

白炭黑及其改性产品在轮胎工业中的应用

宋凤珠 涂学忠 曾泽新
(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

白炭黑是橡胶工业的一种重要补强剂，其补强性能仅次于炭黑。在近年来轮胎原材料市场中，只有钢丝帘线和白炭黑是保持产量持续增长的两类产品^[1]。

作为最优秀的白色补强剂，白炭黑最初被广泛用于白色和彩色橡胶制品中。在 70 年代的两次石油危机期间，由于用石油制取的炭黑价格剧增，人们开始研究白炭黑是否能替代炭黑用在轮胎中。1980 年大陆公司制造了用白炭黑作填料的载重轮胎。1984 年，细粒子白炭黑首次大批量生产^[2]，白炭黑开始在两类用途中广泛用于轮胎工业：

- (1) 用于工程机械轮胎胎面胶中，提高抗切割和抗撕裂性能，减少崩花掉块；
- (2) 用于帘布挂胶中，改善帘线或织物与胶料的粘合性能。

近几年，随着环保意识的增强，“绿色轮胎”开始出现，白炭黑以其能减小胶料滞后、降低轮胎滚动阻力而又不损失湿滑性能而受到广泛关注。欧洲提高石油征税和美国限定轮胎滚动阻力的趋势使得白炭黑的应用开发研究空前活跃。

1 白炭黑的基本特性

1.1 分类

按合成方法不同，白炭黑可分为沉淀法白炭黑和气相法白炭黑，主要成分均为二氧

化硅(SiO₂)。气相法白炭黑是在 1000℃左右的高温下形成的，不含水分，因此也称无水二氧化硅，二氧化硅含量达 99%以上，一次粒径为 8~15nm，比表面积为 200~380m²·g⁻¹，除用于橡胶补强外，还用于医药、涂料等工业中。气相法白炭黑的价格较高。

沉淀法白炭黑也称沉淀法二氧化硅或水合二氧化硅(SiO₂·nH₂O)，粒径 16~100nm，比表面积 40~170m²·g⁻¹，二氧化硅含量 87%~95%，价格约为气相法白炭黑的 1/5。国际市场上出售的白炭黑分为 4 个品级^[1]：

品级	粒径/nm
HS-100	11~19
HS-200	20~25
HS-300	26~30
HS-400	31~39

粒径越小，活性越高；HS-400 的活性最小，其价格与炭黑相近。

近几年，白炭黑的生产使用了造粒和微造粒技术，如法国罗纳·普朗克(Rhone Poulenc)公司制造的 Zeosil-175 白炭黑^[1]，不使用任何粘合剂，是在沉淀法白炭黑的合成过程中产生的，具有非常好的输送性能，不飞扬，易加入，并能很好地分散在胶料中。迪高莎公司的新产品 Cofill 11 GR^[3]，用于粘合体系，不仅具有低粉尘和高分散性，且可在温度较低的终炼阶段加入，可减少初始粘合剂间苯二酚挥发造成的损耗。

1.2 基本特性及其对胶料性能的影响

白炭黑影响胶料性能的物性有：金属氧

作者简介 宋凤珠，女，1963 年出生。工程师。上海复旦大学应用力学系毕业。《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部编辑。

化物的含量、硅烷醇含量、吸水量、粒子附聚性、结构和基本粒子尺寸^[4],其中最重要的影响因素是基本粒子尺寸和结构。与炭黑性能的表征方法一样,通常用氮或碘吸附法(BET)测定白炭黑的比表面积,用邻苯二甲酸二丁酯吸收值(DBP)表征白炭黑的结构性。所不同的是,炭黑有很多种 BET/DBP 值,而几乎所有商品橡胶用沉淀法非结晶型白炭黑的 BET 值与 DBP 值基本上呈线性关系(见图 1)。因此,影响胶料物性的白炭黑性能主要是比表面积和总填充量。

