

高分散性白炭黑的分散性测试与研究

董文武, 蒋琦, 夏徐君

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司, 上海 200245)

摘要:采用激光衍射法测试高分散性白炭黑的粒径分布,并根据ISO 5794-3:2011进行高分散性白炭黑应用性能试验,考察高分散性白炭黑粒径分布与其在胶料中分散性的关系。结果表明:采用激光衍射法测得的高分散性白炭黑粒径分布与高分散性白炭黑在胶料中分散性存在较强的相关性,高分散性白炭黑的 D_{50} (颗粒的中位粒径)和 R_{18} (直径大于18 μm 的颗粒占比)越小,高分散性白炭黑在胶料中的分散性越好。

关键词:高分散性白炭黑;分散性;激光衍射法;粒径分布;加工性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;O764 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)06-47-04

20世纪90年代,米其林公司使用法国罗地亚公司的专利白炭黑生产出舒适安全、环保节能的高性能绿色轮胎。近几年,越来越多的原配轮胎明确要求添加白炭黑,使用高分散性白炭黑的绿色轮胎的年均增长率保持在10%~20%。在胎面胶中添加高分散性白炭黑,胶料的加工性能和耐磨性能进一步改善,轮胎的滚动阻力降低,轮胎在湿地、雪地和冰地上的抓着力提高。轮胎滚动阻力占汽车前进阻力的18%~30%,因轮胎滚动阻力的燃油消耗量占燃油总消耗量的14%~17%,如果轮胎滚动阻力降低30%,燃油消耗量可降低4.5%~6.0%^[1]。

分散性是评价白炭黑品质的重要指标之一。目前国内外白炭黑分散性的测试方法主要有3种:光学显微镜法、物理性能法、粒径分布法。(1)光学显微镜法是按GB/T 6030—2006《橡胶中炭黑和炭黑/二氧化硅分散的评估快速比较法》测试,硫化胶按HG/T 2404—2008《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅在丁苯橡胶中的鉴定》制备,白炭黑用量为50份,该方法操作简单,可粗略地反映白炭黑的分散性,但测试结果易受测试人员操作经验和胶料混炼均匀程度等因素影响。(2)物理性能法是按HG/T 2404—2008测试白炭黑胶料的物理性能(硬度、定伸应力和撕裂强度)。该方法比

较繁琐、费时,无法准确地表征白炭黑的分散性。

(3)粒径分布法是可用于生产控制的模拟试验方法,其测试步骤是先用超声波模拟胶料混炼过程中的能量输入,并对白炭黑悬浮液进行超声波处理,再用激光衍射法测定悬浮液中白炭黑附聚体的粒径分布。粒径分布数据中的 D_{50} (粒子的中位粒径,表示体积分数为0.5的粒子直径小于或大于此值)和 R_{18} (直径大于18 μm 的粒子占比)与白炭黑在胶料中的分散性具有良好的相关性,在相同的比表面积下,白炭黑的 D_{50} 和 R_{18} 越小,白炭黑在胶料中的分散性越好。该检测方法能快速、准确和客观地表征白炭黑分散性及材料品质。

双钱集团通过对高分散性白炭黑等的深入研究,主持起草了GB/T 32698—2016《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅粒度分布的测定 激光衍射法》和GB/T 32678—2016《橡胶配合剂 高分散沉淀水合二氧化硅》,填补了国内白炭黑分散性检测相关标准的空白,推动了橡胶及橡胶助剂行业检测技术的进步。

本工作用激光衍射法测试高分散性白炭黑的粒径分布,并采用ISO 5794-3:2011《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 在溶聚丁苯橡胶(SSBR)和丁二烯橡胶(BR)混合物中的鉴定》中的评价配方和混炼工艺进行高分散性白炭黑应用性能试验,以进一步考察高分散性白炭黑粒径分布与高分散性白炭黑在胶料中分散性及其胶料性能的关系,并与普通白炭黑进行对比。

