

# 车用橡胶制品专用炭黑 功能特点和应用现状

李炳炎

(中橡集团炭黑工业研究设计院 四川自贡 643000)

炭黑是橡胶的补强材料,约 90%的炭黑是用于橡胶工业,其中占炭黑总量的 67.5%用于轮胎,9.5%用于车用橡胶制品。其余 12%用于其它橡胶制品,因此广义的说,77%都是用于汽车、摩托车的,但本文将着重介绍非轮胎车用橡胶制品用炭黑的功能特点和应用现状。

## 1 炭黑的基本性质及其和胶料性能之间的关系

炭黑的基本性质有 3 个,即粒径、结构和表面化学性。

炭黑的粒径,即基本粒子的直径。由于同一品种的炭黑粒径也是有大有小、参差不齐,因此通常用电子显微镜测定多个粒子的平均直径来表示。粒径越小,同样质量(即重量)炭黑的表面积就越大。由于电子显微镜价格昂贵,工厂多采用吸碘值、氮吸附表面积(碘和氮分子很小,可以进入炭黑表面的微孔,测出的是包括炭黑表面孔隙的总表面积)和能测定炭黑外表面积的 CTAB 表面积和统计层厚度表面积等比较简便的检验项目。其中吸碘值测定方法最简单,而测试炭黑外表面积的结果和在橡胶中的补强作用相关性较好。

炭黑的结构,即聚集体链枝结构的复杂程度,通常用 DBP 吸收值(亦称为吸油值)测量。炭黑的结构性越高,链枝结构越复杂,DBP 吸收值也越高。炭黑聚集体之间由于范德华力的作用还会形成较大的附聚体。附聚体的结构称为二次结构,在胶料混炼时会被破坏,故亦称暂时结构,而聚集体的结构则称为一次结构,或称永久结构。DBP 吸收值测定的结构是一次结构和二次结构

的总和。为了测定一次结构,需对炭黑试样加压以破坏其二次结构。压缩样品 DBP 吸收值(CD-BP)表征的则是一次结构。

炭黑的表面常带有一些有机官能团(主要是醌基、羟基、羧基和内酯基),这些官能团有利于炭黑和橡胶分子的交联,因此称之为表面化学性或表面活性。

炭黑基本性质对胶料加工性能和硫化胶性能的影响见表 1 和表 2。

除了炭黑的基本性质以外,炭黑中的不纯物,如水份、灰份和筛余物对最终制品性能也有影响。水份过多时,会使胶料产生气泡,影响制品外观和橡胶物性。筛余物过多时,则会损坏模具、影响制品的表面光洁度、气密性,并产生斑点、导致早期疲劳损坏、影响制品使用寿命。

表 1 炭黑粒径、结构和表面性质  
对胶料加工性能的影响

| 胶料加工性能 | 粒径减小 | 结构增高 | 活性增大 |
|--------|------|------|------|
| 填充量    | 减少   | 减少   |      |
| 混入时间   | 延长   | 缩短   |      |
| 充油能力   | 变化小  | 增加   |      |
| 结合胶含量  |      |      | 增加   |
| 分散程度   | 变差   | 变好   |      |
| 混炼转矩   | 增大   | 增大   |      |
| 门尼粘度   | 增加   | 增加   | 减少   |
| 尺寸稳定性  | 增加   | 增加   |      |
| 焦烧时间   | 缩短   | 缩短   | 延长   |
| 硫化速度   | 减慢   | 变化小  | 减慢   |
| 压出收缩   | 变化小  | 减小   |      |
| 压出光滑性  | 增加   | 增加   |      |
| 压出速度   | 减慢   | 变化小  |      |

表2 炭黑粒径、结构和表面性质  
对硫化胶性能的影响

| 胶料加工性能   | 粒径减小     | 结构增高 | 活性增大 |
|----------|----------|------|------|
| 硬度       | 增加       | 增加   | 增加   |
| 拉伸强度     | 增加       | 变化小  | 增加   |
| 300%定伸应力 | 增至极大值后降低 | 增加   | 增加   |
| 伸长率      | 降至极小值后增加 | 减小   | 减少   |
| 耐磨性      | 增加       | 增加   | 增加   |
| 撕裂强度     | 增加       | 减小   |      |
| 抗割口增长    | 增加       | 减小   |      |
| 耐疲劳性     | 增强       | 减弱   | 增强   |
| 弹性       | 减小       | 变化小  |      |
| 生热       | 增加       | 稍增加  |      |
| 压缩变形     | 变化小      | 变化小  |      |
| 导电性      | 增加       | 增加   |      |

## 2 车用橡胶制品常用炭黑品种及其功能

车用橡胶制品包括骨架油封、密封条、皮膜、隔膜、V-带、同步带、减震制品、胶管等等,品种繁多,性能要求各异,所用橡胶种类也各不相同。因此,所用炭黑品种也较多。从国内橡胶制品厂看,常用的品种有:纳入 ASTM D1765 的 N220、N330、N539、N550、N660 和 N774 等,以及未纳入 ASTM 的天然半补强炭黑(SRF)和喷雾炭黑等。现将以上品种的吸碘值、DBP 值及其功能列于表3。表3中除喷雾炭黑外,其他品种炭黑院都可以提供。

