

白炭黑及其分散剂的发展及在轮胎中的应用

张立¹,王礼²,王廷山¹,戴圣佳¹,刘振锋^{1*}

(1.浙江巍翔科技集团有限公司,浙江 杭州 310024;2.河南环燕轮胎股份有限公司,河南 浚县 456250)

摘要:介绍了白炭黑的补强机理及其在轮胎中的应用;根据国外白炭黑分散剂的主要成分,浅析了近年来国内白炭黑分散剂的种类、发展及其在轮胎中的应用;提出白炭黑分散剂和硅烷偶联剂并用具有叠加效果,且具有一定的成本优势;阐述了白炭黑分散剂在国内的应用现状和发展前景,指出白炭黑分散剂生产企业仍要以产品的低成本、高效、节能环保为主,尽快开发出功能一体化产品,以满足市场的需求。

关键词:白炭黑;分散剂;绿色轮胎;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺3/⁺7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)09-0571-04

自1992年米其林公司制造出全部使用白炭黑的绿色轮胎以来,白炭黑便被证明是制造低滚动阻力轮胎的理想填料^[1]。随着欧盟REACH法规2008年6月1日开始实施,我国绿色轮胎的制造实际已提上了研发日程。2012年11月起欧盟实施EC 1222/2009《有关燃油效率及其他基本参数的轮胎标签》的技术法规,促使国内轮胎公司对现有产品从胶料配方、轮胎结构、生产工艺等方面进行优化,在降低轮胎滚动阻力的同时,改善抗湿滑性能和减小噪声,这又加快了绿色轮胎在国内推进的步伐。绿色轮胎就是一种有利于环境保护的低滚动阻力、低油耗轮胎,也称“生态”轮胎,一般可降低滚动阻力30%~50%,节油5%左右。

随着绿色轮胎在国内的广泛推进,白炭黑的使用量也大幅度增加。白炭黑具有极小的粒径、极大的比表面积、极高的表面能和表面极性,自身粒子容易相互凝聚成团。白炭黑内部有聚硅氧键且外表面存在活性硅醇基及其吸附水,使其呈亲水性,在有有机相中难以湿润和分散。这些因素不仅加大了炼胶作业的难度,而且白炭黑中的某些活性基团往往还会减弱胶料中偶联剂(如Si69)的作用^[2]。在此情况下,白炭黑分散剂应运而生。

根据白炭黑分散剂分散机理,国内橡胶助剂生产企业相继开发出白炭黑专用分散加工助剂,

通过在轮胎企业的实际应用,证明其使用性能良好,发展前景广阔。

1 白炭黑补强机理及在轮胎中的应用

1.1 白炭黑的补强机理

白炭黑的补强作用有物理补强作用、化学补强作用、物理化学补强作用以及酸碱化学补强作用^[3]。

白炭黑具有高比表面积聚集态高结构的特性,与高分子橡胶的接触面积很大,其表面具有强大的吸附能,促使白炭黑与橡胶产生结合,形成结合胶,结合胶中相邻填料粒子之间的距离比粒子直径小,这些粒子结晶化效果使吸附层内的分子间引力增大,从而产生物理补强作用^[4]。

白炭黑表面的羟基有双羟基、相邻羟基和隔离羟基,这些羟基和硅原子形成硅醇基,硅醇基与橡胶具有亲合力,使橡胶的不饱和双键与白炭黑表面的羟基结合,从而产生化学补强作用^[3]。

将白炭黑加入胶料中进行混炼时,橡胶高分子在炼胶机强大的剪切作用下断裂,形成许多自由基,与白炭黑表面羟基相互作用,从而产生物理化学补强作用^[3]。

通过红外光谱测定,证明白炭黑与橡胶界面形成结合胶的原因是白炭黑酸性表面的羟基与橡胶碱性分子的活性基团发生相互作用,从而产生补强作用,亦称为酸碱化学补强作用^[3]。

从上述补强机理看出,羟基是白炭黑活性的

作者简介:张立(1973—),男,河南浚县人,浙江巍翔科技集团有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的开发与应用工作。

* 通信联系人

主要源泉,也说明白炭黑表面一定要含有适量水分(游离水)(因为这些水分形成了表面的多种羟基)。白炭黑内部还有一定的结合水(结晶水),在常温下非常稳定。结晶水高温($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$)失水后是不可逆的,其与游离水不同,通过补充水还可再形成表面羟基。结晶水一旦失去水,白炭黑就失去了活性,也就失去了补强作用。白炭黑在胶料中的补强作用主要是靠其表面的活性基团,这些活性基团可以发生很多化学反应,如脱水缩合反应和酯化反应等。