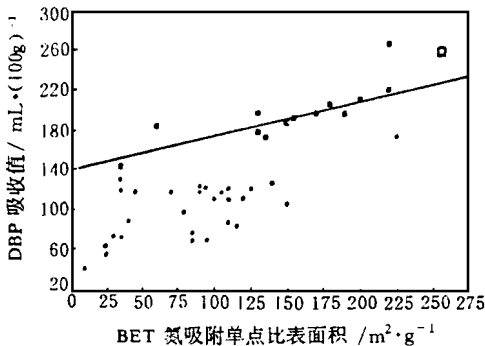


图 1 商品炭黑、商品沉淀法白炭黑的 DBP 吸收值与 BET 氮吸附单点比表面积的关系

白炭黑的比表面积对胶料的加工性能、硫化特性、物理性能均有明显影响。增大白炭黑比表面积会提高胶料的最大转矩、硬度(23 和 100 °C 条件下)、扯断伸长率、拉伸强度、撕裂强度、抗割口增长性和 20 % 定伸应力,但一般会降低回弹值和 100 % 或更高定伸下的应力。

增大任何比表面积白炭黑的用量都会使获得良好分散所需的混炼能量增大, t_{92} 焦烧安全性提高, t_{90} 硫化时间延长,最大转矩、硬度以及定伸应力、扯断伸长率、撕裂强度和抗割口增长性提高,回弹值减小。

使用白炭黑会对混炼工艺产生一定的影响。白炭黑比表面能很高,非常容易结团,所以很难在胶料中分散,而且在混炼后又很快

重新结团^[2]。混炼过程中其它配合剂也可能附在白炭黑的表面上,因此一般在加其它配合物之前先将聚合物、炭黑、白炭黑(和硅烷)混炼 1min^[5]。

1.3 白炭黑的改性

白炭黑表面有一层均匀的硅氧烷和硅烷醇基团^[2],它产生两个不利的影响:①干扰硫黄硫化过程;②橡胶-填充剂相互作用较弱,因而胶料的耐磨性较差。硅烷醇易于进行化学反应,因此,白炭黑特别适应偶联剂的作用。

使用偶联剂可以满足:①使硫化特性,即焦烧、硫化和交联密度正常化;②减轻或消除填充剂-填充剂相互作用;③在填充剂和聚合物之间引入共价键以改善聚合物-填充剂的相互作用。

双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(即 Si-69 或 TESPT)是一种较为理想的白炭黑偶联剂。白炭黑与 TESPT 反应后,只有很少的硅烷醇基团存在。由于有 TESPT 层,这些残留的硅烷醇基团不太容易进入橡胶链,它们会减弱白炭黑强烈的填充剂-填充剂相互反应的趋势,从而抑制或阻止白炭黑网络的形成。

TESPT 除改善白炭黑的补强性能外,还是一种硫化剂,能与硫黄、次磺酰胺类促进剂组成平坦性好的硫化体系^[6]。用硅烷对白炭黑改性可以采用向白炭黑水悬浮液中加入硅烷的方法(湿法)^[7],也可以采用将白炭黑与硅烷一同混合加热的方法(喷雾干燥法)进行。用橡胶作反应介质,即同时进行填充剂母炼胶混炼和改性反应则更为经济。

2 白炭黑在粘合体系中的应用

白炭黑在粘合体系中的应用已有较长时间,70 年代,迪高莎、PPG 和拜耳公司先后开发了适用于化纤和镀黄铜钢丝的间-甲-白粘合体系,国内也于 1976 年由化工部北京橡胶工业研究设计院开发了间-甲-白粘合体系。

