联剂Si69。

含硫硅烷偶联剂与白炭黑之间的硅烷化反应常发生在胶料的混炼阶段,且需要较长的时间和较高的温度才能充分反应,多硫键在混炼温度高于160℃时将发生断裂而参与硫化反应,容易导致胶料焦烧,所以必须考虑硅烷偶联剂与其他配合剂的加料顺序,排胶温度严格控制在140℃以下。另外,在硅烷化反应过程中会有乙醇产生,使成品轮胎中挥发性有机物(VOC)含量增大,导致胶料气孔率增大、气孔增大,影响产品质量。

美国康普顿公司针对高填充白炭黑胶料开发出新一代硅烷偶联剂NXT。硅烷偶联剂NXT与Si69和Si75相比,与白炭黑的反应活性高,混炼时胶料黏度小,生热少,不需要二次混炼,胶料黏弹性和耐磨性能优良。2006年美国康普顿公司又成功开发硅烷偶联剂NXTZ,这在偶联剂产业中是一个重大突破。将硅烷偶联剂NXTZ加入含白炭黑的胎面胶中,在混炼和其它加工过程中不会产生乙醇,采用温度高达170℃的一步混炼工艺也不会引起胶料黏度增大或早期硫化,有助于轮胎企业降低生产成本并改善轮胎的耐磨性、牵引性和滚动阻力等性能,从而降低轮胎油耗。此外,GE实验室试验显示,硅烷偶联剂NXTZ的效能比其他任何硅烷偶联剂都高,表明其可以减量使用。硅烷偶联剂NXTZ的特点是可以降低轮胎总的制造成本,同时满足环保要求。

南京曙光硅烷化工有限公司以双(γ -三乙氧基硅丙基)二硫化物(牌号SG-Si998)和高级醇为原料,在酯交换催化剂条件下合成双(γ -三高级醇基硅丙基)二硫化物(牌号SG-Si997)。经研究表明,使用SG-Si997可提高胶料的混炼温度,而且能减少90%以上VOC的生成。

新型硅烷偶联剂NXT和NXTZ代表着未来硅烷偶联剂的开发方向,国内有关单位应借鉴国外研究与应用先进经验,借助现代分析测试手段,

积极开发新型硅烷偶联剂并提高其应用性能。

1.2 白炭黑分散剂

虽然新型偶联剂可以有效降低填料与填料之间的相互作用,显著提高胶料的各方面性能,改善成品轮胎的品质,但相对于传统炭黑胶料来说,白炭黑胶料的加工仍然很困难。因为硅烷偶联剂虽然可以有效减小填料间的相互作用,但同时也会增大聚合物和填料间的相互作用。所以人们在白炭黑胶料中加入白炭黑分散剂。白炭黑分散剂作为一种加工助剂,主要由锌皂、酯和表面活性剂等制备而成。特殊结构的锌皂与橡胶具有良好的相容性,可减少喷霜;特殊结构的酯可以改善胶料中白炭黑的分散性,具有良好的润滑作用,并有助于提高胶料的流动性,一般选择具有弱碱性的酯类。

白炭黑分散剂的作用主要是改善胶料的加工性能。分散剂的加入能极大的提高胶料的混炼效率,在偶联剂用量很小的情况下能有效降低填料之间的相互作用,显著减小混炼胶的门尼黏度,使白炭黑快速混入,提高白炭黑在胶料中的分散程度和分散均匀程度,可将白炭黑在胶料中的分散度提高1个或1个以上等级,并能使胶料物理性能、半成品加工、成品成型性能良好。

国内外科研工作者在白炭黑分散剂领域做了大量的研究,并推出了一系列的产品。例如德国Schill-Seilacher公司的分散剂EF-44,其成分为脂肪酸酯和锌皂与各种表面活性剂的混合物;德国莱茵公司的塑分ST和GT,莱茵塑分ST为特殊的锌皂、烃类及填料的混合物,莱茵塑分GT主要成分是特定相对分子质量分布的锌皂;山东阳谷华泰化工股份有限公司最新研制成功的换代产品白炭黑分散剂HST,以特定碳数分布的混合脂肪酸金属皂盐和脂肪酸酯为主要成分,新型复合活性剂为辅助成分复配而成,该产品可以明显改善胶料的加工性能,提高白炭黑在胶料中的分散性,且对胶料物理性能无不良影响。