1.2 白炭黑在轮胎中的应用

汽车行驶中的阻力 50%来自于胎面,使用部分白炭黑的胎面可降低滚动阻力 6%~8%,全部使用白炭黑的胎面可降低滚动阻力 30%~35%,每降低 5%的滚动阻力可节油 1%。由于白炭黑自身具有的优异性能以及人们日益增长的低碳节能环保意识的增强,白炭黑在轮胎中特别是轿车子午线轮胎中得到了普遍应用。

绿色轮胎通常是指在胎面胶配方中使用白炭黑部分或全部替代炭黑,从而降低轮胎滚动阻力,节油降耗;提高胎面抗刺扎、抗崩花掉块和抗湿滑等安全性能^[5]。

经实际应用证明^[6],在传统的斜交轮胎胶料配方中加入适量的白炭黑,在不影响炭黑补强效果的情况下,可进一步改善和提高帘布胶的粘合性能、胎面胶的抗撕裂性能等,尤其是提高胶料的耐磨性能,且对硫化时间无明显影响;在子午线轮胎胶料配方中加入白炭黑,可使轮胎具有较高的抗湿滑性能和较好的牵引性能,从而改善汽车制动效果,提高行车安全性,降低轮胎滚动阻力,节约油耗,减少排污,提高轮胎的整体结构强度和轮胎的耐磨性能,大幅度降低爆破率,增加行驶里程。

2 白炭黑分散剂的作用及在轮胎中的应用

白炭黑分散剂主要有脂肪酸酯和锌皂表面活性剂混合物、醇和醇胺类、脂肪酸锌皂、酯醇复合物以及硅烷偶联剂等,其中偶联剂 Si69 是发现最早、作用最佳的白炭黑改性剂。

2.1 硅烷偶联剂的作用及其机理

最早的白炭黑改质剂是双(3-乙氧基硅烷基丙基)四硫化合偶联剂(TESPT,商品名为 Si69,

德国德固赛公司产品)。以偶联剂 TESPT 与白炭黑并用降低载重轮胎胎面胶的滚动阻力是由 S. Wolff 于 1986 年首次报道的。在没有硅烷偶联剂的情况下,白炭黑会破坏硫黄/促进剂的硫化机理,导致焦烧时间延长,硫化速率降低,交联密度减小。偶联剂 Si69 的使用不仅改善了白炭黑胶料的加工性能,同时使硫化胶的物理性能也获得了较大提高。

目前使用最广泛的白炭黑偶联剂是硅烷偶联剂,其作用机理为:硅烷偶联剂中水解性基团水解生成硅烷醇,进而与白炭黑表面的硅羟基产生缩合,使白炭黑表面由亲水性变为疏水性,从而增大其与橡胶的相容性^[7]。但硅烷偶联剂在固定剪切场的混合体系中只能部分改性白炭黑^[8]。因此,人们不断寻求各种方法以进一步提高白炭黑等填料的分散性,增强填料与橡胶之间的相互作用。研究表明^[9],添加一定量的分散剂,并采用合适的混炼工艺,可以使分散剂与硅烷偶联剂在胎面胶中产生叠加效果。

2.2 不同分散剂对白炭黑的改性作用

2.2.1 甲基含氢硅油

白炭黑的表面存在硅醇基及其吸附水和内部的聚硅氧键等,使其呈亲水疏油的特性,易团聚,在有机相中难以分散。为此,需要对其粉体进行表面疏水改性^[10],使表面由亲水疏油性变为亲油疏水性,提高产品的亲油性、分散性及与有机物的相容性。以甲基含氢硅油为改性剂、二氯甲烷为硅油分散剂,采用干法对沉淀法白炭黑粉体进行表面改性,结果表明,改性后沉淀法白炭黑的疏水性明显提高。红外光谱分析可知,甲基含氢硅油成功键合到白炭黑表面,通过白炭黑疏水性试验及白炭黑粉体在水-油体系中的分散试验,结果证实改性后的白炭黑具有良好的疏水亲油性。

2.2.2 丙三醇、正丁醇和聚乙二醇

选用丙三醇、正丁醇、聚乙二醇改性白炭黑验证对其分散性、粒径、结构、表面形貌等性能的影响^[11],结果表明,采用单一改性剂丙三醇、正丁醇、聚乙二醇-6000 时效果不佳,将其中两种并用后其改性效果提高,将 3 种分散剂并用的效果最佳。

2.2.3 偶联剂

偶联剂对白炭黑有改性作用。硅烷偶联剂能

与白炭黑表面的羟基发生反应,使白炭黑由亲水性变为疏水性,从而增大其与橡胶的相容性,还可与橡胶发生反应,增大白炭黑与橡胶的结合力,使白炭黑分散得更加均匀,减少白炭黑的附聚现象。

