

白炭黑改性及其在橡胶中的应用研究进展

燕鹏华, 梁 滔

(中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 介绍白炭黑改性及其在橡胶中的应用研究进展。通过白炭黑表面接枝改性和偶联剂改性以及白炭黑与其它填料插层复配, 可增强白炭黑与橡胶间的相互作用, 改进白炭黑的补强效果。白炭黑用于天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶等中, 胶料网络结构增强, 物理性能和抗湿滑性能改善, 滚动阻力降低。未来白炭黑研究应集中在白炭黑的界面属性方面, 以进一步发挥白炭黑作为补强填料的优势。

关键词: 白炭黑; 改性; 填充; 补强; 橡胶

白炭黑即水合无定形二氧化硅, 它是一种大比表面积、高结构、高活性的补强填充材料, 因其具有特殊的表面结构、颗粒形态以及物理和化学性质, 应用十分广泛^[1-2]。根据制备方法不同, 白炭黑可分为气相法白炭黑和沉淀法白炭黑^[3]。气相法白炭黑是球链状结构, 外比表面积大, 表面羟基少; 沉淀法白炭黑是低结构的球状物, 孔隙率高, 内外比表面积均较大, 表面羟基多。沉淀法白炭黑主要以石英砂、纯碱、工业盐酸、硫酸、硝酸或二氧化碳为原料, 原料便宜、易得, 生产工艺和设备较简单, 产品价格低, 目前在市场上占据主导地位, 产量约占白炭黑产量的85%。气相法白炭黑主要以硅氧烷(尤其是六乙基硅氧烷)、四氯化硅等为原料, 反应条件易控制, 产品纯度高, 但原料价格较高, 产率低。近年固特异开发了用稻壳灰制备白炭黑的新技术^[4]。

目前, 在橡胶补强剂中白炭黑用量仅次于炭黑, 但与橡胶的相容性较差, 加工性能不如炭黑^[5]。随着欧盟REACH法规和轮胎标签法规的相继实施, 橡胶及其制品的环保化迫在眉睫, 再加上浅色制品的需求, 白炭黑改性及应用研究越来越受到重视。

1 白炭黑改性

白炭黑表面有大量的羟基, 导致其易团聚,

在使用过程中白炭黑通常需要改性, 以提高其分散性。白炭黑改性的方法主要有物理改性和化学改性, 本文主要关注化学改性。

宋英泽等^[6]以正硅酸乙酯为硅源, 氨水为催化剂, 乙烯基三乙氧基硅烷为改性剂, 采用溶胶-凝胶法制备了乙烯基官能化的白炭黑。乙烯基官能团接枝到白炭黑表面后, 白炭黑表面的乙烯基参与硅橡胶热硫化过程中的交联反应, 增强白炭黑与硅橡胶间的相互作用; 白炭黑表面的乙烯基能够加快硅橡胶热硫化反应第1阶段的反应速率, 当硫化温度为120℃时, 其硫化速率常数为0.527; 对于添加乙烯基官能化白炭黑的硅橡胶, 其硫化温度选择120℃较为适宜。

郑竹等^[7]将丙烯酸酯加入白炭黑和天然胶乳的混合体系中, 对白炭黑表面进行接枝改性。经过丙烯酸单体改性后的白炭黑/天然橡胶(NR)复合材料具有更好的加工流动性、物理性能和耐老化性能, 其中甲基丙烯酸甲酯的改性效果优于丙烯酸丁酯的改性效果。

辛高峰等^[8]以正辛醇为改性剂, 对沉淀法白炭黑表面进行改性, 探讨了改性剂用量、改性温度和改性时间对白炭黑粘度的影响。当每60 g白炭黑用50 mL正辛醇改性时, 反应温度为120℃, 时间为2 h, 改性白炭黑的分散性最好, 粘度明显降低, 表

面改性率达到35.72%。

马红鹏等^[9]利用廉价的十八醇为原料,对白炭黑表面进行改性研究,经过正交试验确定的最佳改性工艺条件为:十八醇用量2.0 g,催化剂用量0.2 g,反应温度40 ℃,反应时间90 min,在此条件下得到的改性白炭黑活化度达到95%以上。

