

产品应用

绿色轮胎用白炭黑的研发方向

李剑波, 杜孟成, 郑崇纳, 马亚敏

(国家橡胶工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要: 国内白炭黑生产工艺落后, 产品品质较差, 与绿色轮胎的发展需求极不协调。对白炭黑生产新工艺研究开发或旧工艺改进, 不断推出更先进、更环保的无凝胶白炭黑生产工艺; 进一步开发性能更优秀、成本更低的白炭黑表面改性剂及相关加工助剂, 为发展绿色轮胎提供强有力的支持。

关键词: 白炭黑; 绿色轮胎; 表面改性剂; 分散性

白炭黑也就是水合二氧化硅, 起源于德国, 按照生产工艺不同分为沉淀法白炭黑和气相法白炭黑。添加白炭黑作为补强剂制成的轮胎不但抓着力强, 耐磨性能和抗湿滑性能优秀, 而且轮胎滚动阻力比一般轮胎减小 30%, 节省燃油 7%~9%, 有很好的操纵安全性和经济性, 被称为绿色轮胎或生态轮胎。近年来, 受能源紧缺、环保加强以及炭黑应用的局限性等因素影响, 在某些应用领域高能耗、高物耗及高污染的炭黑也逐渐被白炭黑所取代, 白炭黑及其制品越来越受青睐, 业内竞相研究开发。

白炭黑作为弹性体的补强填料虽然具有优异的性能, 但它本身有较强的自凝性, 容易聚集成团, 较难均匀分散到胶料中, 并且贮存后胶料中的白炭黑粒子又会重新凝集结块, 这些都严重影响它的补强效果。另外, 胶料粘度大, 需要多段混炼才能完成, 能耗高, 加工性能差。时至今日, 添加白炭黑的胶料的加工性能差问题仍然没有得到很好的解决, 因此提高白炭黑的分散性对于橡胶工业发展绿色轮胎来说十分迫切, 具有重要的社会和经济意义。

1 绿色轮胎用白炭黑的研发方向

1.1 改进生产工艺, 生产高分散性的白炭黑产品

影响白炭黑分散性的一个重要原因是其含有凝胶杂质。凝胶的成分虽然也是二氧化硅, 但凝

胶和白炭黑两者的形成过程、机理和结构不同, 所以, 两者的作用也不同。凝胶是造成假比表面积上升的因素, 它本身不能与橡胶相容, 而且强大的表面聚集能使其原被强大剪切力所分散了的白炭黑粒子又重新聚集起来, 具有可逆性, 不但不能起到补强效果, 反而会降低白炭黑在胶料中的分散度, 使胶料的综合物理性能下降。

白炭黑是德国首先发明的, 凝胶的存在及其危害也是德国发现的。随着世界各国大规模生产白炭黑, 克服凝胶的生产工艺技术的研究和改进工作也在不断进行, 但问题都没有得到根本解决。传统的沉淀法白炭黑生产工艺对原料质量的要求不够高, 设备构造存在缺陷, 导致产品中的凝胶含量高(一般 10 g 超过 120 粒), 产品质量差。上海久琛精细化工有限公司经深入研究后对传统白炭黑生产工艺进行了改进, 从原材料的选择和投料配比上实行严格控制; 改造设备以促进反应均匀化; 筛选适当的工艺分散剂保证反应过程始终处于稳定状态, 开发出了大容量低(无)凝胶高分散性白炭黑产品, 该工艺具有节能环保的特点, 目前处于领先地位。赢创德固赛公司经过对传统工艺的改进, 也生产出了低凝胶含量(10 g 含 19 粒)的白炭黑。

目前, 国内大多数白炭黑生产厂家采用传统的沉淀法工艺, 生产能力大但质量较差, 因此, 改进工艺, 生产高分散性无凝胶白炭黑产品是市场

迫切的需求。

1.2 运用纳米技术对普通白炭黑产品进行深加工

纳米技术是近年来科学技术研究的热点之一,归纳起来基本上有3种解释。本文所说的纳米技术是微加工技术极限,也就是通过纳米精度的“加工”来人工得到纳米尺寸结构。纳米材料就是物质粒径被控制在纳米精度范围内,材料具有独特的性能,应用领域也得到了拓宽。因此,国内外在纳米技术领域的研究开发工作十分活跃。