2.3 白炭黑分散剂在轮胎中的应用

杜孟成等^[12]研究了白炭黑分散剂 HST(以脂肪酸金属盐和酯类为主要成分,以活性剂为辅助成分的复配物)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,加入白炭黑分散剂 HST,可以明显改善胶料的加工性能和流动性,提高白炭黑在胶料中的分散性。分析认为这是由于白炭黑分散剂中的不饱和脂肪酸金属盐具有良好的浸润性,降低了白炭黑极性,提高了其在白炭黑和橡胶界面的乳化分散功能。活性剂也可对白炭黑表面活化改性,提高其相容性。脂肪酸酯的极性介于脂肪酸金属盐和非极性橡胶之间,可起到相界面粘合剂的作用,提高脂肪酸金属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,不返粘。因此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,胶料的综合性能提高。

李剑波等^[13]研究了白炭黑分散剂 HST 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,加入白炭黑分散剂 HST,可以提高胶料的加工性能,降低混炼能耗,提高硫化胶的物理性能和耐磨性能,降低压缩生热,提高成品轮胎的耐久性能。

陈慧等^[14]研究了白炭黑分散剂 ATE-W(以表面处理的具有层叠交织网状结构的有机羧酸酯为主要成分)在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明,加入白炭黑分散剂 ATE-W,可以明显改善胶料的加工性能和抗湿滑性能,提高白炭黑在胶料中的分散性,在混炼、压延、挤出时降低能耗,节约生产成本,还可降低胶料的排胶温度,对成品轮胎的强度和耐久性能无影响。

目前研究开发与硅烷偶联剂配合使用的助剂技术是扩大白炭黑用量的一个行之有效的措施。白炭黑分散剂与硅烷偶联剂并用,一方面是分散剂增大了填料颗粒与橡胶高分子的物理接触面积,从而导致结合胶含量增大,另一方面硅烷偶联剂主要与白炭黑表面的羟基化学结合,使填料表面有机化,以提高填料表面与橡胶高分子间的缠

结来增大结合胶含量,二者并用可增强填料与橡胶的相互作用。

李彬等^[15]研究表明,硅烷偶联剂与分散剂并用可以有效降低填料与填料之间的相互作用,促进聚合物与填料的相互作用,并能提高胶料的综合性能。在轮胎胶料中以锌皂为主要成分的白炭黑分散剂与偶联剂并用能弱化填料网络结构,促进白炭黑的分散,减小胶料在低应变下的储能模量。其中结合胶含量增大,表明偶联剂与锌皂分散剂并用能够提高填料与橡胶间的相互作用。锌皂分散剂的加入可缩短胶料的正硫化时间,在保证操作安全的前提下,显著加快硫化速率。在偶联剂改性白炭黑体系中加入少量的分散剂,硫化胶的硬度、定伸应力和拉伸强度呈逐渐增大趋势,拉断伸长率减小。

研究表明,以脂肪酸锌盐、有机酯、醇等表面改性剂为主要成分的分散剂对白炭黑表面具有包覆改性作用,与硅烷偶联剂并用具有协同效应。其与硅烷偶联剂并用,在白炭黑填充量较大的全钢载重子午线轮胎胶料配方中,不但降低了胶料的门尼粘度和生热,还提高了炭黑分散度和工艺质量稳定性,而且分散剂与硅烷偶联剂并用具有叠加效果,改善了硫化胶的拉伸性能和抗切割性能。另外,根据实际情况适当调整硅烷偶联剂的用量还可以降低原材料成本^[16]。白炭黑分散剂能极大地提高混炼效率,可以使偶联剂在用量很小的情况下便能有效地降低填料与填料之间的相互作用,改善其在胶料中的分散,对胶料的动态性能有积极作用,使胶料易加工,并可改善胶料的抗静电性能^[17]。

3 白炭黑分散剂的应用现状

为了提高白炭黑在胶料中的分散性和加工性能,国内外进行了大量的研究,并取得了一些成果:一是对白炭黑进行纳米化处理、预分散处理和自身改性处理;二是研究开发出白炭黑在橡胶中专用的分散剂;三是研究开发与白炭黑相适应的橡胶品种。其中对白炭黑分散剂的应用研究最多,其作用就是提高胶料的加工操作性和工艺稳定性,使产品达到节能、低碳、环保的最终要求。

由于白炭黑分散剂和偶联剂的应用,使白炭

黑的补强效果和其他效应已经达到或超过了炭黑,而白炭黑从生产原料、生产能耗以及对环境的影响方面已经超过了炭黑。因此,白炭黑的发展应用潜力巨大,而白炭黑分散剂也将随之前景无限。

