

预分散和预混合橡胶助剂的概况

吴卫东,伍社毛,姚修祚,许涛,宫志欣

(北京化工大学先进弹性体材料研究中心,北京 100029)

摘要:简述预分散和预混合橡胶助剂产品开发的目的,介绍硫黄、氧化锌、促进剂、防老剂等预分散和预混合橡胶助剂产品以及芳纶浆粕、橡胶/纳米黏土复合材料、白炭黑/炭黑母胶等预分散橡胶助剂母胶产品的发展概况。

关键词:橡胶助剂;预分散;预混合;母粒;母胶

随着轮胎行业的快速发展,无论是对橡胶工业原材料的理化性能,还是对原材料的快速加工特性和质量稳定性都提出了更高的要求。为了达到现代橡胶加工业对高质量和高产量的要求,将难以分散、难以混入或者难以计量的橡胶助剂通过预处理加工制成预分散或预混合产品非常必要。

一般来说橡胶配合剂可分为补强填充体系配合剂(炭黑、白炭黑、黏土等硅酸盐、天然无机填料、短纤维、有机补强剂、金属氧化物和氢氧化物等)、硫化体系配合剂(硫黄等硫化剂、促进剂、活化剂等)、防护体系配合剂(抗氧剂、抗臭氧剂、光稳定剂、有害金属抑制剂、防霉剂、防白蚁剂等)、工艺操作配合剂(增塑剂、均匀剂、分散剂、增黏剂、防焦剂、隔离剂和脱模剂等)、特殊性能配合剂(间甲白体系黏合剂、钴盐体系黏合剂、偶联剂、阻燃剂、发泡剂、着色剂、抗静电剂、芳香剂等),除了补强填充体系配合剂外,其它配合剂都可以归类于橡胶助剂范畴。实际上阻燃剂尤其是粉状的无卤氢氧化物由于用量较大,也可归于补强填充体系配合剂。相应的,补强填充体系配合剂中用量较小而又难以分散的黏土、短纤维、凹凸棒土、淀粉等,由于一般要经预分散处理制备成母胶或者经过表面改性处理,所以也可归类于橡胶助剂范畴。由此可见,橡胶助剂分类其实没有明显的界限,从广义来讲,所有的橡胶配合剂都可以归类于橡胶助剂范畴,本文讨论的预分散及预混合橡胶

助剂产品实际上包含所有的橡胶配合剂。

1 预分散和预混合橡胶助剂产品的开发目的

橡胶加工工艺通常包括塑炼、配合剂称量、密炼机混炼或者开炼机混炼、开炼机或者挤出机出片、返炼、骨架材料贴合成型、半成品成型、挤出、压延、注射、模压、硫化、制品修饰、包装等过程,橡胶制品和配方设计不同,橡胶的加工工艺过程有所差异。就轮胎生产来说,通常采用在密炼机中进行1~3段混炼和在开炼机上添加硫黄和促进剂的快速生产工艺,对配合剂的称量、混入速度、分散速度和分散均匀性提出了很高的要求。为满足越来越苛刻的橡胶制品生产工艺要求,对橡胶助剂进行预分散或预混合处理,对于提高其混入速度、分散速度、分散均匀性,提高减小称量误差,方便计量,减少污染性,净化生产环境,提高生产效率等具有很重要的意义。

2 预分散和预混合橡胶助剂产品的发展概况

2.1 预分散橡胶助剂母粒

橡胶助剂母粒是一种非常有前途的橡胶原材料,这种技术是把高用量的助剂(尤其是难以分散的无机物)与低用量的生胶以及少量的软化油和分散剂等通过特定的混合、分散及造粒工艺,将助

剂预先分散在橡胶中形成橡胶助剂母粒产品。这种橡胶助剂母粒用于橡胶制品生产,不仅降低了粉尘污染、提高了计量准确性和方便性,更重要的是保证了助剂的混入速度、分散速度和分散均匀性,另一方面也能有效降低混炼能耗,节能减排效果显著。

硫黄是应用最广泛的橡胶硫化剂,多数情况下硫黄是在混炼的最后工序添加。普通的硫黄粉末属于易燃易爆危险化学品,其运输和应用有很多不便,而且很难满足橡胶混炼过程中的分散速度和分散均匀性要求;不溶性硫黄粉末虽然不属于易燃易爆危险化学品,而且由于其在橡胶中的溶解度提高而减少了喷霜现象,但不溶性硫黄粉末毕竟属于无机粉体材料,与亲油性的橡胶基体相容性较差,导致混炼过程中粉料混入速度、分散速度及分散均匀性不理想,所以硫黄母粒是目前橡胶助剂母粒中最有应用潜力的品种。

