

绿色炭黑在橡胶中的应用研究

张伟, 李国栋, 黄娟

(湖北航天逸龙科技有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘要:以粉煤灰为原料制备绿色炭黑, 研究绿色炭黑在橡胶制品中的应用。结果表明: 绿色炭黑主要由硅铝氧化物和少量金属氧化物组成, 粒子呈多孔蜂窝状圆球体结构, 粒径一般为 $0.05\sim 2\ \mu\text{m}$; 绿色炭黑可部分或全部替代传统炭黑或/和白炭黑应用于轮胎、橡胶输送带和橡胶密封件胶料中, 胶料和成品的性能较好, 成本降低。

关键词:绿色炭黑; 粉煤灰; 橡胶制品; 轮胎; 橡胶输送带; 橡胶密封件

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)02-0123-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0123



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑一直是橡胶工业最重要的补强填充剂, 是仅次于生胶的胶料组分。填充炭黑的胶料拉伸强度、撕裂强度、耐磨性能、弹性模量、耐溶胀性等大幅度提升, 并有利于橡胶制品的成型加工^[1]。传统炭黑一般由石油、天然气、焦炉煤气、煤焦油等制得, 其生产过程能耗高、污染大, 且随着橡胶制品的使用会以不同形式散布在空气中, 影响人体健康。随着化石能源日趋短缺和环保要求日益严苛, 传统炭黑价格居高不下, 严重影响了橡胶制品企业的经济效益, 开发低价的环保补强填充剂已经成为橡胶行业的迫切需求。

乔铁虎^[2]对改性粉煤灰研究发现, 改性粉煤灰部分替代炭黑和完全替代白炭黑而制得的胶料具有密度小、加工性能好、弹性优、形变小等优点。许逵等^[3]通过考察粉煤灰改性煅烧温度和时间及偶联剂品种和用量对天然橡胶(NR)胶料性能的影响得出, 改性粉煤灰可部分替代炭黑用于NR胶料中。这些研究为粉煤灰在橡胶中的应用提供了技术支持。

近年来, 以粉煤灰制备绿色炭黑的高附加值利用更是受到了人们越来越多的关注。该绿色炭黑生产过程无环境污染, 产品具有良好的加工性能和补强填充性能, 且价格远低于传统炭黑^[4]。本工作以粉煤灰制备的绿色炭黑作为补强填充剂,

考察了其在NR中的应用。

1 主要原材料

NR、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)和再生胶, 海南琼海天宝橡胶工贸有限公司提供; 炭黑N330, N339, N550, N660, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 绿色炭黑, 湖北航天逸龙科技有限公司产品。

2 绿色炭黑的制备

绿色炭黑的生产工艺如图1所示, 其生产工艺主要为蒸汽研磨、酸碱改性、偶联剂改性、喷雾干燥、挤压造粒和包装入库等。绿色炭黑的制造全流程从生产到包装入库做到了环保与智能一体化, 实现了各单元循环利用, 无“三废”排放。