Pourhossaini M R等^[10]通过三步法在白炭黑表面成功接枝丁苯橡胶(SBR),首先利用羟基与异氰基的反应将甲苯二异氰酸酯(TDI)接枝在白炭黑表面,降低填充物之间的相互作用,改善白炭黑的分散性,再利用该反应将端羟基聚丁二烯(HTPB)接枝在白炭黑表面,最后通过固化将SBR链与HTPB交联,将SBR固定在白炭黑表面。

刘全章等^[11]用硅烷偶联剂双(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(Si69)对白炭黑进行表面改性,考察了改性白炭黑对溶聚丁苯橡胶(SSBR)性能的影响。结果表明,与未改性白炭黑相比,改性白炭黑的补强作用明显,混炼胶的加工安全性提高,硫化速度加快。

江学良等^[12]在采用端巯基硅烷偶联剂KH-580对白炭黑表面进行改性,研究改性白炭黑对丁基橡胶(IIR)物理性能和阻尼性能的影响。结果表明:偶联剂KH-580可以改善IIR和白炭黑之间的相容性,提高胶料的物理性能;改性白炭黑填充的IIR在-40~80 ℃下损耗因子减小,有效阻尼温域变窄。

邢英豪等^[13]采用硅烷偶联剂KH-550, KH-560, KH-570以及钛酸酯偶联剂对白炭黑进行表面改性,以提高无机材料的表面疏水性。在单因素试验的基础上,通过正交实验考察不同钛酸酯比例、改性温度和搅拌时间对白炭黑的改性效果。结果表明:钛酸酯偶联剂改性效果最好,最佳改性条件为钛酸酯质量分数60%,改性温度100 ℃,改性时间45 min;在此改性条件下,白炭黑活化指数为99.75%,吸油(蓖麻油,密度0.962 g·cm⁻³)值为196.0 mL·(100 g)⁻¹。该法可使白炭黑表面键合有机官能团,提高白炭黑疏水性,改善白炭黑在有机介质中的分散程度。

吴友平等^[14]利用喷雾干燥工艺制备粘土/白炭

黑复合填料,使纳米白炭黑成功插入粘土片层,使粘土达到纳米级,该复合填料可以在任意胶种中填充使用。该复合填料制备方法简单,成本低,易于工业化。

Surya I等^[15]在白炭黑表面分别接枝烷醇酰胺和硅烷偶联剂,对比改性白炭黑对NR的补强效果。结果表明:与未改性白炭黑相比,2种改性白炭黑在橡胶中分散较好,与橡胶的结合力增大,胶料硫化速度加快;在相同的接枝量下,烷醇酰胺改性白炭黑对橡胶的补强效果优于硅烷偶联剂改性白炭黑。

2 白炭黑在橡胶中的应用

2.1 白炭黑

武卫莉等^[16]采用2种新型白炭黑替代普通白炭黑应用在NR、顺丁橡胶(BR)、SBR、三元乙丙橡胶(EPDM)、丙烯酸酯橡胶(ACM)和硅橡胶中。通过分析胶料硬度、拉伸强度、拉断伸长率、耐磨性能和耐老化性能,确定白炭黑的适宜用量和种类。结果表明:白炭黑的适宜用量为80份;普通白炭黑适合用作EPDM的补强剂;碱法白炭黑对NR, SBR和ACM的补强效果更好;酸法白炭黑胶料的硬度和拉伸强度很小,不适用于补强;白炭黑对硅橡胶的补强效果不理想。

赵明明等^[17]采用白炭黑补强异戊橡胶(IR)和NR,研究白炭黑对胶料的硫化特性、物理性能、耐热老化性能和动态力学性能的影响。结果表明:采用白炭黑补强,IR的硫化速度比NR快,焦烧时间比NR短、交联密度与NR接近,NR的物理性能优于IR;随着白炭黑用量增大,IR的耐老化性能提高,白炭黑用量为20份时NR的耐老化性能最好;在0 ℃时IR的损耗因子大于NR,在60 ℃时IR的损耗因子小于NR。

