

白炭黑在橡胶工业中的应用

吴淑华, 涂学忠, 单东杰
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要: 介绍了白炭黑的品种、在橡胶工业中的应用及其发展。白炭黑分为沉淀法白炭黑和气相法白炭黑, 广泛应用于轮胎、胶带、胶管、胶鞋、电线电缆等橡胶制品中。白炭黑与硅烷偶联剂并用于轮胎胎面胶中, 在降低轮胎滚动阻力的同时可改善轮胎的耐磨性和抗湿滑性。使用白炭黑的胶料拉伸强度、撕裂强度、耐磨性等均有提高, 在透明和彩色橡胶制品中更有其优势。随着人们环境意识的增强、轮胎工业的发展及白炭黑品质的不断提高, 其应用范围还将进一步扩大。

关键词: 白炭黑; 橡胶工业

中图分类号: TQ330.38[†]3 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)07-0428-06

炭黑多年来一直是橡胶制品的重要补强剂。近年来随着能源的日益紧张及石油价格的上涨, 作为炭黑替代品的无机填料越来越受到人们的重视。白炭黑以其优良的补强性能成为最主要的白色、透明补强填充剂。

白炭黑与炭黑相比, 粒子更细, 表面积更大, 因此硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性较高。但由于白炭黑的表面极性和亲水性较强, 与烃类橡胶分子的相容性不如炭黑好, 若在橡胶中大量填充, 不仅降低了补强效果, 而且胶料的定伸应力、压缩变形、磨耗及加工性能均不如炭黑填充胶料^[1]。

20 世纪 70 年代末期, 发现了双官能团硅烷偶联剂对白炭黑的改性作用, 它可提高白炭黑与橡胶分子之间的亲合性。使用硅烷偶联剂改性后的白炭黑, 不仅可降低胶料的门尼粘度, 改善加工性能, 而且降低了生热和滚动阻力, 提高了耐磨性能^[2]。硅烷偶联剂的引入使白炭黑在橡胶中的应用突飞猛进。

20 世纪 90 年代初, 米其林通过用高分散性白炭黑替代胎面胶中的炭黑创立了低滚动阻力的概念, 使节省燃油成为现实, “绿色轮胎”由此产生^[3], 为白炭黑的应用开辟了新的天地。

作者简介: 吴淑华(1968-), 女, 河北枣强县人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 学士, 现在《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部工作。

1 白炭黑的分类

1.1 沉淀法白炭黑

沉淀法白炭黑又称水合二氧化硅, 其二氧化硅质量分数为 0.87~0.95, 白度约为 95%, 平均粒径 11~100 nm, 比表面积 45~380 m²·g⁻¹, DBP 吸收值 1.60~2.40 cm³·g⁻¹。90% 的白炭黑是沉淀法产品, 因气相法白炭黑价格昂贵, 橡胶工业主要应用沉淀法白炭黑。沉淀法白炭黑可用于 NR 和 SR, 用以制造轮胎、胶鞋、胶管、胶带、耐热垫片、医疗用品及其它各种彩色或白色橡胶制品。沉淀法白炭黑的技术要求见表 1。

1.2 气相法白炭黑

气相法白炭黑又称无水二氧化硅, 是一种高纯度超细白炭黑, 其二氧化硅质量分数在 0.998 以上, 平均粒径 8~19 nm, 比表面积 130~480 m²·g⁻¹, DBP 吸收值 1.50~2.00 cm³·g⁻¹。它

表 1 沉淀法白炭黑的技术要求(ISO/DIS 5794/3)

项 目	技术要求
二氧化硅质量分数	> 0.90
颜色	等于标样
45 μm 筛余物质量分数	< 0.005
加热减量(105 ℃)/%	4.0~8.0
灼烧减量(1 000 ℃)/%	< 7
pH 值	5.0~8.0
铜质量分数	5.0×10 ⁻⁵
锰质量分数	1.0×10 ⁻⁴
铁质量分数	1.5×10 ⁻³

与沉淀法白炭黑相比, 胶料粘度高, 硫化胶的硬度、拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、撕裂强度以及胶料的透明度更好。

气相法白炭黑适用于硅橡胶的补强。硅橡胶具有耐老化、耐高低温和电绝缘性能等优良特性, 但它是一种直链的高相对分子质量有机硅氧烷, 分子链非常柔顺, 链间相互作用力较弱, 其硫化胶的强度极低, 无使用价值, 必须进行补强才能应用^[4]。经气相法白炭黑补强的硅橡胶物理性能有很大改善, 其拉伸强度可提高 20 倍左右, 撕裂强度提高 40 倍左右, 可满足硅橡胶的补强及后硫化时不起气泡的需求。气相法白炭黑的价格较高, 因此主要用于硅橡胶, 可用于制造 V 带、胶辊、胶管、电缆、油封及发泡制品。气相法白炭黑的技术性能见表 2。