将粉煤灰输送至磨机中, 开启解聚打散程序, 通过超细分级机对粉体进行分级并收集, 粒径小

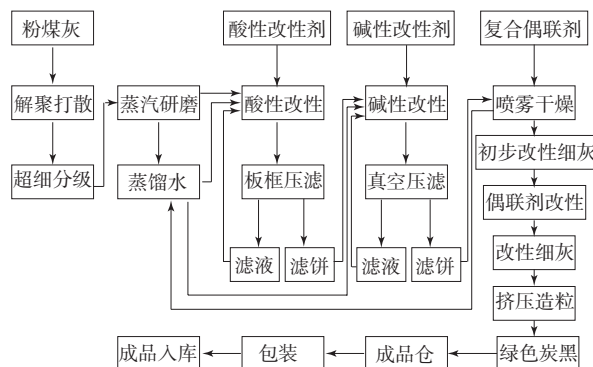


图1 绿色炭黑的生产工艺

作者简介: 张伟(1970—), 男, 湖北孝感人, 湖北航天逸龙科技有限公司总经理, 学士, 主要从事橡塑材料及其配方研究工作。

E-mail: 990494105@qq.com

于2 μm 的产品直接进入化学处理单元,粒径大于2 μm 的产品进入超细高温蒸汽动能磨研磨至2 μm 以下,蒸馏水收集后进入储水罐回用。达标细灰进入调浆罐打浆,浆液进入酸性改性系统进行湿法研磨改性,酸性改性后的细灰浆液在板框压滤机中压滤,滤液循环利用,再次进行酸性改性。酸性改性后的滤饼打浆,细灰浆液进入碱性改性系统进行湿法研磨改性,碱性改性后的细灰浆液在真空压滤机中压滤,滤液循环利用,再次用于碱性改性。碱性改性后的滤饼打浆后喷雾干燥,得到初步化学改性细灰,将喷雾干燥产生的蒸馏水收集至储水罐备用。将初始化学改性细灰进行偶联剂改性,并对复合改性细灰挤压造粒,得到绿色炭黑产品,最后将产品包装,放入成品库。

3 绿色炭黑的理化性质与作用机理

绿色炭黑的元素组成如表1所示。

表1 绿色炭黑的元素组成

元素	质量分数 $\times 10^2$	元素	质量分数 $\times 10^2$
Si	27.72	Zn	0.69
Al	13.20	Cu	0.25
Fe	0.26	K	0.24
Ca	0.59	Na	0.13
Mg	0.12	O	56.49
Ti	0.31		

从表1可以看出,绿色炭黑主要由硅铝氧化物组成,此外还有少量金属氧化物,粉煤灰经一定程度酸性和碱性改性后,会造成粉体部分脱硅和脱铝,在粒子外层形成凹槽和无序孔洞。这些“缺陷”不仅能增大粉煤灰比表面积和孔容,而且能提高表面羟基密度,从而改善粉煤灰活性,更好地促进其与偶联剂和橡胶分子的镶嵌与结合。

绿色炭黑扫描电子显微镜(SEM)照片如图2所示。

从图2可以看出,绿色炭黑粒子呈多孔蜂窝状圆球体结构,粒径一般为0.05~2 μm ,其内部充满了体积更小的珠体,多层包覆,形成了多孔结构,这样的多孔结构使得绿色炭黑的比表面积很大(比表面积为 $108.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,密度为 $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),具有很好的吸附性能。橡胶分子链能够插入其中,形成十分牢固的结合,从而提高胶料的强度,其胶料