氧化锌作为硫化活性剂在橡胶工业中应用广泛,其中纳米氧化锌由于用量小而得到关注。氧化锌作为一种超细无机极性粉体,比硫黄更难以快速和均匀分散在亲油性的橡胶基体中,而且其用量通常为3~5份,所以预分散氧化锌母粒也是橡胶工业有潜力的原材料之一。

促进剂大多为小分子的有机物,相对于硫黄和氧化锌来说,与基质橡胶的相容性更好,但由于其用量小并且其在橡胶中的分散均匀性对制品性能影响很大,而且多数情况下促进剂是在混炼后期在开炼机上与硫黄一起加入,所以制备预分散促进剂母粒也很有意义,尤其是轮胎工业常用促进剂NS、CZ和DM等的母粒产品的应用前景很广阔。

相对于硫化体系中的硫黄、氧化锌、促进剂等而言,防老剂母粒的应用显得不那么迫切,这是因为目前的主流品种防老剂4010、4010NA和4020等产品比较容易混入并均匀分散在基质橡胶中,而且防老剂可以在混炼前期加入,从而保证了足够的分散时间。当然对于高质量的橡胶制品,预分散防老剂母粒还是很有必要选用的。目前各助剂生产厂家为了减少粉尘污染并提高计量效率和准确性,采取了粉体造粒成棒状小颗粒技术,这种

剂型的产品势必会受到橡胶制品企业的欢迎。

适合生产橡胶助剂母粒的配合剂主要是用量较小而对橡胶制品性能影响较大的硫化体系配合剂,当然对于防老剂和某些特殊功能助剂,如果这些助剂在基质橡胶中的分散均匀性对制品性能影响至关重要的话,制备助剂母粒就很有必要。目前国内预分散橡胶助剂生产厂家如雨后春笋般涌现,其中莱茵化学(青岛)公司生产规模较大,品种较全,生产时间较长,其他厂家则需要进一步增加品种规格和扩大产品产量和销售量。目前困扰预分散助剂母粒行业的最大问题是产品价格偏高而性价比不高,当然这跟国内橡胶制品企业对助剂母粒的高性能认识不够而未大量应用有直接关系。此外,助剂母粒行业还应该尽快建立评价预分散助剂母粒性能的科学方法,仅凭现在助剂母粒性能测试方法是不能准确判断产品质量好坏的。无论采用微观结构分析方法还是采用宏观性能测试方法,分散速度和分散均匀性都是助剂母粒最重要的技术指标。

2.2 预混合橡胶助剂产品

所谓的预混合橡胶助剂,就是将橡胶助剂与其他助剂预先进行处理来提高助剂在基质橡胶中的混入速度、分散速度和分散均匀性以及称量方便性和效率。美国富莱克斯公司的充油型不溶性硫黄产品就是在其高质量不溶性硫黄中加入约20%的软化油和分散助剂等得到的预混合硫黄产品。与原来的不溶性硫黄产品相比,预混合不溶性硫黄产品改善了与基质橡胶之间的相容性,减少了粉尘污染,大大降低了运输和储存过程中的燃烧危险性。尽管与硫黄母粒产品相比,预混合不溶性硫黄产品在分散速度和分散均匀性方面还有不足之处,但仍不失为一种性价比较高的新型助剂产品。

芳纶浆粕是近年来发展起来的对位芳纶纤维表面原纤化的一种短纤维产品,芳纶浆粕具有非常独特的微/纳米短纤维微观结构:其主干纤维表面松散附着大量超细纤维,这些超细纤维是由主干纤维表面劈裂而原纤化形成的,呈扁平带状,纤维轴向尾端成针尖状,其直径大多在0.1~1 μm之间,长度大多在200 μm以下,形状因数大多在