2.1 白炭黑增强镀黄铜钢丝粘合作用的机理

N. L. Hewitt 对黄铜的粘合,特别是白炭黑在其中的作用作了大量研究^[8,9],证明使用白炭黑可加强镀黄铜钢丝与橡胶的粘合。白炭黑胶料粘合力高,原因之一是白炭黑的亲水性,白炭黑表面的硅烷醇使其和织物纤维表面的氧化基团及金属氧化表面的相容性增大;白炭黑的另一个适宜的特点是对游离水的亲合性(100 °C以下),它对湿老化性能有影响;另一个推断是,白炭黑的表面活性可以朝着提高稳定性的方向限制硫化铜的生成。

试验研究还表明^[8],氧化锌用量增大对镀黄铜钢丝的粘含有不利影响,而白炭黑具有抑制活性锌的能力。用部分白炭黑替代炭黑,可使可溶锌附着于白炭黑表面的硅烷醇上,从而提高镀黄铜钢丝与胶料的粘合。

2.2 间-甲-白粘合体系钢丝覆胶胶料^[9]

表 1 配方是大量研究的结果,也是工业化钢丝覆胶胶料的一个范例。配方特征是白炭黑 15 份、间苯二酚(R-F)和六甲氧基甲基三聚氰胺(HMMM)树脂体系及 4 份硫黄。可采用 80 %活性不溶性硫黄,但有降低焦烧安全性和轻微缩短疲劳寿命的趋势。

表 1 采用间-甲-白粘合体系的钢丝胶料

项 目	数据	项 目	数据
配方/ 份			
NR	100	t_{90}/min	6.0
白炭黑 Hi-Sil 210	15	门尼焦烧(130 °C) t_5/min	9.5
炭黑 N330	50	门尼粘度 $ML(1+4) 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	52
防老剂 HPPD	1	硫化胶性能	
防老剂 TMQ	1	硬度/ 度	70
环烷油	5	300 %定伸应力/ MPa	13.8
硬脂酸	2	拉伸强度/ MPa	24.1
氧化锌	6	扯断伸长率/ %	500
间甲树脂	3	粘合性能	
(二段)		静态抽出 ¹⁾	
硫黄	4	覆胶率/ %	60
粘合剂 HMMM	1	抽出力/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	29.7
促进剂 NS	1.2	圆盘动态疲劳 ²⁾	
合计	189.2	损坏点(6 个试样)	0
加工性能		屈挠后抽出力/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	33.2
流变仪数据(160 °C)			
t_2/min	2.0		

注:1) ASTM D2229,试样处理:5d,90 °C,相对湿度 100 %。2) 试样处理:5d,90 °C,相对湿度 100 %;试验条件:16 %变形,70 °C,4h,60Hz。

2.3 钴盐并用间-甲-白粘合体系

近年来,国内开发的钴盐与间-甲-白并用粘合体系也得到了广泛应用。并用体系除具有较好的粘合性能外,对钢丝镀层厚度的适应性较好,对硫化温度也不像单独使用钴盐那样敏感。例如采用甲醛给予体 A 2.5 份、间苯二酚给予体 RE 2 份、白炭黑 10 份以及钴盐 RC-23 1.3 份的粘合体系,老化前和热空气老化后的抽出力较高,特别是经蒸

汽或湿气老化后,粘合保持率高达 85 %以上^[10]。江西橡胶厂在钢丝胶料中使用了白炭黑、硅烷偶联剂、间苯二酚及甲醛混合料^[10],初始和老化后抽出力分别提高了 14 %和 29.8 %。

2.4 无树脂的白炭黑钢丝覆胶胶料

最近许多应用白炭黑的橡胶-黄铜粘合研究都涉及非树脂体系,即在配方中省去原来以间苯二酚为基础的树脂。在这些体系

中,硫黄和铜反应,并通过钴和其它组分的作用使粘合得到改进^[9]。P. Cochet 等研究了白炭黑-钴硼配合物粘合增进体系在钢丝带束层隔离胶中的应用^[12],选择低比表面积白炭黑并添加 TESPT,获得了具有低滞后和高撕裂强度的胶料,并改善了胶料热、湿和盐水老化后的粘合保持率(盐水老化后粘合保持率提高 20%)。