1.3 超细纳米化处理

国外的白炭黑基本都实现了高档化,而国内的白炭黑生产工艺大多仍采用普通沉淀法,产品档次低、用途窄,与国外公司的产品相比有很大的差距。高档白炭黑主要依赖进口,所以对白炭黑

进行高档化加工处理、拓宽应用领域在国内显得十分必要和紧迫。对白炭黑进行超细纳米化处理是对白炭黑进行高档化加工的方法之一,所谓超细纳米化,就是将物质实际存在粒子直径控制在纳米级,当粒径小于 100 nm 时,其磁性、催化、热阻和熔点等物理性能都会产生特异性。

国内外在该领域的研究开发工作十分活跃,南昌大学采用此方法对白炭黑进行过高档化处理研究。研究表明,白炭黑进行超细纳米化处理后比表面积大于 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,活性基团增多,白炭黑与橡胶分子间的作用力增强,白炭黑在胶料中的分散度提高。据报道,填充超细纳米白炭黑橡胶制品的拉伸强度和拉伸伸长率可分别提高 16.2% 和 12.5%,其他物理性能也有很大程度的提高。同时也说明,对白炭黑采用超细纳米化处理是提高其分散性的一个重要方法。

1.4 研发与白炭黑相适应的胶种

使汽车获得较低燃油油耗的胶种主要是 SBR,而 SBR 与白炭黑之间相容性不好,加工性能很差。日本科研工作者对溶聚丁苯橡胶(SSBR)进行了化学改性,以改变其微观结构,使其成为适用于填充白炭黑的轮胎胶种。他们还对瑞翁公司开发的乳聚丁苯橡胶(ESBR)进行了研究。试验表明,碱性官能团是提高橡胶与白炭黑之间相容性的重要因素。

目前,与白炭黑相适应的轮胎胶种比较少,随着科技的发展,市场需求进一步提高,将有更多适应白炭黑的胶种被开发出来,这也会成为改善白炭黑分散性的一个重要研究方向。

本工作采用莱茵塑分 ST 作对比样,研究白炭黑分散剂 HST 在高填充白炭黑胶料中的应用性能。

2 实验

2.1 原材料

SBR,牌号 1712,中国石油吉林石化公司产品;NR,牌号 SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;白炭黑 N175,青岛罗地亚公司产品;白炭黑分散剂 HST,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;莱茵塑分 ST,青岛莱茵化学有限公司产品;促

进剂 D 和 CZ,天津有机一厂产品;其它原材料均为市售工业品。

2.2 仪器和设备

XSK-160 型开放式炼胶机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;AGS-5KN 型拉力试验机,岛津仪器(苏州)有限公司产品;GT-7080-S2 型门尼黏度试验机、GT-M2000-A 型密闭模硫化仪、GT-7012-D 型 DIN 磨耗试验机,高铁检测仪器有限公司产品;Lastogrph-67.8S 型流变仪,德国 Gottfer 公司产品;JSM6700F 型扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产品;Rheomix3000OS 型 Haake 转矩流变仪,德国 Haake 公司产品;DMA242 动态热机械分析仪,德国耐驰科技公司产品。

2.3 配方

1* 配方:SBR,76.2;NR,23.8;氧化锌,4;硬脂酸,1.6;白炭黑,51.6;炭黑 N220,4.8;Si69,5.2;防老剂 4020,1.2;防老剂 RD,1.2;防护蜡,0.8;操作油,4.8;促进剂和硫黄,4;其他,3。

2* 配方:SBR,76.2;NR,23.8;氧化锌,4;硬脂酸,1.6;白炭黑,51.6;炭黑 N220,4.8;Si69,5.2;防老剂 4020,1.2;防老剂 RD,1.2;防护蜡,0.8;操作油,4.8;促进剂和硫黄,4;白炭黑分散剂 HST,2.4;其他,3。

3* 配方:SBR,76.2;NR,23.8;氧化锌,4;硬脂酸,1.6;白炭黑,51.6;炭黑 N220,4.8;Si69,5.2;防老剂 4020,1.2;防老剂 RD,1.2;防护蜡,0.8;操作油,4.8;促进剂和硫黄,4;莱茵塑分 ST,2.4;其他,3。