白炭黑粒子有3种形态,即原生粒子、次生粒子和聚集体。原生粒子是在合成反应时由—Si—O—Si—结构形成的,外形基本为球形,表面能极大,不能作为游离粒子存在,它们相互接触而结合成形成枝链状结构的二次粒子。原生粒子结合成二次粒子后表面能虽然减少了,但仍能自行聚集成三次粒子(聚集体),称为三次结构。原生粒子是无定形结构,粒子间不相互取向,当形成二次和三次结构后,只有强大的外力作用才能将它们分散,才能区别一、二、三次结构。沉淀法白炭黑粒子为二维(平面)网络结构,气相法白炭黑粒子为三维(立体)结构。在高倍电子显微镜下观察到的是三种粒子的混合物,通常用粒径分布仪测得的是二次粒子的分布情况而不是一次粒子的分布情况。

有效比表面积的大小是影响白炭黑分散性的重要因素之一。白炭黑经过超细纳米化处理后具有小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的粒径和大于 $200\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的比表面积,活性基团增多,相对于普通白炭黑产品来说,粒径更小,有效比表面积大幅增加。据资料报道,填充了纳米白炭黑的橡胶制品的拉伸强度和拉断伸长率可分别提高16.2%和12.5%,其它物理性能也有很大程度的提高。国外的白炭黑产品基本上都实现了深加工高档化处理,国内的白炭黑产品大都还是普通型,档次低、应用范围窄,与国外的产品相比还有一定的差距,高档白炭黑产品缺口大,每年仍需要进口来满足国内市场需求。超细化纳米技术是提高白炭黑分散性的一个重要方法。

1.3 加快白炭黑表面改性剂品种的研发

添加白炭黑胶料的塑性与白炭黑表面性质和结构有重要的关系。白炭黑的表面分布着硅氧烷

基和羟基(隔离羟基和相邻的羟基),不但吸附水分子,也使白炭黑和聚甲基硅氧烷润湿不好,导致胶料存放时发生结构变化而变硬,而且在高温下甚至会引起橡胶分子降解,另外,白炭黑表面的硅羟基与橡胶中的氧原子形成氢键,吸附橡胶分子链,导致胶料流动性下降,影响加工性能。降低白炭黑表面硅羟基的活性,实现结构化控制,改善白炭黑的化学和物理性能正受到国内外科研工作者的关注。

为提高白炭黑与胶料的亲和力,从而改善白炭黑的分散性,通常的方法就是对其表面进行改性处理。白炭黑表面通过改性处理可减少或消除羟基带来的不利影响。表面改性有化学改性和物理改性,用得最多的是化学改性。目前,白炭黑表面化学改性剂主要有醇类、偶联剂等,如含硫硅烷偶联剂Si69和KH550。硅烷偶联剂改性白炭黑后,胶料中键合橡胶的数量减少,但提高了白炭黑和橡胶基体的相容性,降低了填料网络间的相互作用,使胶料的粘度降低,加工性能在一定程度上得到改善,物理性能有不同程度地提高。但不同种类的橡胶需要不同类型的偶联剂与之相匹配,否则会影响复合材料的性能。另外,现有的一些产品在使用中也发现了问题,如偶联剂Si69在使用过程中会释放出硫而影响胶料的加工,所以,又推出了改进型产品偶联剂SG-Si69和NXT等,因此,对现有的产品仍然需要不断地研究和改进。同时,在使用过程中还发现偶联剂中仅有60%~70%对白炭黑的改性作用有效,偶联剂用量大而且成本高。研究开发与偶联剂配合使用的助剂技术,如偶联剂Si69与烷氧基硅烷配合使用具有协同效应,可以改善抗撕裂和疲劳性能;硫代磷酸锌和胍衍生物能激活偶联剂Si69的偶联功能,增强其效能,使其用量减小、成本降低。