近年来紫外光交联因交联速度快、效率高、操作简单、安全性好等优点引起国内外学者的关注。谢飞等^[18]对丁腈橡胶(NBR)/白炭黑共混体系进行紫外光交联改性,考察胶料的光交联特性及白炭黑用量对胶料性能的影响。结果表明,随着白炭黑用量增大,胶料的拉伸强度显著上升,拉断伸

长率下降,凝胶含量先上升后下降,在50份时出现最大值。

白炭黑补强橡胶材料可以采取液相混炼技术制备。Harris L D等^[19]先制备分散均匀的纳米白炭黑悬浮液,再用纳米白炭黑悬浮液与SBR乳液混合制备白炭黑/SBR复合材料。

研究^[20-21]表明,在SSBR聚合后期采用硅烷偶联剂封端得到末端带硅氧烷基团的SSBR胶液,在胶液中加入纳米白炭黑充分搅拌,经共凝聚、热处理可制得分子末端与填料牢固键接的复合材料,该复合材料具有结合胶含量高、抗湿滑性能和物理性能优异、滚动阻力和动态生热低等特性。

Sun J等^[22]对白炭黑填充的SSBR流变行为进行研究。结果发现,采用白炭黑填充和未用白炭黑填充的SSBR非线性粘弹性行为类似,这与非线性粘弹性行为与材料内部网络打破并重新形成填充剂网络有关的结论相悖。白炭黑填充SSBR的动态储能模量-应变曲线、阻尼因子-应变曲线通过水平和垂直移动可以与SSBR的相应曲线重合,说明培恩效应的首要影响因素是橡胶中缠结的分子网络。相应的水平和垂直移位因子则是基于增强和应变的放大效应。白炭黑填充SSBR,导致SSBR培恩效应的宏观临界应变明显下降,但相应的局部应变下降幅度较小。

谭志海等^[23]研究了白炭黑补强溴化丁基橡胶(BIIR)的性能及特点。结果表明:与炭黑补强BIIR相比,白炭黑补强BIIR表现出良好的加工性能、物理性能和耐热老化性能;硅烷偶联剂Si69用量对硫化胶的物理性能影响很大;白炭黑补强BIIR的拉伸应力软化效应和应力松弛性能与炭黑补强BIIR有明显区别。

陈翔等^[24]考察了白炭黑和炭黑用量对NR动态性能的影响。结果表明:白炭黑和炭黑与NR的作用强度和机理不同,填充白炭黑和炭黑的NR弹性模量对动态应变振幅的响应也不相同;白炭黑或炭黑用量大于30份时胶料中会形成填料网络结构;采用硅烷偶联剂对白炭黑进行改性,硫化胶的动态损耗降低,与NR的化学结合使改性白炭黑在动态变形条件下的团聚程度显著低于炭黑。

2.2 炭黑和白炭黑并用

用白炭黑填充的硫化胶具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力,但是白炭黑的补强效果不如炭黑,白炭黑填充胶料的加工性能也不如炭黑填充胶料。于晓波等^[25]将白炭黑和3种炭黑(N330, N550, N660)制成复合填料后用于补强SSBR/BR并用胶,研究复合材料的硫化特性、物理性能、压缩生热、抗切割性能、耐磨性能、抗湿滑性能以及动态力学性能。结果表明:与白炭黑补强胶料相比,白炭黑与炭黑并用补强胶料的焦烧时间缩短,填料网络结构增强,物理性能提高,生热和滚动阻力增大,玻璃化转变温度降低,抗切割性能和抗湿滑性能下降;炭黑粒径增大,胶料的焦烧时间缩短,生热和滚动阻力减小,耐磨性能和抗湿滑性能下降。

任佳帅等^[26]在白炭黑和炭黑总用量一定的情况下,研究白炭黑/炭黑用量比对NR性能的影响。结果表明:随着白炭黑用量增大,胶料的硫化速度下降;加入20~25份白炭黑对提高胶料的抗湿滑性能和降低胶料的滚动阻力最有效。