1* 配方胶料不加任何分散剂;2* 配方胶料加入 2.4 份白炭黑分散剂 HST;3* 配方胶料加入 2.4 份莱茵塑分 ST。

2.4 混炼工艺

为了达到理想的效果,将白炭黑分散剂、硅烷偶联剂和白炭黑在混炼前期加入,以防止其它配合剂分子占据填充剂表面而使其活性受到影响以及被其它配合剂吸收。

混炼分为三段,一段、二段在密炼机中进行,三段在开炼机上进行。密炼机起始温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,转子转数 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺见表 1。

表1 混炼工艺

阶段	设备	时间/min	工艺
1段	密炼机	0~1	生胶塑炼
		1~2	加入1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂、白炭黑分散剂、1/2油和硬脂酸
		2~3	加入1/2白炭黑、1/2硅烷偶联剂、1/2油、氧化锌、蜡和防老剂混炼
		6~8	135~140℃排胶
2段	密炼机	0~3	一段混炼胶返炼
		3	130~140℃排胶
3段	开炼机	0~2	二段混炼胶、促进剂和硫黄
		2~3	低于110℃下片

2.5 性能测试

160℃下胶料挤出速度采用流变仪测试;动态力学性能采用动态热机械分析仪测试;白炭黑分散性采用SEM扫描胶料断切面观察,胶料物理性能按相应的国家标准进行测试。

3 结果与讨论

3.1 胶料加工性能

白炭黑分散剂 HST 和莱茵塑分 ST 对白炭黑胶料加工性能的影响见图 1~3。

可以看出,与不添加白炭黑分散剂的 1# 配方胶料相比,加入白炭黑分散剂 HST 和莱茵塑分 ST 的 2# 和 3# 配方胶料的混炼能耗降低,混炼过程中胶料升温减小,胶料的门尼黏度降低,流动性大幅提高;同时也可以看出胶料的门尼黏度降低和挤出速度提高具有很好的相关性。还可以看出,白炭黑分散剂 HST 胶料的性能与莱茵塑分 ST 胶料相当甚至更优。这是因为白炭黑分散剂 HST 组分中的脂肪酸金属皂盐具有良好的塑解性、润滑性以及与橡胶良好的相容性。另外,白炭黑分散剂 HST 中的活性剂在橡胶塑炼过程中可显著降低橡胶的门尼黏度,并缩短胶料的炼胶时间。

以上试验充分说明白炭黑分散剂 HST 在生产中能有效减小混炼能耗,降低生产成本;加快胶料的挤出速度,提高其在螺杆挤出机的生产效率;降低胶料门尼黏度,增大流动性,赋予胶料良好的注射充模性能。

3.2 胶料硫化特性

白炭黑分散剂 HST 和莱茵塑分 ST 对胶料硫化特性的影响见表 2。

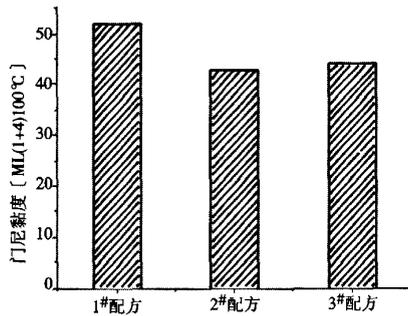


图1 胶料门尼黏度

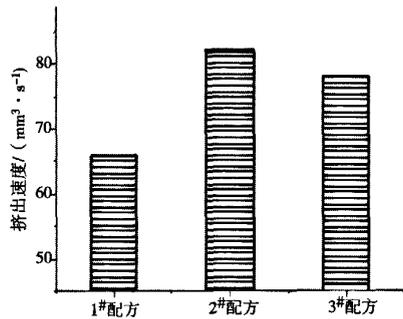


图2 胶料挤出速度

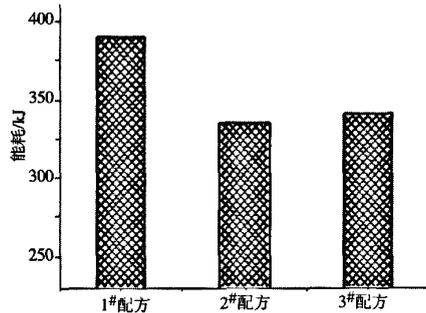


图3 胶料混炼能耗

表2 胶料硫化特性

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方
硫化仪数据(150℃)			
$M_L / (dN \cdot m)$	1.19	0.97	1.02
$M_H / (dN \cdot m)$	19.92	19.66	19.75
t_{10} / min	4.28	4.68	4.77
t_{90} / min	18.98	19.89	19.96