作者简介:董文武(1975—),男,上海人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司高级工程师,硕士,主要从事原材料研发与测试工作。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR)(充油量为37.5份),牌号2466,德国朗盛公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油大庆石化公司产品;炭黑N234,江西黑猫炭黑股份有限公司产品;1[#]普通白炭黑,国内某公司产品;2[#]—5[#]高分散性白炭黑,确成硅化学股份有限公司提供。

1.2 主要设备和仪器

BB430型密炼机,日本Kobe Steel公司产品;XK-160型开炼机,广东湛江机械厂产品;QLB-D型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MS2000型激光粒度分析仪,英国马尔文公司产品;分析天平(精确至0.1 mg),梅特勒-托利多公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;表面粗糙度能量仪,德国赢创集团公司产品;LX-A型硬度计,上海化工机械四厂产品;H10 KS型电子拉力机,英国Hounsfield公司产品;101A-1型烘箱,上海实验仪器厂有限公司产品。

1.3 评价配方

SSBR 96.25, BR 30, 炭黑N330 6.4, 白炭黑(变品种) 80, 偶联剂Si69 6.4, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 环保芳烃油 11.25, 防老剂6PPD 1.5, 防护蜡 1, 促进剂DPG 2, 促进剂CBS 1.5, 促进剂TBzTD 0.2, 硫黄 2.1。

1[#]—5[#]配方胶料分别添加1[#]—5[#]白炭黑。

1.4 混炼工艺

胶料混炼分3段进行。

一段混炼密炼机填充率为0.74, 转子转速为70 r·min⁻¹, 密炼室初始温度为80℃, 压砣压力为0.60 MPa, 混炼工艺为: 生胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 1/2白炭黑、炭黑、偶联剂Si69、氧化锌、硬脂酸、环保芳烃油 $\xrightarrow{60\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{12\text{ s}}$ 剩余1/2白炭黑、防老剂、防护蜡 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 清扫 $\xrightarrow{18\text{ s}}$ 调整转子转速使温度保持在160℃ $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 排胶(温度为155~165℃)。胶料在开炼机(辊距为4 mm)上过辊45 s, 下片, 室温下停放24 h。

二段混炼密炼机填充率为0.71, 转子转速为80 r·min⁻¹, 密炼室初始温度为80℃, 压砣压力为0.55 MPa, 混炼工艺为: 一段混炼胶 $\xrightarrow{120\text{ s}}$ 调整转子速度使温度保持在160℃ $\xrightarrow{180\text{ s}}$ 排胶(温度为

155~165℃)。胶料在开炼机(辊距为4 mm)上过辊45 s, 下片, 室温下停放4 h。

三段混炼密炼机填充率为0.68, 转子转速为40 r·min⁻¹, 密炼室初始温度为50℃, 压砣压力为0.60 MPa, 混炼工艺为: 二段混炼胶 $\xrightarrow{30\text{ s}}$ 促进剂DPG, CBS, TBzTD和硫黄 $\xrightarrow{90\text{ s}}$ 排胶(温度90~110℃)。胶料在开炼机(辊距为3~4 mm)上过辊20 s, 在40 s内左右割胶各3次, 并将辊距调整至3 mm, 打卷两次, 下片, 停放12 h以上。

1.5 性能测试

1.5.1 白炭黑粒径分布

白炭黑粒径分布采用激光粒度分析仪^[2]测试。进样方法采用湿法进样。

称取2 g白炭黑放入100 mL烧杯中, 加入50 mL去离子水, 将超声波分散器探头浸没在白炭黑悬浮液中, 探头顶端距烧杯底部1 cm, 振动频率为最大振动频率的80%, 超声波处理10 min, 白炭黑悬浮液冷却后配制成适宜浓度的待测试样。

在样品池中加入待测试样, 搅拌, 使试样充分分散。测试时保证遮光度为10%~15%, 否则重新调整试样浓度。

1.5.2 胶料性能

(1) 混炼胶表面粗糙度采用德国赢创集团公司独有专利的表面粗糙度能量仪扫描测试。表面粗糙度越大, 说明胶料分散均匀性较差。

(2) 拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试, 采用I型哑铃形试片。

(3) DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》测试。

(4) 动态性能按照GB/T 9870.2—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定 第2部分: 低频扭摆法》进行测试, 采用拉伸形变模式, 应变为0.5%, 频率为16.67 Hz, 测试温度为-80~+100℃。

