

沉淀法白炭黑在橡胶产品中的应用

武玉斌, 王连祥

(罗地亚白炭黑青岛有限公司, 山东 青岛 266041)

摘要: 介绍了沉淀法白炭黑在橡胶产品中的应用情况。沉淀法白炭黑作为活性补强填料, 具有高比表面积、高活性、特殊的表面特性和颗粒形态结构及独特的物理化学特性, 在白色和浅色 填料中补强性能和表面活性优异, 广泛用于橡胶鞋底、轮胎、胶管、胶带、胶辊、橡胶密封件等产品。白炭黑发展方向是高分散性、精细化、造粒化和表面改性。

关键词: 沉淀法白炭黑; 橡胶产品; 应用

中图分类号: TQ330. 38; TQ332; TQ333 分献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)02-0083-04

沉淀法白炭黑又称沉淀水合二氧化硅, 或活性二氧化硅, 是一种经硅酸盐与无机酸沉淀反应所获得的高比表面积、高结构、高活性的补强填充改性材料, 因其具有特殊的表面结构和颗粒形态结构以及独特的物理化学特性, 应用领域广泛, 是一种重要的补强填充剂。在浅色和彩色产品中更具有炭黑所无法比拟的优点, 表面活性和补强性能比其它无机浅色填料(如碳酸钙、陶土、高岭土、云母等)更优异。

本文主要介绍沉淀法白炭黑工业化生产工艺和基本特性, 以及沉淀法白炭黑在橡胶产品中的应用情况。

1 沉淀法白炭黑的工业化生产工艺

在合成二氧化硅中, 活性二氧化硅主要是燃烧法(气相法)白炭黑和沉淀法白炭黑。气相法白炭黑制备复杂, 成本高, 主要用于特殊用途。沉淀水合二氧化硅普遍采用硅酸盐(通常为硅酸钠)与无机酸(通常使用硫酸)中和沉淀反应的方法来制取, 生成水合二氧化硅沉淀后, 根据成品要求, 在辊筒压滤机或板块压滤机中经过滤、洗涤除去多余的水分和反应副产物, 得到白炭黑滤饼, 再经干燥(通常为喷雾干燥)得到成品, 若进一步进行研磨或造粒处理可得到一系列规格的产品。

作者简介: 武玉斌(1970-) 男, 山东临沂人, 罗地亚白炭黑青岛有限公司工程师, 硕士, 主要从事白炭黑在橡胶中的应用与开发工作。

2 沉淀法白炭黑的基本特性

通过控制反应过程中物料的比例、流量及反应的 压力、温度、时间, 经过滤、洗涤和干燥等后处理, 可得到不同比表面积、粒径、纯度、形态、结构度、孔隙度的制品。白炭黑生产工艺不同, 其物理化学特性也各不相同(见表 1)。

不同比表面积、不同粒径大小的白炭黑可满足不同用途和性能要求。

表 1 不同规格的白炭黑的物理化学特性

项 目	Zeosil® 175	Zeosil® 155	Zeosil® 175Gr	Zeosil® 125Gr	Tixosil® 383
	0.93	0.92	0.93	0.93	0.93
二氧化硅质量分数	0.93	0.92	0.93	0.93	0.93
pH 值 *	6.8	6.9	6.8	6.7	6.9
水分质量分数 (105 °C×2 h)	0.055	0.060	0.060	0.060	0.070
灼烧减量(1 000 °C)/ %	4.0	4.5	4.0	4.0	4.5
CTAB 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	162	160	165	120	160
BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	165	240	168	125	260
DOP 吸油值/ [mL·(100 g ⁻¹)]	280	250	250	230	250
压紧密度/ (Mg·m ⁻³)	0.28	0.30	0.30	0.30	0.17
干基筛余物质量 分数(10 目)	—	—	0.80	0.85	—
325 目筛筛余物质 量分数	—	—	—	—	0.005

注: 二氧化硅质量分数为 0.05 的水悬浮液。

3 沉淀法白炭黑在橡胶产品中的应用

3.1 胶鞋

白炭黑与弹性体材料配合广泛用于鞋底,起到填充并改善胶料物理性能和加工工艺性能的作用,还可提高鞋底的耐磨性、硬度、拉伸强度和撕裂强度,在浅色、彩色半透明和透明鞋底(包括大底、中底及围条)中应用非常广泛。在高档鞋(运动鞋、皮鞋、劳动鞋等),如耐克、阿迪达斯、锐步、FILA 等国际名牌中应用更加广泛。炭黑用于鞋底易产生黑色擦痕,其它浅色或白色填料的补强性能无法满足高性能的要求,因此,将白炭黑与 SBR, BR 等配合使用可满足其高性能的要求。