2 白炭黑在橡胶制品中的应用

2.1 轮胎

白炭黑最初仅用于白胎侧轿车轮胎装饰胶条中, 后来其用途逐渐扩大, 目前已在各种轮胎部件中使用。

一般来说, 如果胎面胶的滞后损失降低, 则湿抓着性也降低。然而, 在轮胎胎面胶中以白炭黑, 尤其是高分散性沉淀法白炭黑与偶联剂并用可以同时提高轮胎寿命(改善耐磨性)和安全性(改善抗湿滑性)、降低燃油消耗(降低滚动阻力)^[5~7]。研究表明, 克服轮胎滚动阻力消耗的燃油占汽车总油耗的 14.4%, 而仅由胎面产生的滚动阻力就占轮胎滚动阻力的 49%。在胎面胶中采用表面

改性后的白炭黑替代炭黑 N220 后, 滚动阻力可下降 30%左右^[8]。因此, 国外轮胎生产厂家多在胎面胶中并用高分散性白炭黑, 以有效改善轮胎性能。目前, 白炭黑正越来越多地在轿车轮胎胎面胶中替代炭黑。其优异性能使其也成为现代冬用和全天候轮胎的优选补强剂。

除此以外, 白炭黑还用于其它几乎所有的轮胎部件中。如加入 BIIR 气密层胶料中, 改善胶料的透气性和透水性; 用于轮胎胎体和带束层中, 改善胶料与钢丝帘线的粘合力(例如间-甲-白粘体系); 在轮胎胎侧胶中用白炭黑部分替代炭黑可大幅度提高胶料的耐久性能, 改善耐屈挠和抗冲击性能, 提高耐臭氧老化性能; 用于载重轮胎的胎圈包布中可提高胶料的尺寸稳定性, 并提高其耐切割性和耐撕裂性。沉淀法白炭黑还可使轮胎获得很高的雪路面牵引性。

白炭黑在轮胎中应用的典型配方见表 3~5^[9,10]。

2.2 胶管和胶带

在胶管和胶带的生产中, 为提高其耐磨性能而大量添加白炭黑。白炭黑表面的硅烷醇起着改善胶料与织物湿润程度的作用, 有利于胶料的扩散和渗透^[11]。

白炭黑在胶管和胶带中应用的典型配方见表 6 和 7^[12,13]。

2.3 胶鞋

白炭黑白度高, 粒子细, 使用透明白炭黑制得的硫化胶透明度高, 而且可提高胶料的综合物理性能, 因此白炭黑作为主要的补强填充剂广泛应

表 2 气相法白炭黑的技术性能

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	—	75~105	—	≥150	150~200
DBP 吸收值/(cm ³ ·g ⁻¹)	<2.90	2.60~2.90	≥2.90	≥3.46	2.60~2.80
表观密度/(kg·m ⁻³)	—	≤50	—	≤40	40~50
pH 值	4~6	4~6	3.5~6	3.5~5.5	4~6
加热减量(110℃×2h)/%	≤3	≤3	≤3	≤3	≤1.5
灼烧减量(900℃×2h)/%	≤5	≤5	≤5	≤5	≤3
机械杂质/[个·(2g) ⁻¹]	≤30	≤20	≤30	≤15	≤20
氧化铝质量分数	—	—	—	<0.0003	—
氧化铁质量分数	—	—	—	<0.0001	—
铵盐质量分数(以 NH ₄ 计)	—	≤0.0003	—	微量	—

达 $269 \sim 320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 添加到胶料中, 可使胶料具有良好的强伸性能、抗臭氧老化性能和染料的保色性能。

白炭黑在生活用品中应用的典型配方见表 11~13^[19, 20]。

3 白炭黑的应用及发展

3.1 国外白炭黑的应用及发展

3.1.1 应用情况

白炭黑自 1948 年开始生产并作为填料应用于橡胶工业, 到 20 世纪 80 年代全世界沉淀法白炭黑约有 67% 用于橡胶工业, 其中 45% 用于鞋类, 16% 用于轮胎, 6% 用于其它橡胶制品。