50~500 之间;主干纤维直径在 10 μm 左右,长度在 1~3 mm 之间,主干纤维本身粗细很不均匀,表面较粗糙,端面呈树杈结构,容易劈裂而进一步原纤化。芳纶浆粕纤维具有表面粗糙、轴向尾端呈针尖或树杈状、表面含有极性基团、形状因数大、拉伸模量高且韧性好、耐高温等结构特点,决定了其与橡胶基质之间可能会形成良好的界面结合作用。从芳纶浆粕纤维的表面结构特点可以看出,对芳纶浆粕纤维表面进行预处理非常必要。黑龙江弘宇短纤维新材料公司生产的 HAP 型预分散芳纶浆粕复合物产品就是一种预混合芳纶浆粕,通过粉体隔离和润滑隔离技术提高了超细浆粕纤维在基质橡胶中的分散速度及分散均匀性。

为改善液态黏稠的硅烷偶联剂的称量准确性、方便性和应用效果,可以采用添加白炭黑等超细粉体与硅烷偶联剂混合均匀的方法制备预混合硅烷偶联剂产品。同样,对于那些表面发黏或者液态黏稠的黏合助剂如增黏剂等,也可以制备预混合助剂产品以提高这些助剂的应用效果。

2.3 预分散橡胶助剂母胶

橡胶助剂母胶制备技术由来已久,同预分散助剂母粒相比,橡胶助剂母胶中橡胶含量比较高,一般超过 20% 以上(助剂母粒的橡胶含量通常在 15% 以下)。母胶制备技术更适合于特别难以均匀分散和精细分散在基质橡胶中的橡胶助剂,比如芳纶浆粕超细短纤维、黏土、纤维素短纤维等橡胶助剂,这些产品目前都有产业化的预分散母胶商品供应。

杜邦公司采用乳液凝结技术制备出芳纶浆粕纤维均匀分散在橡胶基体中的工程弹性体(Engineered Elastomer)芳纶浆粕母胶产品;莱茵化学公司采用软化油和分散助剂预先处理芳纶浆粕纤维表面,再采用特殊的混合分散工艺制备出 Rhenogran P91 系列芳纶浆粕母胶产品;黑龙江弘宇短纤维新材料公司采用粉体隔离和润滑隔离技术对芳纶浆粕纤维表面进行预处理后,再与不同品种的生胶复合形成 MAP 系列芳纶浆粕预分散母胶产品;美国孟山都公司早在 20 世纪 80 年

代就推出了预分散的 Santoweb 系列纤维素短纤维母胶产品。上述预分散短纤维母胶产品应用于汽车传动带压缩层胶料中,可有效提高汽车传动带的动态疲劳寿命。

北京化工大学先进弹性体材料中心提出了一种有效的、易于工业化的黏土/橡胶纳米复合材料制备方法——黏土晶层水分散体/橡胶乳液共混共凝纳米复合方法,成功实现了橡胶基体中纳米黏土相的形成与控制,获得了 5 项发明专利,并建立了世界第 1 条黏土/橡胶纳米复合材料生产线,目前与吉林四平刘房子煤矿公司合作建立了万吨级黏土纳米/橡胶纳米复合母胶生产线。该材料可应用于轮胎内衬层胶、内胎胶和工程机械轮胎胎面胶以及高耐磨抗撕裂输送带覆盖胶等。

美国卡博特公司基于乳液与炭黑或者白炭黑高速混合共凝聚技术生产了炭黑母胶或者白炭黑/炭黑母胶系列产品,该系列产品应用于轮胎胎面胶中,在有效提高炭黑或者白炭黑在基质橡胶中分散速度和分散均匀性的同时,对于改善轮胎胎面湿滑性能、滚动阻力、耐磨性能的“魔三角”平衡关系很有意义,同时也降低了混炼能耗。

3 结语

综上所述,预分散和预混合橡胶助剂产品是一类应用前景非常广阔的新型橡胶原材料产品,对于提高橡胶制品性能和质量稳定性、节能减排和减少环境污染等都有非常重要的意义。预分散助剂母粒产品不仅改善了助剂在基质橡胶中的混入速度、分散速度和分散均匀性,而且便于称量和减少污染,达到节能减排和提高橡胶制品产量和质量的目的;预混合助剂产品不仅可以减少环境污染,便于准确称量,而且对于粉状或纤维状助剂由于进行了表面处理,进一步提高了其分散速度和分散均匀性;预分散助剂母胶是主要针对难以分散在基质橡胶中的助剂进行表面预处理和母胶复合制备的产品,它应用于橡胶制品胶料中,不仅可以有效改善橡胶助剂的分散均匀性,而且对于降低混炼能耗和提高橡胶制品的性能和质量很有意义。