我国的制鞋行业中白炭黑虽已被广泛应用,但使用范围和比例较小,仍需增大用量和提高合成橡胶的比例。值得注意的是,高档名牌鞋配方中合成橡胶占很大比例,如 BR 用量达 60~80 份。白炭黑在鞋底配方中的用量情况如表 2 所示。

3.2 轮胎

白炭黑因其独特的结构和表面化学特性,在轮胎工业中应用也很广泛。其范围包括载重轮胎、轿车轮胎、农业轮胎等,按帘布材料分为全钢、半钢和纤维帘布轮胎,使用部位包括胎面、带束层、胎侧和钢丝粘合胶等。

在传统的斜交轮胎中,白炭黑可提高胎面的抗撕裂性能及橡胶与帘线的粘合性能,如常用的间甲白粘合体系。随着轮胎子午化、环保节能和舒适性的要求越来越高,白炭黑在轮胎中的应用也越来越重要。

目前在要求降低滚动阻力、提高抓着性方面,白炭黑与炭黑并用表现出优异性能,而且在配方中已全部用白炭黑替代传统炭黑生产“绿色轮胎”。这在米其林、普利司通等轮胎公司已成现实,诸多大轮胎公司都致力于该方面的开发工作。近期在雪地轮胎、防滑轮胎和“绿色轮胎”方面白炭黑得到大量的应用。我国轮胎行业也应积极开展这方面的研究。

3.2.1 载重子午线轮胎

白炭黑在载重子午线轮胎中主要用于胎面和钢丝带束层胶料中,与炭黑并用,可提高胎面的性能,是提高钢丝与橡胶的粘合性能不可缺少的材

表 2 白炭黑在鞋底配方中的用量 份

原材料	配方特征			
	1	2	3	4
BR	60	60	60	60
NR	15	15	0	10
NBR	25	0	0	0
SBR	0	10	40	30
BIIR	0	15	0	0
白炭黑 Z175Gr	42	35	60	45
石蜡油	2.5	3.0	15.0	8.0
聚乙醇 4000	1.0	1.0	3.0	2.5
活性氧化锌	3	3	4	3
硬脂酸	1.5	1.0	2.0	1.0
偶联剂 Si69	2	0	1	0
偶联剂 A189	0	0.8	0	0.5
防老剂 BHT	1.0	1.0	1.5	1.0
加工助剂	3	2	4	0
促进剂 DM, M, TMTD	1.8	1.5	2.0	2.0
不溶性硫黄	2.2	1.8	2.0	2.2
色母胶	3	3	5	0

注: 1~4 配方分别为: 耐磨配方、耐磨止滑配方、一般鞋底配方和透明鞋底配方。发泡鞋底配方为: EVA-18 40; NR 55; BIIR 5; 氧化锌 2.0; 硬脂酸 2.0; 聚乙醇 4000 1.0; 白炭黑 Z175 15; 交联剂 DCP 1.5; 发泡剂 H 2.1。

料。经配方优化后(如加入硬脂酸、促进剂和偶联剂)可获得与炭黑胶料基本相同的硫化特性和相同的加工性能,其扯断伸长率、撕裂强度、抗崩块性、压缩生热和回弹性均有所改善;随白炭黑用量的增大动态性能明显改善。但使用白炭黑的胶料耐磨性能会有所降低,需要加入偶联剂(Si69, A189 等)来提高。

典型的载重轮胎胎面胶配方为: 生胶 100; 炭黑 N234 30; 炭黑 N110 15; 白炭黑 Z175Gr 15; 芳烃油 5; 硬脂酸 3.3; 偶联剂 X50S 2.6; 促进剂 CBS 1.5; 氧化锌 3.0; 硫黄 1.4; 防老剂 6PPD 1.5; 防老剂 TQ 1.5; 防焦剂 PVI 0.15。

3.2.2 轿车子午线轮胎

对于轿车子午线轮胎,动态性能要求越来越高。然而改善的途径也有多种,如使用低断面设计、新的骨架材料及使用新型的聚合物作胎面材料,而使用白炭黑是一条重要且可行的途径。特别是在欧洲和美国等发达国家,随着汽车制造业原配轮胎和政府对于燃油税收的要求,低滚动阻力、降低燃油用量的环保轮胎已倍受青睐并大量生