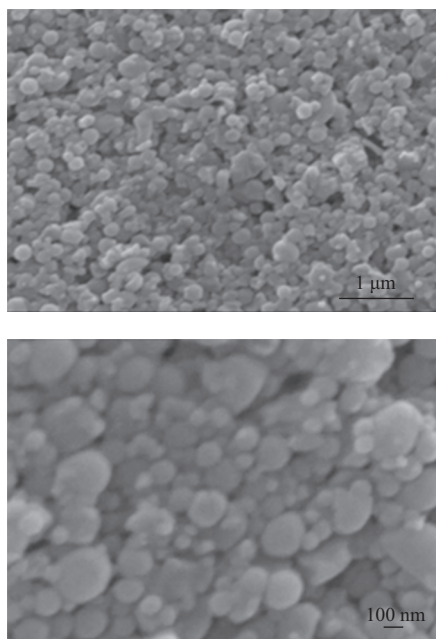


图2 绿色炭黑的SEM照片

同时具有耐磨、耐温、隔热、耐老化、抗冲击、抗撕裂、低温下不龟裂等性能。

绿色炭黑的粒径分布曲线如图3所示。

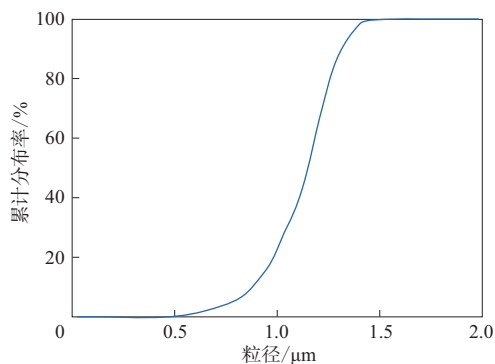


图3 绿色炭黑的粒径分布曲线

绿色炭黑呈无定形状态,结晶混乱,粒子表面层形成静电场,能与橡胶分子的不饱和双键结合,而且绿色炭黑分子的Si—O键具有极性,也有较强结合能力。从图3可以看出,绿色炭黑粒径小且分布相对集中,97%绿色炭黑粒径小于1.44 μm 。但绿色炭黑比表面积很大,与橡胶分子接触面积也大。同时,通过改性处理的绿色炭黑表面的Si—OH与偶联剂一端的 CH_3O —反应,而偶联剂另一端的基团可与橡胶分子反应,因此偶联剂起到“架桥”作用,使绿色炭黑表面变为亲油疏水性,从而增强了绿色炭黑与橡胶分子之间的相容性。可

以得出,绿色炭黑与橡胶分子形成稳定的三维网状结构,具有显著的补强效果。

4 填充绿色炭黑的NR胶料性能

填充绿色炭黑的NR胶料性能如表2所示。

从表2可以看出:随着绿色炭黑用量的增大,胶料的密度增大,但增幅逐渐减小;邵尔A型硬度呈增大趋势;绿色炭黑用量在90份以内时,300%定伸应力变化不大,绿色炭黑用量为100份时,定伸应力达到5.9 MPa;拉伸强度先增大后减小,绿色炭黑用量为40份时,拉伸强度达到最大,绿色炭黑用量为50份时,拉伸强度仍较高;拉断伸长率远高于传统炭黑胶料,且随着绿色炭黑用量的增大而减小。

5 绿色炭黑的实际应用

绿色炭黑对NR胶料性能有一定程度的改善,

且在超高用量下,胶料仍保持较低的硬度和较高的补强性能。为此,针对不同橡胶制品,在胶料使用中绿色炭黑部分或全部替代传统炭黑或/和白炭黑,并不改变橡胶制品生产工艺,探讨绿色炭黑的实际应用。

5.1 在轮胎胶料中的应用

5.1.1 胶料配方

应用绿色炭黑的轮胎胶料配方如表3所示。

5.1.2 胶料和成品性能

绿色炭黑对轮胎胶料和成品性能的影响如表4所示。

从表3和4可以看出,与原配方相比,调整配方增加了45份绿色炭黑和0.3份硫黄,减少了25份炭黑N339和6份芳烃油,即绿色炭黑在替代部分炭黑N330时增大芳烃油和硫黄用量。与原配方胶料相比,调整配方胶料的门尼粘度和 $F_{\max}$ 较低,这是由于绿色炭黑的结构简单,具有良好的分散性和加

表2 绿色炭黑的NR胶料性能

项 目	配方编号								
	NR-01	NR-02	NR-03	NR-04	NR-05	NR-06	NR-07	NR-08	NR-09
绿色炭黑用量/份	20	30	40	50	60	70	80	90	100
密度/(Mg·m ⁻³)	1.048	1.082	1.119	1.156	1.183	1.218	1.241	1.264	1.285
邵尔A型硬度/度	54	55	56	56	56	56	57	58	62
300%定伸应力/MPa	3.4	3.6	3.8	3.7	3.9	3.8	3.6	3.3	5.9
拉伸强度/MPa	24.2	24.5	25.5	23.6	21.8	19.3	18.8	18.0	15.0
拉断伸长率/%	963	898	822	807	759	775	746	768	617

注:配方其余组分和用量为NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.5,促进剂CZ 1.25。胶料硫化条件为145℃×30 min。

表3 应用绿色炭黑的轮胎胶料配方

组 分	原配方	调整配方
NR	70	70
BR	30	30
炭黑N339	75	50
绿色炭黑	0	45
芳烃油	8	2
硫黄	1.7	2
其他 ¹⁾	6.56	6.56

注:1) 包括增粘树脂(3份)、防护蜡(2份)、防焦剂CTP(0.3份)、促进剂NOBS(1.26份)。

工流动性,加工能耗较低; t_{90} 基本相同,但 t_{10} 延长,加工安全性提高;300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和耐磨性有一定程度提高。