(5) 生热按照GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶在屈挠试验中温升和耐疲劳性能的测定 第2部分: 压缩屈挠试验》测试, 测试温度为23℃, 频率为30 Hz, 时间为25 min, 负荷为108 N。

(6) 其他性能按照相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑性能

2.1.1 理化性能

5种白炭黑的理化性能如表1所示。

表1 5种白炭黑的理化性能

项 目	1 [#] 普通白炭黑	2 [#] 高分散性白炭黑	3 [#] 高分散性白炭黑	4 [#] 高分散性白炭黑	5 [#] 高分散性白炭黑
CTAB吸附比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	156	100	121	157	189
二氧化硅质量分数	0.922	0.931	0.932	0.929	0.930
pH值	7.2	6.7	6.8	6.6	6.7

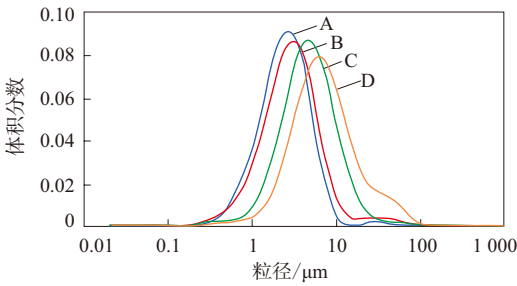
2.1.2 粒径分布

5种白炭黑的粒径分布参数如表2所示,4种不同CTAB比表面积高分散性白炭黑的粒径分布曲线如图1所示。

从表2和图1可以看出:4种高分散性白炭黑的 D_{50} 和 R_{18} 均小于普通白炭黑;对比CATB比表面积相近的1[#]普通白炭黑和4[#]高分散性白炭黑,4[#]高分

表2 5种白炭黑的粒径分布参数

项 目	1 [#] 普通白炭黑	2 [#] 高分散性白炭黑	3 [#] 高分散性白炭黑	4 [#] 高分散性白炭黑	5 [#] 高分散性白炭黑
$D_{50}/\mu\text{m}$	7.50	2.34	2.73	3.48	6.71
$R_{18}/\%$	7.76	0.04	0.68	1.82	7.04



高分散性白炭黑编号:A—2[#];B—3[#];C—4[#];D—5[#]。

图1 4种高分散性白炭黑的粒径分布曲线

散性白炭黑的 D_{50} 和 R_{18} 远小于1[#]普通白炭黑,这是由于普通白炭黑分散性较差;不同品种的高分散性白炭黑,CTAB吸附比表面积越大, D_{50} 和 R_{18} 呈递增趋势。

综上所述,采用激光衍射法测得的白炭黑粒径分布结果能较好地反映白炭黑分散性。

2.2 胶料性能

本工作采用的白炭黑评价配方(白炭黑用量为80份)及混炼工艺可使白炭黑在胶料中的分散性能优劣完全表现出来,不同白炭黑胶料性能的差异明显。白炭黑胶料性能测试结果如表3所示。

从表3可以看出,普通白炭黑胶料与高分散性白炭黑胶料的性能有明显差异,分散性较差的普通白炭黑胶料的拉伸性能、弹性及耐磨耗性能较

表3 白炭黑胶料性能测试结果

项 目	1 [#] 配方胶料	2 [#] 配方胶料	3 [#] 配方胶料	4 [#] 配方胶料	5 [#] 配方胶料
白炭黑品种	1 [#] 普通白炭黑	2 [#] 高分散性白炭黑	3 [#] 高分散性白炭黑	4 [#] 高分散性白炭黑	5 [#] 高分散性白炭黑
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	70	53	55	64	78
硫化仪数据(160℃)					
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.8	15.2	16.8	17.8	19.1
t_{90}/min	10.5	10.1	11.6	13.2	17.7
表面粗糙度/%	11.30	1.30	2.15	3.02	9.21
硫化胶性能(160℃×15min)					
300%定伸应力/MPa	12.9	14.8	13.6	13.1	11.5
拉伸强度/MPa	14.1	15.7	16.5	17.1	18.5
拉断伸长率/%	265	283	316	345	375
回弹值/%					
23℃	32	45	42	39	36
70℃	58	68	65	64	62
DIN磨耗量 ¹⁾ /mm ³	110	104	100	96	87
损耗因子(tanδ)					
0℃		0.360	0.381	0.412	0.435
60℃	0.121	0.087	0.094	0.102	0.109
生热/℃	76	70	75	80	85