从 1991 年法国米其林公司宣布大力开展“绿色轮胎”的研究开始, 欧洲、美国和日本等地的各大轮胎公司相继加快了研制步伐。“绿色轮胎”已

成为 20 世纪 90 年代轮胎工业发展的主流。因此, 白炭黑可以高比例配用或全部替代炭黑补强剂生产“绿色轮胎”或节省油耗的彩色轮胎成为国际轮胎业的技术热点^[21]。由此, 轮胎对白炭黑的需求成为白炭黑应用发展的积极推动力。

轮胎滚动阻力与燃料经济性直接相关, 一般轮胎滚动阻力降低 5%~7%, 可节省燃料 1%。

据英国《欧洲橡胶杂志》1999 年 181 卷 12 期报道, 1999 年欧洲在轿车原配轮胎胎面中使用白炭黑已是标准做法, 轿车原配轮胎胎面中白炭黑的用量已达到 10 万 t。白炭黑在欧洲原配胎中用量如此之高的原因是燃油税的压力大大刺激了汽车制造商降低耗油量, 要求开发低滚动阻力和低耗油量的“绿色轮胎”。

3.1.2 存在的问题

虽然近年来白炭黑的应用发展较快, 但其发展也面临着一些问题。

(1) 加工性能

加有白炭黑的胶料存在如下问题: ①由于白炭黑的自身凝聚力较强, 很难均匀分散到胶料中, 需要多段混炼才能得到便于后续加工的胶料, 因此, 混炼时能量消耗大; ②为了使白炭黑能与橡胶有机结合, 必须采用硅烷偶联剂, 而硅烷偶联剂具有硫化作用, 因此在混炼期间必须严格控制混炼时间和温度, 以实现白炭黑和硅烷偶联; ③胶料往往具有高粘度而且随贮存时间延长, 粘度将更高, 从而导致加工更加困难; ④贮存后胶料存在硬化、挤出困难以及成型粘性差等问题^[22, 23]。

(2) 静电问题

添加白炭黑的胶料中容易产生静电积累。静电积累部分是由于白炭黑本身的绝缘性所致, 白炭黑粒子表面上的偶联剂使它们的导电性进一步降低^[9]。它增加了汽车在加油站等易燃场所中的危险性。

(3) 价格问题

填充白炭黑的轮胎每条成本额外增加 4.75 美元, 其中约 1 美元为原材料增加的费用^[7]。白炭黑的高价格也是其发展的一个重要障碍。

3.1.3 解决措施

为进一步提高轮胎性能并更多地轮胎中应用白炭黑, 各国白炭黑生产和应用厂家正在不断

表 11 游泳用脚蹼胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR	50	防老剂 MB	2
高苯乙烯	50	白炭黑	20
硫黄	2.5	机油	4
促进剂 M	2	碳酸钙	90
促进剂 CZ	0.5	钛白粉	10
氧化锌	5	着色剂	2.5
硬脂酸	2	合计	240.5

表 12 注射成型的洗衣机橡胶件胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
EPDM	100	活性陶土	15
硫黄	2	软化剂	15
促进剂 ZDC	2	防老剂 264	1.5
促进剂 TMTD	1	石蜡	1
促进剂 M	1	偶联剂 Si69	2.5
硬脂酸	2.5	离型剂	1
氧化锌	5	着色剂	适量
白炭黑	20		

表 13 彩色防水卷材胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
EPDM+NR	100	软化剂、硫化剂和	
准纳米级白炭黑	40	促进剂	47.05
钛白粉	20	萜烯树脂	2
超细碳酸钙	75	纳米材料包覆的	
聚丁烯	15	有机染料	5

进行努力以消除其不利因素。各大生产商均在进行可改善白炭黑加工性能的加工助剂的研制,如经过长期探索、精密筛选的脂肪酸皂添加剂,可减少白炭黑胶料贮存硬化现象并改善胶料挤出性能^[23]。横滨橡胶公司开发的 Zeruma 通过润滑作用及防止橡胶助剂失效作用来改进未硫化胶的加工性能。米其林等公司采用多段混炼工艺也提高了白炭黑在胶料中的分散性。

采取在胶料中加入抗静电材料或加入分散剂来提高胶料的导电性可有效地减少静电积累。例如 Kenrich 公司的锆酸盐类抗静电剂,可以形成永久性的抗静电表面薄膜,使白炭黑消除静电。

此外,各大白炭黑生产厂家还在努力开发补强性和分散性更好的白炭黑新品种。由于沉淀法白炭黑的补强性主要取决于其表面积,提高分散性会增大白炭黑与橡胶间的实际接触面积。因此高分散性白炭黑系列产品在提高胎面胶的耐磨性、拉伸强度和抗撕裂性能方面有明显优势^[5]。罗纳普朗克公司的 Zeosil 1165Mp, P. P. G. 公司的 HiSil EZ 和德国萨公司的 Ulyasil VN3SP 等产品均为高分散性白炭黑产品。