与原配方胶料相比,调整配方胶料的成品轮胎耐久性能和高速性能提高,说明绿色炭黑可替代部分炭黑作为新型橡胶补强材料用于轮胎胶料中,并使轮胎胶料的综合成本降低约8%。

表4 绿色炭黑对轮胎胶料和成品性能的影响

项 目	原配方		调整配方	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	56		47	
硫化仪数据(145℃)				
F_L /(dN·m)	6.80		6.70	
$F_{\max}$ /(dN·m)	37.70		30.70	
t_{10} /min	2.80		4.50	
t_{90} /min	16.30		16.80	
硫化时间(145℃)/min	30	50	30	50
邵尔A型硬度/度	63	62	61	61
300%定伸应力/MPa	7.2	7.5	7.6	8.0
拉伸强度/MPa	21.5	22.4	23.1	23.5
拉断伸长率/%	540	520	572	544
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43		43	
压缩永久变形/%	29	25	26	21
阿克隆磨耗量/cm ³	0.102		0.095	
回弹值/%	43		43	
成品轮胎性能				
耐久性能/h	90		94	
高速性能/h	2.5		3.5	

5.2 在橡胶输送带胶料中的应用

5.2.1 胶料配方

应用绿色炭黑的输送带胶料配方如表5所示。

表5 应用绿色炭黑的输送带胶料配方 份

组 分	原配方	调整配方
NR	70	70
SBR	30	30
再生胶	30	30
炭黑N660	30	0
白炭黑	20	10
绿色炭黑	0	60
芳烃油	26	6
硫黄	2.5	2.5
其他 ¹⁾	8.1	8.1

注:1)包括松焦油(4份)、微晶蜡(2份)、防焦剂CTP(0.3份)和促进剂CZ(1.8份)。

5.2.2 胶料性能

绿色炭黑对输送带胶料性能的影响见表6。

表6 绿色炭黑对输送带胶料性能的影响

项 目	原配方	调整配方
硫化仪数据(145℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	0.74	0.81
$F_{max}/(dN \cdot m)$	9.29	9.92
t_{10}/min	3.70	4.38
t_{90}/min	11.97	9.97
硫化时间(145℃)/min	30	30
密度/($Mg \cdot m^{-3}$)	1.37	1.34
邵尔A型硬度/度	56	55
300%定伸应力/MPa	4.2	4.0
拉伸强度/MPa	10.2	10.6
拉断伸长率/%	655	719
粘合强度/($kN \cdot m^{-1}$)	6.02	10.25

从表5和6可以看出,与原配方相比,调整配方中绿色炭黑全部替代炭黑N660和部分替代白炭黑,由于绿色炭黑较软,减少了30份芳烃油,但胶料还能保有较好的加工性能。与原配方胶料相比,调整配方胶料的物理性能基本相同,但粘合强度提升较大,达到 $10.25 kN \cdot m^{-1}$ 。由于绿色炭黑为无机物,将其用于输送带胶料中可以达到阻燃的要求,输送带的安全性能提高。

调整配方胶料的密度比原配方胶料降低2.18%,输送带胶料的综合成本降低约10%。

5.3 在橡胶密封件胶料中的应用

5.3.1 胶料配方

应用绿色炭黑的橡胶密封件胶料配方如表7所示。

表7 应用绿色炭黑的橡胶密封件胶料配方 份

组 分	原配方	调整配方
EPDM	100	100
炭黑N550	120	30
炭黑N330	0	50
绿色炭黑	0	80
氧化锌	5	5
硬脂酸	1	1
石蜡油	65	35
硫黄	2.5	2.5
其他 ¹⁾	14.4	14.4

注:1)包括氧化钙(10份)、促进剂DM(0.8份)、促进剂CZ(1.2份)、促进剂M(1.3份)、促进剂TMTD(0.5份)和促进剂NA-22(0.6份)。

5.3.2 胶料性能

绿色炭黑对橡胶密封件胶料性能的影响如表8所示。

表8 绿色炭黑对橡胶密封件胶料性能的影响

项 目	原配方	调整配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	63	62
门尼焦烧时间 t_5 (120℃)/min	7.33	7.65
硫化时间(145℃)/min	30	30
邵尔A型硬度/度	70	69
300%定伸应力/MPa	3.5	3.2
拉伸强度/MPa	10.6	10.5
拉断伸长率/%	361	370
压缩永久变形/%	39	36