产。在此类轮胎中,大量(80份)使用高分散白炭黑,全部取代炭黑作补强填料。据统计,欧洲和美国1998年仅“绿色轮胎”白炭黑的用量达6万多吨。预计2000年“绿色轮胎”中白炭黑用量将增加40%。“绿色轮胎”中大量白炭黑的应用是与溶聚丁苯橡胶(SSBR)的使用相配套的,在我国SSBR仍需大力发展以满足日后环保轮胎的要求。

典型的“绿色轮胎”的特征配方为:SSBR 75;BR 25;高分散白炭黑 Z1165MP 80;偶联剂 TESPT 6;芳烃油 30;活性氧化锌 3.0;硬脂酸 1.0;微晶蜡 1.0;不溶性硫黄 1.7;促进剂 CBS 1.7;促进剂 DPG 2.0;防老剂 6PPD 2.0。

混炼加工通常在大型高速密炼机中采用三段或二段混炼,严格控制密炼机的排胶温度,使偶联剂 TESPT 与白炭黑充分反应,在开炼机上加入促进剂进行精炼和下片。因白炭黑比表面积和表面能大,粒子互相聚集严重,分散性能较差,故在“绿色轮胎”中应使用 Zeosil® 1165MP 微珠白炭黑或 Zeosil® 165Gr 颗粒白炭黑等高分散性白炭黑。其它国际性的白炭黑公司,如 PPG、德固萨也在不断开发和生产一些新的高分散白炭黑。

3.2.3 钢丝粘合胶

研究和实际应用表明,钢丝胶中使用白炭黑,特别是低比表面积白炭黑来部分替代炭黑可达到优化胶料性能的目的。

典型的钢丝粘合胶料配方为:NR 100;塑解剂 0.12;炭黑 N326 45;白炭黑 Z125Gr 15;偶联剂 Si69 1.2;氧化锌 8.0;硬脂酸 0.5;硼酰化钴 Manobond® 680C 0.67;树脂增粘剂 2.0;芳烃油 1.5;防老剂 6PPD 2.0;不溶性硫黄 IS-70 5.7;促进剂 CBS 0.7;促进剂 DPG 0.35。

在配方中加入 Z125Gr 类的低比表面积白炭黑与炭黑并用,同时调整偶联剂和促进剂的用量,可获得较好的物理性能,提高各种粘合性能,改善动态性能。

3.3 硅橡胶

高温硫化硅橡胶(HTV)广泛用于电器配件和按键等领域。通常使用气相法白炭黑作补强填

充材料,但价格昂贵,且加工性能不佳。近几年,超细沉淀法白炭黑的开发成功,使其被广泛应用于该领域替代气相法白炭黑。如罗地亚公司的白炭黑 Zeosil® 132、日本白炭黑公司的 LP、PPG 公司 Hisil 928 都是专用于硅橡胶的产品。Zeosil® 132 白炭黑的物理化学性能为: BET 比表面积 $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; CTAB 比表面积 $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; DOP 吸油值 $280 \text{ mL} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$; 平均粒径(激光法) $12 \mu\text{m}$; pH 值 6.0; 水分质量分数 0.05。

Zeosil® 132 白炭黑在 HTV 硅橡胶中应用配方示例如下: 乙烯基硅橡胶 100; 白炭黑 Z132 43; 增塑剂 4.0; 过氧化物 0.5; 硬脂酸钙 0.05。物理性能为: 邵尔 A 型硬度 51 度; 拉伸强度 9.2 MPa ; 扯断伸长率 330%; 撕裂强度 $32 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。其产品外观透明、清晰。

3.4 胶辊、胶带、胶管等制品与塑料

在印刷胶辊、碾米胶辊、纺织胶辊、造纸胶辊中白炭黑广泛用于制备浅色制品和高性能制品。钢编胶管、高强度输送带、彩色胶管、胶带、彩色密封制品、彩色高性能电缆护套等产品均离不开白炭黑。

白炭黑经超细化后,可用作塑料薄膜的吹膜隔离剂和 EVA 塑料发泡材料的添加剂。与常用的碳酸钙等惰性填料相比,可明显提高材料的耐磨性、撕裂强度和硬度,降低压缩永久变形和热收缩率,且经配方优化设计后,可提高性能和降低成本。