目前国内外白炭黑分散剂的种类及其主要成分如表 1 所示。

表 1 国内外白炭黑分散剂的种类及其主要成分

生产厂家	商名品	主要成分
德国 S. S 公司	EF-44	脂肪酸酯和锌皂与各种表面活性剂的混合物 ^[15]
德国莱茵公司	ST	特殊的锌皂、烃类及填料的混合物 ^[15]
	GT	特定相对分子质量分布的脂肪酸锌 ^[15]
山东阳谷华泰化工股份有限公司	HST	不饱和脂肪酸金属盐 ^[14]
	A60	表面活性剂、脂肪酸衍生物的结合物 ^[18]
江苏卡欧化工有限公司	AT-BTK	不含锌的偶联活性剂和多元醇酯的复合物 ^[4]
江苏爱特恩高分子材料有限公司	ATE-W	经表面处理层叠交织网状结构的有机羧酸酯 ^[15]
杭州中德化学工业有限公司	ZD-6	脂肪酸锌皂、酯、醇的复合物

4 白炭黑分散剂的发展前景

根据白炭黑在橡胶中的补强作用及分散机理,近年来国内白炭黑分散剂的发展方向是以脂肪酸金属盐为载体和多元醇酯以及表面活性剂的复合物,虽然此类分散剂在轮胎中的应用已经成熟,在市场上没有出现新的白炭黑分散剂品种时,国内白炭黑分散剂生产企业仍要以产品的低成本、新型、高效、节能、环保为主来满足市场的需求,同时也应尽快研发出功能一体化的白炭黑分散剂,以满足企业的清洁、绿色化生产。

参考文献:

[1] 闫平,毛德政,闫双城,等. 白炭黑分散剂在半钢白炭黑胎冠胶中的应用[A]. 第十二届全国橡胶工业新材料技术论坛论

文集[C]. 北京:中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会, 2012:83-88.

[2] 君轩. 白炭黑分散剂[J]. 世界橡胶工业,2011,38(3):4.

[3] 刘昌荣. 白炭黑在橡胶中补强机理的探讨[A]. 第二届全国橡胶行业及相关行业技术与贸易交流会议论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2004:327-329.

[4] 贾味,陆铭. 改善白炭黑在胶料中补强作用的方法[A]. 第五届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文集[C]. 北京:《橡胶科技市场》编辑部,2009:172-174.

[5] 潘广丽,董彩丽,于国鸿,等. 加工助剂在白炭黑胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2004,24(9):535-538.

[6] 陈美华,徐立飞,高小刚,等. 白炭黑分散剂 AT-BTK 在轮胎胎面胶中的应用[A]. 第十二届全国橡胶工业新材料技术论坛[C]. 北京:中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会,2012:110-115.

[7] Wolff S, Gorl U, Wang M J, et al. Silica-based Tread Compounds[J]. European Rubber Journal,1994,176(1):16-17.

[8] 钱立群,张立群. 纳米二氧化硅在丁苯橡胶基体中分散和聚集研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.

[9] Stone C R, Menting K H, Hensel M. 采用特殊加工助剂改善绿色轮胎胎面胶性能[J]. 涂学忠,译. 轮胎工业,2001,21(4):220-229.

[10] 马红鹏,徐卡秋,陈小康,等. 沉淀法白炭黑粉体的疏水改性研究[J]. 硫磷设计与粉体工程,2014(1):10-14.

[11] 全鹏,方庆红. 不同分散剂对纳米白炭黑的改性研究[J]. 当代化工,2014,43(7):1168-1171.

[12] 杜孟成,陈宝喜,李剑波,等. 白炭黑分散剂 HST 在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2010,30(12):741-745.

[13] 李剑波,李云峰,王才朋,等. 白炭黑分散剂 HST 在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2014,34(7):423-426.

[14] 陈慧,刘燕平. 白炭黑加工改质剂 ATE-W 在全钢载重子午线轮胎中的应用[J]. 轮胎工业,2014,34(5):288-292.

[15] 李彬,刘述梅,袁俊轩,等. 分散剂和偶联剂对白炭黑填充硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2010,58(7):415-418.

[16] 吴苡仁. 开发白炭黑新型分散剂 为绿色轮胎给力[A]. 《中国橡胶》杂志社年会论文集[C]. 北京:《中国橡胶》杂志社,2011:191-197.

[17] David Jividen, Harvey Kaufman. 橡胶用白炭黑填料的分散剂[J]. 王宇翔,等译. 轮胎工业,2001,21(6):361-363.

[18] 俞华英,刘蓉. 白炭黑分散剂 A60 在轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技市场,2006,4(9):14-15.

收稿日期:2015-06-09