2.5 间-甲-白体系用于尼龙帘布胶料中

Rakesh Jain 等在轮胎尼龙胎体胶料中使用间-甲-白体系来改善尼龙 6 帘线与 NR 的粘合性能^[13]。研究证明,白炭黑最佳用量为 12.5 份。胶料配方为:NR 100;五氯硫酚 0.20;防老剂(酚类) 1.00;硬脂酸 2.00;间苯二酚 0.55;六亚甲基四胺 0.45;氧化锌 3.00;通用炉黑 35;白炭黑 10;操作油 10;促进剂 DM 0.55;硫黄 2.50。

山东轮胎厂在载重斜交轮胎缓冲层胶料中填充部分白炭黑进行了配方试验、车间试制和轮胎成品试验^[14]。填充白炭黑的胶料撕裂强度和胶线粘合强度及其老化后保持率明显提高,轮胎的耐久性能得到改善。

3 白炭黑在改善硫化胶抗切割性能方面的应用

3.1 在工程机械轮胎胎面胶中的应用

对于工程机械轮胎,胎面抗切割和抗撕裂性能非常重要。白炭黑对硫化胶的定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和抗割口增长性均有积极的影响,因此,从 70 年代开始,国外即在工程机械轮胎中广泛使用白炭黑。研究证明^[15],采用 NR 与 SBR 并用(60/40),用白炭黑部分替代炭黑,用半有效硫化体系硫化,可取得最佳的硫化胶性能;在单项性能中,撕裂性能和动态性能特别突出,抗崩花掉块性能提高。胶料配方为:NR 60;SBR 40;炭黑 N231 40;白炭黑 10;芳烃油 3;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 TMQ 2;

防老剂 6PPD 2;混合蜡 1.5;短纤维 Santo Web Dx 2.25;促进剂 MBS 或 NS 1.5 或 0.7;硫黄 1.5 或 0.7;硫化剂 DT-DM 0.6 或 1.5。

日本横滨公司提供的抗切割胶料配方为:NR 60;SBR 40;高耐磨炉黑 48~52;硫黄 2;促进剂 NOBS 0.8~1.0;石蜡 1.0;防老剂 1.0;操作油 4~6。

在全 NR 的巨型工程机械轮胎胎面配方中,使用 20 份白炭黑,并添加抗降解剂 TMQ 和 HPPD 各 2 份,胶料具有良好的动态性能和抗撕裂性能,其配方为:NR 100;炭黑 N231 45;白炭黑 Hi-Sil 233 20;环烷油 6;硬脂酸 2;氧化锌 5;防老剂 TMQ 2;HPPD 2;促进剂 MBS 1.2~1.5;硫黄 1.5~2.2。

由于工程机械轮胎硫化时间较长,为尽量减轻硫化返原现象,在使用白炭黑的胶料中添加硅烷偶联剂,可使胶料正硫化后在一段较长的过硫硫化时间内,由硫化返原导致的交联密度的损失通过 TESPT 反应而重新生成的多硫键和双硫键得到补偿。例如可在 100 份 NR 中加入 20 份白炭黑和 3 份 TESPT(硫黄 1.7 份)。

添加 TESPT 还可大大改善胶料耐磨性能。试验证明,胶料中用 20 份白炭黑等量替代炭黑后,耐磨性下降 17%;当用 TESPT 改性后,由于白炭黑与橡胶键合作用的增强,胶料耐磨性大大提高,同时还可提高高温(100 °C)下的抗撕裂性能。

3.2 在其它轮胎胎面胶中的应用

辽宁轮胎厂在 11.00 - 20 轮胎生产配方中使用白炭黑和硅烷偶联剂,提高了胎面的抗撕裂性能和耐屈挠性能,轮胎的耐久性能得到改善^[16]。推荐白炭黑用量为 20~30 份,偶联剂 TESPT 用量为 1.5 份。