从表7和8可以看出,与原配方相比,调整配方减少90份炭黑N550,添加50份炭黑N330和80份绿色炭黑,并减少30份石蜡油。因为炭黑N330与绿色炭黑有协同效应,炭黑N330能提高绿色炭黑胶料的硬度和强度,绿色炭黑会改善炭黑N330胶料的流动性和分散性。与原配方胶料相比,调整配方胶料的门尼粘度略有降低,挤出性能有所提高,门尼焦烧时间略有延长,压缩永久变形减小。输送带胶料的综合成本降低约9%。

6 结语

采用粉煤灰制备绿色炭黑能充分利用电厂灰、电、蒸汽等资源,可形成较好的共生经济效应,符合国家发展绿色经济、低碳经济、循环经济、再生经济的产业格局要求。

绿色炭黑可以部分或全部替代传统炭黑或/和白炭黑在轮胎、橡胶输送带和橡胶密封件胶料中应用,胶料的加工性能、物理性能和成品性能较好。同时,绿色炭黑的价格比传统炭黑低30%~50%,且不受石油价格波动的影响。绿色炭黑具有良好的经济和社会效益,可在橡胶制品中

推广应用。

参考文献:

- [1] 孙熙林,王伟. 炭黑聚集体填充橡胶的力学性能分析[J]. 橡胶工业,2018,65(2):146-150.
- [2] 乔铁虎. 粉煤灰作橡胶强补填料的研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2006.
- [3] 许远,陈静,彭政,等. 改性粉煤灰填充天然橡胶的性能研究[J]. 高分子通报,2014(1):54-60.
- [4] 肖琰,魏伯荣,杨海涛,等. 几种分析技术在硫化胶热老化研究中的应用[J]. 橡胶工业,2006,53(12):754-757.

收稿日期:2019-09-30

Application of Green Carbon Black in Rubber

ZHANG Wei, LI Guodong, HUANG Juan

(Hubei Aerospace YL Technology Co., Ltd, Wuhan 430000, China)

Abstract: Green carbon black was prepared from fly ash, and its application in rubber products was investigated. The results showed that, green carbon black was mainly composed of silicon-aluminum oxide and a small amount of metal oxide. The particles were porous honeycomb-like spheres with the particle size of 0.05 ~ 2 μm . Green carbon black could partly or completely replace the traditional carbon black or/and silica in tire, rubber conveyor belt and rubber sealant compound. The properties of the compounds and the finished products were improved and the costs were reduced.

Key words: green carbon black; fly ash; rubber product; tire; rubber conveyor belt; rubber sealant

一种高强型硅橡胶基柔性中子屏蔽材料及其制备方法 由西南科技大学和中国工程物理研究院核物理与化学研究所申请的专利(公开号 CN 110289115A, 公开日期 2019-09-27)“一种高强型硅橡胶基柔性中子屏蔽材料及其制备方法”,涉及的中子屏蔽材料配方为:硅橡胶基料 100,功能化硼化物 128~174,羟基硅油复合物 20~30,长纤型碳纤维 20~40。该发明以硅橡胶为基体,将经处理后的功能化硼化物均匀分散于硅橡胶中,胶体压延成片后再与处理后的长纤型碳纤维层压成型,最后经 γ 射线辐射交联制得性能优异的高强型硅橡胶基柔性辐射屏蔽材料。该材料不仅具有优异的中子屏蔽效果,同时具有优异的力学性能和耐热性能,且可根据实际使用

场景进行任意形态的剪裁。

(本刊编辑部 赵敏)

阻燃耐候的PVC电缆料 由南通壹选工业设计有限公司申请的专利(公开号 CN 109836732A, 公开日期 2019-06-04)“阻燃耐候的PVC电缆料”,涉及的电缆料配方为:聚氯乙烯 60~70,氟橡胶 10~14,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)/聚碳酸酯(PC)合金 12~16,填料 6~8,硅烷偶联剂KH-560 0.5~1,增塑剂 20~25,稳定剂 6~10,抗氧剂 3~5,阻燃剂 1~3。该PVC电缆料具有优异的耐候性能和阻燃性能。

(本刊编辑部 赵敏)