4 白炭黑的发展与应用方向

当前,白炭黑的发展向高分散性、精细化、造粒化和表面改性化等方面发展。

(1) 橡胶用白炭黑造粒化

橡胶用白炭黑造粒化是橡胶工业环保主题的要求,通常白炭黑比表面积大,密度小,在使用过程中飞扬严重,而造粒(大颗粒或微珠颗粒)白炭黑,对产品质量控制和操作环境的改善效果显著。国外造粒白炭黑已工业化并应用,国内有待进一步发展。

(2) 精细化

精细化是指根据不同用途的要求,控制白炭黑生产中的反应参数和后处理,以实现成品的

表面积、粒度、表面特性等的精确控制,满足不同应用要求。

(3)高分散白炭黑

高分散白炭黑是今后提高白炭黑的应用性能,增大在材料中用量,特别是“绿色轮胎”的生产所必需的要求。

(4)白炭黑表面处理

白炭黑表面处理是提高其分散性,提高其与聚合物基体的相互作用的重要途径。白炭黑因其表面含有丰富的羟基和硅醇基团,用硅烷偶联剂

等表面活性剂对白炭黑表面改性是一条重要途径。在轮胎中大量使用白炭黑是与配合使用硅烷偶联剂分不开的,目前同时使用,繁琐且不利于质量控制,对提前改性处理的白炭黑有进一步要求。

5 结语

白炭黑具有独特的物理化学特性,其补强性和表面活性优异,在橡胶产品中得到广泛应用,其市场前景广阔。

第11届全国轮胎技术研讨会论文

2001年全国橡标委通用物理试验

方法分技术委员会标准审查会 在西安召开

中图分类号: TQ330.7⁺3 文献标识码: D

2001年度全国橡标委通用物理试验方法分技术委员会标准审查会于2001年10月16~22日在西安召开,来自43个单位的物理分会委员、标准起草人及有关代表48人参加了会议。

会议期间,代表们认真审查了送审的7个标准,并全部通过了其送审稿。各标准的主要制修订内容如下。

(1)GB/T 7762

原标准名称为《硫化橡胶耐臭氧老化试验 静态拉伸试验法》,臭氧浓度的测定方法改为按最新国际标准ISO 1431-3执行,不再规定臭氧老化龟裂等级,增加了临界变形和极限临界变形的内容。本标准修改采用ISO 1431-1:1989。

(2)GB/T 7760

原标准名称为《橡胶与金属粘合强度的测定 单板法》,将原版标准的只限与金属粘合改为与硬质板材的粘合,试样破坏形式的表示有所改变,并增加了对粘合性能的粘弹性分析。本标准修改采用ISO 813:1997。

(3)GB/T 7758

原标准名称为《硫化橡胶低温特性的测定 温度回缩法(TR试验)》,规定可用气体冷却介质,对液体介质作了更具体的规定,对试样的裁切不再作压延方向的要求。本标准等同采用ISO 2921:1997。

(4)GB/T 1698

原标准名称为《硬质橡胶硬度的测定》,修正了试验结果的计算公式,对试样厚度提出了新的要求并对试验仪器部分有了更详尽明确的规定。本标准修改采用ISO 2039-1:1993。

(5)GB/T 1699

原标准名称为《硬质橡胶耐热试验方法》,将计算公式改为:

$$L = \left(\frac{bd^2}{6} \sigma - P_1 L_1 - P_2 L_2 \right) / P$$

将弯曲应力规定为 (5 ± 0.5) MPa,对试验仪器部分进行了详细规定。本标准修改采用IDCT 21341-75。

(6)GB/T 2438

原标准名称为《硬质橡胶压碎强度的测定方法》,将计算公式改为:

$$P = \frac{4F}{\pi D^2}$$

(7)新制定标准

标准名称为《硫化橡胶 工业用抗静电和导电产品电阻极限范围》。该标准规定了某些在工业上用作抗静电制品和导电制品的电阻极限范围。产品包括地板材料、鞋用材料、胶管、轮胎、胶片等。本标准等同采用ISO 2883:1980。

由于橡胶产品用途及使用环境不同,形状千差万别,目前橡胶通用物理试验方法的基础ISO标准正在逐渐取消规定成品指标、产品检验级别和成品制样方式的做法,转为制定纯粹测试手段方法标准,这也是基础ISO标准日趋成熟的表现。代表们认为,我国标准也应靠拢ISO标准。

(北京橡胶工业研究设计院 纪波供稿)