从表 2 可以看出,含有白炭黑分散剂的 2# 和 3# 配方胶料与未添加白炭黑分散剂的 1# 配方胶料的 M_H 值相当。2# 和 3# 配方胶料的 M_L 低于 1# 配方胶料。 M_H 值大,说明胶料的交联密度较

大,定伸应力较高; M_L 值小通常说明填料间相互作用较弱,胶料流动性较好。表2数据表明,白炭黑分散剂 HST 有助于改善胶料的流动性,且对胶料的交联密度影响不大。

在胶料中加入白炭黑分散剂 HST,胶料的焦化时间稍有延长,硫化速度略有延迟,这说明添加白炭黑分散剂 HST 有助于提高胶料的加工安全性能,硫化速度可以通过对硫化体系稍作调整进行改变。

3.3 胶料物理性能和动态力学性能

3种胶料的物理性能和动态力学性能分别见表3和表4。

表3 胶料的物理性能

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方
邵尔 A 型硬度/度	71	70	70
100%定伸应力/MPa	3.2	3.1	3.1
300%定伸应力/MPa	13.1	12.9	12.9
拉伸强度/MPa	19.6	19.3	19.5
拉断伸长率/%	480	520	520
补强指数	4.09	4.16	4.16
撕裂强度/($kN \cdot m^{-1}$)	83	84	85
回弹值/%	39	38	38
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.0672	0.0653	0.0657
动态压缩温升/ $^{\circ}C$	20.1	19.2	18.9
动态压缩永久变形/%	3.0	3.0	3.0

表4 胶料的动态力学性能

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方
$\tan\delta(0^{\circ}C)$	0.443	0.471	0.476
$\tan\delta(60^{\circ}C)$	0.198	0.193	0.191

从表3可以看出,在胶料中加入白炭黑分散剂 HST,胶料的拉断伸长率、撕裂强度有所增大,阿克隆磨耗量有所减小;定伸应力有所下降,但衡量聚合物与填料之间相互作用的100%定伸应力与300%定伸应力的比值没有降低,定伸应力可在适当的硫化速度下恢复;动态压缩温升有下降趋势,可间接说明胶料的耐疲劳性能提高,疲劳破坏寿命延长;其它性能与未添加白炭黑分散剂的1#配方胶料相当。

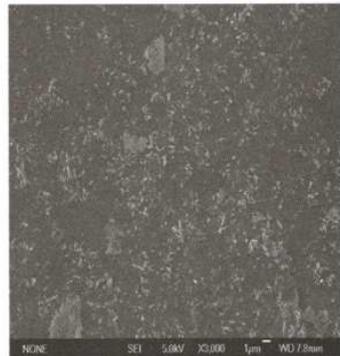
根据温度-时间迭加原理,黏弹性和温度的相

互关系可用来预测轮胎胎面胶的滚动阻力和抗湿滑性能。一般公认 $0^{\circ}C$ 时的 $\tan\delta$ 表征胶料的抗湿滑性能,其数值越大,抗湿滑性能越好,一般此数值达到0.40表示抗湿滑性能较好; $60^{\circ}C$ 时的 $\tan\delta$ 表征轮胎的滚动阻力,数值越小,滚动阻力越低,一般此数值降到0.20表示滚动阻力较低。在冬季轮胎和高性能子午线轮胎中,这2个数据十分重要。由表4可以看出,在胶料中加入白炭黑分散剂 HST,温度为 $0^{\circ}C$ 时的 $\tan\delta$ 值明显增大;温度为 $60^{\circ}C$ 时的 $\tan\delta$ 值略有减小。这说明白炭黑分散剂 HST 能有效提高硫化胶的抗湿滑性能,且对滚动阻力无负面影响。还可以看出,白炭黑分散剂 HST 对胶料物理性能和动态力学的影响与莱茵塑分 ST 相当。