W. H. Waddell 等将白炭黑用于农业轮胎胎面中^[17],以提高胶料的抗割口增长性。在填充总量固定的情况下,增大白炭黑的用

量,胶料硫化时间延长,扯断伸长率、撕裂强度和抗割口增长性提高,但定伸应力下降。应用白炭黑的农业轮胎配方为:NR 100;炭黑 N220 45;白炭黑 15;操作油 3;树脂 3;抗氧剂 1.5;抗臭氧剂 1.5;硬脂酸 2;聚乙烯醇 0.3;氧化锌 5;促进剂 1.4;硫黄 1.9。

东风轮胎厂在改进军用越野子午线轮胎胎面胶配方时使用了白炭黑^[18],与低结构高耐磨炉黑和中超耐磨炭黑并用,并加入 TESPT 进一步增强补强效果,可提高胎面胶料的抗撕裂性能,增强胎面与胎体的粘合。胶料配方为:NR 85;SBR 15;不溶性硫黄 (IS-60) 1.7;氧化锌 5;硬脂酸 3;促进剂 NOBS 0.8;炭黑 N326 20;炭黑 N220 20;白炭黑 8;防老剂 4010NA 2;防老剂 RD 1;石蜡 1;芳烃油 5;TESPT 0.5。胶料物理性能:邵尔 A 型硬度 62 度;扯断伸长率 603 %;拉伸强度 29.4MPa;300 %定伸应力 10.3MPa;扯断永久变形 28 %;撕裂强度 142kN m⁻¹。

3.3 在胎侧胶中的应用

W. H. Waddell 等^[19]研究了白炭黑在轿车子午线轮胎胎侧胶中部分替代炭黑的情况。胎侧胶要保护胎体不受大气侵蚀,要求具有抗天侯、耐臭氧、耐撕裂、抗纵向和周向龟裂等性能。胶料的耐臭氧老化性能主要取决于抗臭氧剂的用量,增大抗臭氧剂用量可提高抗臭氧性能,但会导致胎侧表面变色严

重和抗割口增长性恶化。用 8~10 份白炭黑等量替代炭黑,可大大提高抗割口增长性并提高胶料的撕裂强度。含白炭黑的胎侧胶配方如:NR(SMR5) 50;BR(1220) 50;炭黑 N330 42;白炭黑 (Hi-Sil 243LD) 8;操作油 (Sunttene310) 10;硬脂酸 2;蜡 (Sunolite240) 1;抗臭氧剂 (Santoflex13) 4;抗氧剂 (Wingstay100) 1;氧化锌 3;硫黄 1.8;促进剂 (AMAX) 1;合计 174.8。

研究还发现,炭黑用量对 NR/BR 样品胶的割口增长无影响;增大炭黑用量可线性地提高撕裂强度,而增大白炭黑用量可成指数地提高撕裂强度。

L. R. Evance 等^[20]利用计算机对白胎侧配方进行了优化。优化后的配方和原配方及其性能对比见表 2。其中 1[#] 配方为斜交轮胎的胎侧胶配方,2[#] 号配方为子午线轮胎原配胎的胎侧胶配方,3[#] 号配方为子午线轮胎替换胎的胎侧胶配方。

试验证明,用白炭黑替代陶土,可以提高胶料的撕裂强度和抗屈挠疲劳性能。为使填充白炭黑胶料体系有效地硫化,使用二苯胍 (DPG) 部分替代促进剂 APSS,不影响白度,并不产生亚硝胺的额外优点。减小二氧化钛用量可降低成本。

与目前各种轮胎用的白胎侧相比,优化胶料的撕裂强度提高 40 %以上,耐磨性、抗屈挠疲劳性能、初始和紫外光老化后的白度提高 10 %~30 %,成本下降 10 %。