3.1.4 发展趋势

轮胎的滚动阻力性能还需要进一步改善,轮胎生产商都在设法使轮胎各部位的性能达到最佳,采用沉淀法白炭黑是方法之一。其它产品,如冬季轮胎、全天候轮胎、载重子午线轮胎和工程机械轮胎也是白炭黑胶料的潜在用户。因此,白炭黑的用量将呈逐年上升趋势。随着轮胎公司改进加工工艺和行驶成本的下降,未来几年,“绿色轮胎”由于其优良的性能将成为公路上的主流轮胎,轮胎生产将使用更多的白炭黑。但由于其价格的制约因素,加之各大炭黑生产厂加紧研究性能与白炭黑抗衡的炭黑新品种,因此,白炭黑在轮胎中的用量很难准确估算。根据不同预测,到 2005 年,轮胎中白炭黑的年用量为 12 万~80 万 t;将有 85% 的轿车轮胎使用白炭黑;一些已经使用白炭黑的原配“绿色轮胎”中白炭黑的用量将达到 65% (以质量份计);载重轮胎只使用少量(15%)白炭黑。根据不同条件推算到 2005 年的白炭黑用量见表 14^[24]。

表 14 不同条件下预测的 2005 年

条 件	白炭黑的用量	
	欧洲	全球
仅在轿车轮胎胎面中使用白炭黑	12	30
轿车轮胎胎面和胎体中使用白炭黑	19	50
载重轮胎中开始使用白炭黑	29	80

3.2 我国白炭黑的应用及发展

我国白炭黑工业的第 1 套装置建于 1958 年,初期发展缓慢,到 1984 年只有十余家生产企业。1985 年以后由于胶鞋工业的迅速发展,白炭黑的发展速度加快,进入 20 世纪 90 年代,其发展更为迅速。据中国化学工业年鉴统计,1992~1997 年我国白炭黑产量分别为 22 169, 27 620, 28 079, 59 656, 63 704 和 75 605 t。到 1999 年我国共有白炭黑生产企业近 150 家。其中,年生产能力在 1.5 万 t 以上的厂家主要包括年产 ZEOSIL 和 TIXOSIL 系列沉淀法白炭黑约 3 万 t 的青岛罗纳普朗克白炭黑有限公司,年产各类白炭黑 2.8 万 t 的无锡恒亨白炭黑有限责任公司,年产 2 万 t 以上的罗地亚(青岛)白炭黑有限公司,年产 1.5 万 t 沉淀法白炭黑的山西省河曲化工厂,年产 1.5 万 t 的山东海化股份有限公司,年产 1.5 万 t 的株洲泡花碱厂等。

我国白炭黑生产工艺一直比较落后,产品规格单一。近几年情况有所改善,工艺技术有了突破性进展,以高浓度硫酸法取代了溶胶法或晶种法,并以蒸汽直接加热取代蒸汽夹套间接加热的方式,不仅提高了热效率,且有利于采用大型反应釜和 DCS 计算机控制,从而为稳定工艺和扩大装置规模创造了条件。特别是几家规模较大的厂家已参照国外厂家的主要品种建立起自己的系列品种,疏水白炭黑和超细白炭黑等新品种也已有生产和应用。

尽管如此,我国白炭黑生产还存在许多问题,如产品仍以普通沉淀法白炭黑为主,生产厂家过多,规模过小,在品种和质量上与国外产品还有较大差距;气相法白炭黑产量极低,形成规模生产的只有沈阳化工股份有限公司、上海氯碱总厂等为数不多的几家,产量和品质都亟待发展;白胎侧轮胎基本还是空白,适于“绿色轮胎”用的高分散性白炭黑品种有待开发;应用技术开发跟不上等。

因此,我国应积极开发、生产和使用可降低轮胎滚动阻力的高分散性白炭黑新品种系列,努力提高白炭黑产品质量的稳定性和纯净度;加强白炭黑应用技术的开发,特别是在轮胎胎面胶中的应用;努力实施扩大气相法白炭黑生产能力的规划,根据市场需求开发白炭黑新品种。