Rattanasom N等^[27]采用白炭黑Hisil 233和炭黑N330制备复合填料,研究白炭黑/炭黑用量比对NR物理性能的影响。结果表明,填充50份白炭黑/炭黑复合填料时,白炭黑用量为20份和30份的胶料物理性能较好,填料分散度好,网络结构低。

张劲等^[28]对炭黑N220, N550和ST1120与高分散性白炭黑共同补强的NBR耐热老化性能和耐油性进行了考察。结果表明:炭黑N220和ST1120对NBR的老化性能具有显著影响,炭黑N220的适宜用量为10份,炭黑ST1120适宜用量为20份;炭黑N550对橡胶老化性能的影响较小,可以大量添加以起补强作用;高分散性白炭黑可显著降低胶料的正硫化时间和焦烧时间。

3 结语

随着产业结构调整、环境保护意识增强及能源结构变化,白炭黑逐步取代炭黑或与炭黑并用作为橡胶的主要补强材料成为必然趋势。但是,白炭黑在应用过程中易团聚、与橡胶结合力差等问题还

没有得到彻底解决。因此,未来白炭黑研究应集中在白炭黑的界面属性及改性方面,以进一步发挥白炭黑作为补强填料的优势。

参考文献:

- [1] 田国鹏. 白炭黑及其在橡胶工业中的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(4): 25-30.
- [2] Majeste J C, Vincent F. A Kinetic Model for Silica-filled Rubber Reinforcement[J]. Journal of Rheology, 2015, 59(2): 405-427.
- [3] 盛强, 姜岩, 李东胜, 等. 制备白炭黑研究进展[J]. 当代化工, 2014, 43(1): 62-65.
- [4] 朱永康. 固特异用稻壳灰制备的白炭黑生产节油环保轮胎[J]. 橡胶科技, 2015, 13(1): 58.
- [5] 李军, 黄金霞, 赵金德, 等. 白炭黑发展现状及市场前景[J]. 化工科技, 2011, 19(4): 67-71.
- [6] 宋英泽, 宋丽贤, 芦艾, 等. 白炭黑表面接枝乙烯基改性及其对硅橡胶硫化性能的影响[J]. 2013, 41(5): 674-678.
- [7] 郑竹, 曹璟, 张晓峰, 等. 丙烯酸酯改性白炭黑填充天然橡胶的研究[J]. 弹性体, 2014, 24(1): 47-49.
- [8] 辛高峰, 何寿林, 王火力, 等. 正辛醇改性白炭黑的表面工艺[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(9): 16-19.
- [9] 马红鹏, 徐卡秋, 陈小康, 等. 白炭黑的表面疏水改性及应用[J]. 消防科学与技术, 2014, 33(2): 198-200.
- [10] Pourhossaini M R, Razzaghi-Kashani M. Grafting Hydroxy-terminated Polybutadiene onto Nanosilica Surface for Styrene Butadiene Rubber Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 4721-4728.
- [11] 刘全章, 赵洪国, 胡海华, 等. 表面改性白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 144-148.
- [12] 江学良, 徐雄, 张娇, 等. 端巯基硅烷改性白炭黑填充丁基橡胶[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(9): 33-37.
- [13] 邢英豪, 伍军, 张涵, 等. 偶联剂改性白炭黑工艺条件优化[J]. 食品工业科技, 2014, 35(14): 131-134.
- [14] 吴友平, 李文姬, 王磊, 等. 一种白炭黑/粘土/橡胶纳米复合材料的制备[P]. 中国: CN 101704967A, 2010-05-01.
- [15] Surya I, Ismail H, Azura A R. The Comparison of Alkanolamide and Silane Coupling Agent on the Properties of Silica-filled Natural Rubber (SMR-L) Compounds[J]. Polymer Testing, 2014, 40: 24-32.
- [16] 武卫莉, 孙佳俊. 新型白炭黑改性橡胶研究[J]. 弹性体, 2009, 19(4): 44-47.
- [17] 赵明明, 刘高君, 崔广军, 等. 白炭黑补强异戊橡胶和天然橡胶性能的对比研究[J]. 弹性体, 2012, 22(3): 73-76.
- [18] 谢飞, 吕建平, 汤存对, 等. 白炭黑用量对光交联丁腈橡胶/白炭黑共混体系及其性能影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 50-53.
- [19] Harris L D, Young H W, Parikh D R, et al. Compositions with Compatibilized Silica, Nitrile Rubber, Styrene Butadiene Rubber, Elastomeric Compounds, and/or Recycled Materials[P]. WO 2011085199, 2011-07-14.
- [20] 赵素合, 刘晓, 张兴英, 等. 端基官能化溶聚丁苯橡胶填充白炭黑复合材料的制备方法[P]. 中国: CN 101319064 A, 2008-12-10.
- [21] Liu X, Zhao S H, Zhang X Y, et al. Structure and Properties of Solution-polymerized Styrene Butadiene Rubber with Alkoxysilane Groups on Two Ends/Silica Nanocomposites[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2008, 31(6): 482.
- [22] Sun J, Song Y, Zheng Q, et al. Nonlinear Rheological Behavior of Silica Filled Solution-polymerized Styrene Butadiene Rubber[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2007, 45(18): 2594-2602.
- [23] 谭志海, 任文坛, 张勇, 等. 白炭黑补强溴化丁基橡胶的性能及特点[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(1): 10-13.
- [24] 陈翔, 陈龙, 赵菲. 炭黑和白炭黑补强NR动态性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35(1): 19-24.
- [25] 于晓波, 高健鸿, 吴友平. 白炭黑/炭黑并用对溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(2): 125-128.
- [26] 任佳帅, 赵学康, 杜爱华. 白炭黑/炭黑复合填充对