表 2 白胎侧配方及其优化

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方	
	原配方	优化后	原配方	优化后	原配方	优化后
配合剂/份						
CIIR(1066)	20	20	55	55	50	50
EPDM(Vistalon 2504)	20	20	20	20	20	20
NR(CV60)	40	40	25	25	30	30
SBR(1502)	20	20	0	0	0	0
二氧化钛(Titanox 100)	30	24	35	27.5	20	15
滑石粉(Mistron Vapor)	0	30	34	42.5	0	40
陶土(Nucap 290)	30	0	32	0	70	0

续表 2

项 目	1 [#] 配方		2 [#] 配方		3 [#] 配方	
	原配方	优化后	原配方	优化后	原配方	优化后
白炭黑	0	12	0	17.5	0	25
硬脂酸	1	1	2	2	1	1
石蜡(Sunolite 240)	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5
石蜡操作油(Sunpar 2280)	0	0	4	4	0	0
群青	0.2	0.4	0.2	0.3	0.2	0.4
氧化锌	10	10	5	5	5	5
硫黄	0.5	0.5	0.8	0.8	0.5	0.5
促进剂 APSS(Vultac 5)	1.3	0.9	1.3	0.8	1.3	0.8
促进剂 DM(Thiofide)	0.8	0.8	1.0	1.0	0.8	0.8
促进剂 DPG	0	0.3	0	0.6	0	0.6
加工性能						
$M_H/N\cdot m$	0.951	0.978	—	—	1.315	1.312
t_{90}/min	3.92	5.33	3.4	3.4	3.54	4.40
t_{90}/min	13.80	12.96	14.6	13.3	16.68	12.56
物理性能						
拉伸强度/MPa	14.66	14.93	—	—	11.06	10.64
扯断伸长率/%	723	745	—	—	507	684
皮克磨损指数	38	43	37	42	18	25
Hunter 白度指数						
初始	60.0	61.73	59.6	63.9	63.64	68.24
紫外光老化后	—	—	20.1	21.6	29.43	38.50
撕裂强度/ $N\cdot mm^{-1}$	5.84	14.26	12.8	17.6	5.53	24.83
成本/ $\$ kg^{-1}$	2.05	1.87	2.23	2.20	1.81	1.68

(未完,待续)

Bartell 推出新的胎圈检测装置

美国《橡胶与塑料新闻》1996 年 9 月 23 日 14 页报道:

据 Bartell 机械设备技术公司技术销售部经理 Eric Biss 说,该公司推出一种新的胎圈检测设备。Bartell 公司认为,它将使胎圈试验发生革命性的改变。

Bartell 在 1996 年 9 月 10~12 日于阿科隆举办的国际橡胶展览暨研讨会上展示了这种仪器。

这种 Bartell 独有的胎圈检测设备测量时,胎圈直径(包括内部和外部)可精确到 0.24mm,胎圈重量可精确到 1.5g。Biss 说,该系统更为突出的优点是操作非常简便。

该公司说,单一的精确编码系统确保了胎圈直径的精确测量,该设计同时支持执行数据连续校验的任选冗余编码器。

Biss 说,与老的胎圈检测设备不同,新设备丝毫不会使胎圈扭曲或变形。该设计是 1996 年年初完成的,Bartell 将在 1996 年 11 月开始出售仪器。

该系统的测量过程是全自动化的,可避免人工操作失误。该系统与计算机相连,测量数据可数字化地显示在操作人员面前。

Biss 说:“由于轮胎公司对测量读数要求日益精确,他们需要一种能追溯测量记录的方法。”该系统的最大优点就是检测的精确性不依赖于操作员。

Bartell 声称该系统是胎圈检测领域的一项突破,它将淘汰老的“蜂房式”结构。Biss 说:“我们认为该系统是非常独特的。”

Bartell 的轮胎胎圈检测设备在其总部所在地纽约州罗马生产,而在全球范围销售。

(宋凤珠译 涂学忠校)