注:1)硫化条件为160℃×30min。

差;随着CTAB吸附比表面积增大,高分散性白炭黑胶料的门尼粘度增大, t_{90} 延长(因高分散性白炭黑在混炼过程中吸附的促进剂量增大),拉伸强度和拉伸伸长率提高,耐磨性能改善,但滚动阻力和生热升高,这是由于高分散性白炭黑比表面积过大时,其在胶料中的分散性也较差。因此,如果高分散性白炭黑CTAB比表面积超过 $190\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,需要调整胶料配方,减小白炭黑用量,从而降低胶料生热和滚动阻力,改善抗湿滑性能。

从表3还可以看出,白炭黑在胶料中分散性与采用激光衍射法测得的粒径分布是强相关的,即 D_{50} 和 R_{18} 越小,白炭黑的分散性越好,胶料的加工性能改善。

3 结论

用激光衍射法测试的高分散性白炭黑激光粒径分布与高分散性白炭黑在胶料中的分散性及胶

料加工性能密切相关,高分散性白炭黑的 D_{50} 和 R_{18} 越小,高分散性白炭黑在胶料中分散性越好。因此,激光粒径分布参数是预测白炭黑分散性的良好尺度和重要评价依据。采用ISO 5794-3:2011进行高分散性白炭黑应用性能试验,胶料性能与采用激光衍射法测得的高分散性白炭黑粒度分布表征的分散性有良好相关性。使用激光衍射法有助于技术人员选择适宜的高分散性白炭黑品种及用量,发挥高分散性白炭黑的作用,从而实现降低轮胎滚动阻力、节约燃油消耗和保护环境的目的。

参考文献:

- [1] 李炳炎. 高分散性白炭黑的性能特征和生产工艺[J]. 橡胶科技市场, 2005, 3(4): 19-26.
- [2] GB/T 19077.1—2008. 粒度分析 激光衍射法 第1部分: 通则[S].

收稿日期: 2016-12-27

Dispersion of Highly Dispersible Silica

DONG Wenwu, JIANG Qi, XIA Xujun

(Double Coin Group Shanghai Tire Research Institute Co., Ltd., Shanghai 200245, China)

Abstract: The particle size distribution of highly dispersible silica was measured by the laser diffraction method. The performance of highly dispersible silica was investigated according to ISO 5794-3: 2011. The relationship between the highly dispersible silica's particle size distribution and its dispersion in the compound was investigated. The results showed strong correlation between the particle size distribution and dispersion of highly dispersible silica. When D_{50} (median particle size) and R_{18} (proportion of particles having a diameter larger than $18\text{ }\mu\text{m}$) of the high dispersible silica were smaller, the silica dispersion was better.

Key words: highly dispersible silica; dispersion; laser diffraction; particle size distribution; processing property

永丰轮胎半钢子午线轮胎二期项目即将完成

中图分类号: TQ336.1; F742 文献标志码: D

山东永丰轮胎有限公司二期项目基建已完成, 年产600万套半钢子午线轮胎生产线正在安装, 计划年底试产。

永丰轮胎位于山东沂水滨河项目区, 规划占地面积约100万 m^2 。

永丰轮胎项目具有单体项目面积和生产规模大、设备性能好、建设周期短等特点。一期项目投

资48亿元, 占地面积约60万 m^2 , 可年产1 200万条半钢子午线轮胎、200万条全钢载重子午线轮胎。一期项目已建成投产。二期项目计划投资32亿元, 占地面积40万 m^2 , 规划年产1 200万条半钢子午线轮胎、200万条全钢载重子午线轮胎。

整个项目全部投产达产后, 可年产2 400万条半钢子午线轮胎、400万条全钢载重子午线轮胎。

(陈维芳)