NR性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(7): 9-13.

[27] Rattanasom N, Saowapark T, Deeprasertkul C. 白炭黑/炭黑复合填料对天然橡胶补强性能的研究[J]. 胡浩,

译. 橡胶科技, 2014, 12(8): 18-24.

[28] 张劲, 孙汝楠, 孟思炜, 等. 炭黑/高分散白炭黑对丁腈橡胶耐热及耐油性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 3159-3176.

Research Progress of Silica Modification and Its Application in Rubber Materials

Yan Penghua, Liang Tao

(PetroChina Lanzhou Chemical Research Center, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The advances in modification of silica and applications of modified silica in rubber compounds are reviewed. The interaction between silica and rubber is enhanced by surface modification of silica through grafting, silane coupling or intercalation compounding with other fillers, which improves the reinforcing effect of silica. Silica can be used for the reinforcement of NR, BR, SBR and EPDM. The physical properties and wet skid resistance are improved with silica reinforcement, and the rolling resistance is reduced. Future studies should focus on the silica interface properties in order to further develop the advantages of silica as reinforcing filler.

Keywords: silica; modification; filling; reinforcement; rubber



索尔维公司推出高分散性白炭黑新品种

索尔维 (Solvay) 公司推出新产品——Efficiium高分散性白炭黑。这种创新型补强填料具有优异的综合性能, 不仅可以提高胶料混炼和挤出工序的生产效率, 而且可以保证轮胎的滚动阻力、耐磨性能和抓着性能, 满足绿色轮胎对节能和安全方面的要求。由于Efficiium高分散性白炭黑采用了硅烷化控制和配合技术, 产品的灵活性和应用范围拓宽。Efficiium高分散性白炭黑可促进轮胎生产用高分散性白炭黑替代炭黑的转变。

使用Efficiium高分散性白炭黑的胶料门尼粘度低, 在挤出过程中对温度敏感性低, 生产效

率高, 半成品尺寸稳定性好, 混炼胶贮存寿命延长, 可广泛应用于乘用车轮胎和重型卡车轮胎。工业化生产证明, 在卡车轮胎胎面胶中添加Efficiium高分散性白炭黑, 胶料的混炼和挤出生产效率益提高30%, 轮胎的滚动阻力和耐磨性能达到甚至超过预期水平。

索尔维公司正在韩国群山 (Gunsan) 新建的年产8万t高分散性白炭黑工厂预计2年内投产。目前公司正在其现有的3个基地加紧生产Efficiium高分散性白炭黑, 以便尽快向全球客户供货。

朱永康