物理改性即包覆改性。白炭黑包覆改性就是通过采用聚合物等材料将白炭黑表面羟基包覆起来,减少其表面羟基之间的作用力,达到提高白炭黑分散度的作用。包覆改性后的粒子与聚合物相容性好,可以提高粒子的稳定性和在介质中的分散性,改善材料的综合性能。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。

在橡胶加工过程中白炭黑和改性剂的使用方

式有两种,一是白炭黑和改性剂直接加入到胶料里混炼,这种方式叫做原位改性;二是用改性剂将白炭黑预处理后再投料,两种方式相比较,后者的白炭黑的分散效果要好。可见,改性剂的使用方式对白炭黑的分散性也有一定的影响,橡胶制品企业对其加工工艺也需要不断调整和完善。

可见,表面改性处理是增强白炭黑与聚合物基体间的相互作用,从而达到提高其分散性的重要途径。

1.4 研究开发提高白炭黑分散性的专用加工助剂

在轮胎和其它橡胶制品中通常用到一种加工助剂即分散剂。目前,市场上出售的分散剂对炭黑或其它填料有较好的分散效果,但对白炭黑的分散效果不明显。随着橡胶工业及其它行业对白炭黑需求的增大,研究开发提高白炭黑分散性的专用分散剂的需求也日益高涨。针对白炭黑胶料在加工中存在的问题,一些企业展开了深入细致的研究并开发出了一些有助于分散的产品,如青岛莱茵化学公司生产的莱茵塑分 ST、烟台新特耐

公司生产的白炭黑分散剂 XT280 等。据资料报道,白炭黑分散剂能够改进填料的分散性和胶料的流动性,改善胶料的抗焦烧性能。可见,研究开发白炭黑分散剂也是发展绿色轮胎的一项重要任务。

2 结语

随着科技的发展,人们的节能和环保意识不断增强,安全、舒适和节能环保型的汽车也越来越受到大家的欢迎,需求量呈快速增长。然而,国内白炭黑生产工艺落后,产品品质差,与绿色轮胎的发展需求极不协调。因此,笔者建议国家应加强政策引导和加大财政支持力度,科技人员应加快对白炭黑生产新工艺的研究开发或旧工艺的改进,不断推出更先进、更环保的无凝胶白炭黑生产工艺;进一步开发性能更优秀、成本更低的表面改性剂及相关加工助剂;不断调整和完善轮胎加工工艺,为发展绿色轮胎提供强有力的技术支持,使绿色轮胎更好地造福人类。

参考文献:略

米其林非充气轮胎

米其林推出的非充气轮胎——Airless 轮胎如图 1 所示,其径向由 115 条带有玻璃纤维的树脂环构成,这些树脂环与橡胶胎面粘合,轮胎在横向、纵向和垂向上的弹性受到较好控制,从而提高了车辆行驶安全性和乘坐舒适性。当该轮胎胎面严重磨损时,可只更换胎面。



图 1 Airless 轮胎

米其林 Airless 非充气轮胎与其 Tweel 非充气轮胎一样,不需要维护保养。该轮胎技术适用于轿车轮胎和两轮机动车轮胎。 苏 博

GLS 公司推出更环保的医疗用新型热塑性材料

GLS 热塑性弹性体公司透露,它将在国际医疗设计和制造展览会(西部)上展出一批新型医疗用热塑性弹性体(TPE)管材。这 5 种 VERSAFLEX HC TPE 材料符合美国食品药品监督管理局(FDA)有关卫生、环保、安全的要求,配合剂的可抽出物含量低,未添加卤素或邻苯二甲酸酯增塑剂。

VERSAFLEX HC 产品系列包括 5 个品种,其中 3 种为可用作静脉输液管的高透明材料,另外 2 种为半透明管材料,具有优异的高温灭菌性能。这些产品均可通过挤出或注塑成型,可用于管道及其连接件。

GLS 公司 2008 年 1 月被 PolyOne 公司收购,其高性能、定制热塑性弹性体的研发、生产和销售处于世界领先地位。

明 月