4 结语

随着人们环境意识的增强,“绿色轮胎”及高档橡胶制品将越来越受到人们的青睐,作为高档补强填充剂的白炭黑,尤其是高分散性白炭黑的应用必将随之有长足的发展。轮胎的滚动阻力仍需要进一步降低,而使用高分散性白炭黑仍是解决方法的组成部分,因此,其在轮胎工业中的应用比例也将逐渐扩大。

在欧洲白炭黑在轮胎中的应用市场接近饱和的情况下,我国这一市场尚未充分开发。据统计,2000年国内白炭黑需求量达12万t,国内总产量为10万t左右,有着巨大的开发潜力和广阔的发展前景。随着“绿色轮胎”的面世,白炭黑将在加快轮胎制造业产品的更新换代进程中发挥越来越重要的作用。因此,我国的白炭黑生产企业应该抓紧开发和生产高分散性白炭黑新品种系列,努力提高白炭黑产品的质量及稳定性,以尽快占领国内这一应用领域的广阔市场。

参考文献:

- [1] 朱玉俊. 弹性体的力学改性[M]. 北京: 北京科技出版社, 1992. 82.
- [2] 林向阳. 硅烷偶联剂在全钢载重子午线轮胎中的应用研究[J]. 轮胎工业, 1998, 18(11): 676.
- [3] Philippe C. Highly dispersible silicas in tires[J]. Tire Technology International, 2000(6): 43-45.
- [4] Smith T L. Strength of elastomers A: Perspective[J]. Rubber Chem. Technol., 1978, 51(2): 225-252.
- [5] Cochet P, Petit D, Barriquand L, et al. Interest of highly dispersible precipitated silica in tire applications[A]. Rubber Divi-

sion 156th Technical Meeting, 1999. Paper No76.

- [6] David J, Harvey K. A dispersion aid for silica filler in rubber compounds[A]. Rubber Division 156th Technical Meeting, 1999. Paper No36.
- [7] White L. 白炭黑在轮胎中应用的现状[J]. 宋凤珠摘译. 轮胎工业, 1997, 17(10): 605.
- [8] 刘一力, 张立群, 冯予星, 等. 绿色轮胎研究的发展[J]. 橡胶工业, 1999, 46(4): 245-248.
- [9] 吴均海. 白炭黑与偶联剂Si69在胎面胶中的应用尝试[J]. 橡胶工业, 1986, 33(6): 18.
- [10] Walter H W. 高性能白炭黑在炭黑胶料中的应用[J]. 薛广智摘译. 轮胎工业, 1995, 44(6): 345-347.
- [11] 刘宗江. 涤棉混纺帆布在普通输送带中的应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 345-347.
- [12] 黎群章. 加压盐浴硫化工艺在软芯法液压胶管生产中的应用试验[J]. 橡胶工业, 1985, 32(1): 36-38.
- [13] 张敦. 切边V带的研制[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 350-354.
- [14] 邓洪. 热塑性弹性体SBS的配合加工与应用[J]. 橡胶工业, 1996, 43(7): 409-411.
- [15] 李宏康. 合成胶生产透明大底[J]. 橡胶工业, 1983, 30(1): 10-11.
- [16] 黄志杰, 翁晨瑜, 韩阳. 皮帮热硫化胶鞋的研制[J]. 橡胶工业, 1996, 43(10): 612-614.
- [17] 可庆如. 硅橡胶电线套管[J]. 橡胶工业, 1983, 30(10): 58.
- [18] 米世浩. 深水电缆头的橡胶密封和绝缘[J]. 橡胶工业, 1990, 37(2): 91-94.
- [19] 车佳英, 方树敏, 赵淑兰. 游泳脚蹼的研制[J]. 橡胶工业, 1994, 41(6): 379.
- [20] 刘世平. 家用电器及办公机器用橡胶制品发展动向[J]. 橡胶工业, 1991, 38(10): 626-631.
- [21] 王登祥, Ken I. 绿色轮胎[J]. 轮胎工业, 1999, 19(4): 195-199.
- [22] Stone C R, Menting K H, Hensel M. Improving the silica "green tyre" tread compound by the use of special process additives[A]. Rubber Division 156th Technical Meeting, 1999. Paper No77.
- [23] White L. 白炭黑在轮胎中的扩大应用[J]. 涂学忠摘译. 轮胎工业, 1999, 19(10): 623-624.
- [24] Bartels H, Hensel M. Additives for improving visco-elastic properties of silica tires[J]. Tire Technology International, 1996, 54-56.

收稿日期: 2002-02-26

更正 本刊2002年第5期广告插56中苏州市盛隆橡塑制品有限公司网址有误, 该公司网址应为 <http://www.shenglong-rubber.com>, 特此更正, 并致歉意。