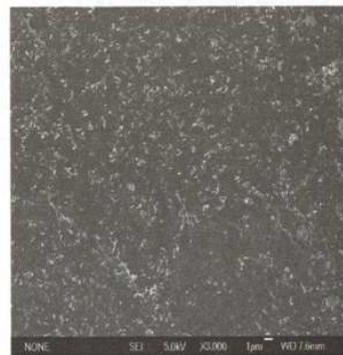
3.4 白炭黑分散性

白炭黑分散剂 HST 和莱茵塑分 ST 对白炭黑分散性的影响如图4所示。

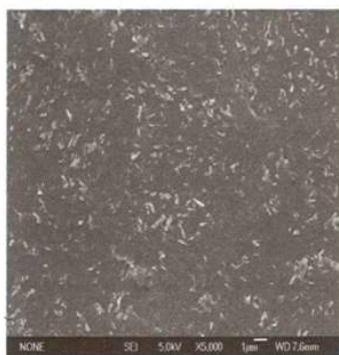
在图4(a)中可以明显观察到未添加白炭黑分散剂的1#配方胶料存在多个未分散的白炭黑



(a) 1# 配方胶料



(b) 2# 配方胶料



(c) 3# 配方胶料

图4 胶料切面 SEM 照片

粒子,而从图4(b)中可以看出白炭黑分散剂 HST 明显改善了白炭黑粒子在胶料中的分散状态,减少了因分散困难产生的结团(白块)。这是因为白炭黑分散剂 HST 中的不饱和脂肪酸金属皂盐具有良好的浸润作用,降低了白炭黑的极性,提高了其在白炭黑和橡胶界面中的乳化分散功能;活性剂还可以对白炭黑表面活化改性,提高其与橡胶的相容性;脂肪酸酯的极性介于脂肪酸金属皂盐和非极性橡胶之间,其可起到相界面黏接剂的作用,提高脂肪酸金属皂盐与橡胶的相互作

用,使强极性物质在非极性橡胶中稳定分散且不返黏。总的来看,加入白炭黑分散剂 HST 后,白炭黑与橡胶的接触面积和相容性大幅提高,结合胶的含量明显增大,胶料的综合补强性能得到大幅度改善。

4 结论

(1)山东阳谷华泰化工股份有限公司新研制的白炭黑分散剂 HST 能明显改善高填充量白炭黑胶料的加工性能,其应用性能与莱茵塑分 ST 相当。

(2)白炭黑分散剂 HST 能改善白炭黑在胶料中的分散性以及胶料的流动性,在胶料混炼、压延、挤出时降低能耗,节约生产成本;对胶料物理性能无不良影响。

(3)白炭黑分散剂 HST 的加入对胶料动态生热无不良影响,而且可以明显提高胶料的抗湿滑性能。

(4)根据胶料断面 SEM 照片可以看出,加入白炭黑分散剂 HST 可显著提高白炭黑在胶料中的分散程度和分散均匀程度。

相关行业

欧盟4月乘用车销量同比下降4.1%

欧洲汽车制造商协会(ACEA)日前公布的数据显示:2011年4月,欧盟乘用车销量108.9万辆,同比下降4.1%;法国标致雪铁龙公司和雷诺汽车公司在欧盟市场的乘用车销量分别下跌18.3%和13.1%;德国大众汽车公司在欧盟市场的乘用车销量上涨3.5%;由于汽车零部件供应短缺,本田汽车公司在欧盟市场的乘用车销量下

降34.3%,而其他日本汽车制造商业绩相对较好,其中日产汽车公司的乘用车销量同比上涨14.5%,三菱汽车公司的乘用车销量上涨47.2%,丰田汽车公司的乘用车销量涨幅相对较低,仅微涨0.3%。2011年1—4月,英国、意大利和西班牙市场的乘用车销量有所下滑,欧盟市场乘用车整体销量下降2.7%。

艾丰

玛斯公司提供热解炭黑造粒设备

玛斯(Mars)矿物公司是美国一家著名的造粒系统设计师和设备生产商,可提供废轮胎高温热解炭黑造粒加工所需的设备。

废轮胎在高温下热解生成的热解炭黑可用作颜料和补强材料,广泛用于汽车橡胶制品、涂料、

沥青屋面材料、橡胶软管、垫片、胶带、塑料制品、印刷油墨、静电复印墨粉以及电影胶片之中。造粒可以改善这种炭黑的输送和加工性能,为其应用提供更多的市场机会,也提高了产品的附加值。

郭奕