和非橡胶用炭黑一样,车用橡胶制品炭黑也正向专用化方向发展,美国的卡博特公司,在1995年推出了以 Steling 为品牌的工业橡胶制品系列,见表4。其命名方法是:第一个数字是硬度指数,1为最低,9为最高。第二个数字是压出指数,数字愈大,压出收缩愈小。第三个数字是阻尼指数,数字愈小阻尼也就是损失系数( $\tan\delta$ )愈低。第四个数字暂无意义。该公司没有公布这些品种的理化性能,用户可根据对硬度、压出和阻尼性能要求来选择需要的品种。近几年又推出了以 Spheron 为品牌的工业橡胶制品用炭黑的新系列,其中 A 系列是高纯净度产品,据介绍这种产品中不含钙盐、金属微粒含量很低、杂质(GRIT)含量很少,采用这种产品时,制品的表面光洁度、气密性均较好。

表4中,有3个品种的吸碘值和 DBP 吸收值,是我们从另外的资料中查到的,可以看出从 Steling1120 到 8860 基本上是按照炭黑的比表面

积大小,也就是按照粒径排列的。其中,Steling1120 表面积最小,粒径最大,因此硬度最低,压出收缩最大,而阻尼值( $\tan\delta$ )最小。因此研制此系列中的品种,虽有一定难度,但如用户有需求,炭黑院是有能力进行开发的。

## 3 炭黑院车用橡胶专用炭黑产品品种及其特点

改制后的炭黑院正朝3个方面发展:

一是发展以专用炭黑为主的炭黑及其下游产品的科研开发和生产的产品产业;

二是发展以工程总承包为主的炭黑工程技术开发,工程设计、专用设备制造的工程产业。

三是继续做好标准化、质量检测、科技信息、技术培训等为行业服务的工作。

在产品产业方面,原有3条炭黑生产线,其中一条  $1.5 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$  新工艺硬质炭黑湿法造粒生产线,两条专用炭黑生产线,生产能力共  $2.5 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。2003 年新建的一套  $2 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$  新工艺软质炭黑生产装置已于10月投产。目前,炭黑院院区内的生产能力为  $4.5 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ ,加上炭黑院租赁经营和合资的几个炭黑厂年生产总能力已达  $6.5 \text{ 万 t}$ ,成为西部最大的炭黑企业,并成为全国几大炭黑企业之一。产品有橡胶用炭黑,塑料用炭黑,色素炭黑,导电炭黑等4个系列,共有40多个品种。橡胶用炭黑包括轮胎用 N234、N339、N326、N375 等较难生产的品种,也包括 N220、N330、N539、N550、N660 和天然半补强炭黑等车用橡胶制品常用品种。

炭黑院的炭黑生产装置有如下特点:

1. 采用了先进的反应炉型和工艺,可以灵活地调节产品炭黑的性能,一套装置可以生产多个品种。

2. 以天然气取代燃料油为反应炉燃料,由于天然气成分纯净和稳定,从而提高了产品质量的稳定度和纯净度。

3. 既有干法造粒,又有湿法造粒产品,可供用户选用。干法造粒有利于炭黑分散,湿法造粒有利于橡胶厂的气力输送,并减少飞扬污染。

4. 流程中有微米粉碎机和磁选机,可使产品的  $45 \mu\text{m}$  筛余物降到 0.03% 以下(ASTM D1765 规定为 0.10% 以下),对用户有特殊需求的产品可降低到 0.01% 以下。

表 3 车用橡胶制品常用炭黑品种及其功能

| 品种       | 吸碘值/<br>( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | DBP/<br>( $\text{cm}^3 \cdot 100\text{g}^{-1}$ ) | 性能                                                         | 应用                          |
|----------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| N220     | 121                                         | 114                                              | 有极好的补强性能,赋予制品高耐磨性,高拉伸强度,高撕裂强度和适宜的导电性                       | 用于需要高强度、高耐磨的橡胶件             |
| N330     | 82                                          | 102                                              | 有好的补强性能,和加工性能,适用于各种橡胶,赋予制品较好的拉伸强度和耐磨性                      | 用于模压橡胶制品,胶管和胶带。             |
| N539     | 43                                          | 111                                              | 有中等的补强性能,使用本品的胶料,压出表面光滑,口型膨胀小,硫化胶的拉伸强度和伸长率较高,弹性和耐疲劳性较好     | 用于模压橡胶制品,胶管和胶带。             |
| N550     | 43                                          | 121                                              | 有中等的补强性能,适用于天然橡胶及各种合成橡胶。易分散,压出收缩和口型膨胀小,压出表面光滑、速度快,并有相对高的弹性 | 用于模压、压出和压延制品,胶管和胶带等。        |
| N660     | 36                                          | 90                                               | 有适中的补强性能,是极好的通用型炭黑,赋予硫化胶较高的弹性,较低的生热和良好的加工性能                | 用于模压、压出和压延制品,胶管和胶带等。        |
| 喷雾炭黑     | 15                                          | 120                                              | 在胶料中可大量填充,加工性能好,压出收缩小。硫化胶弹性高,生热低,变形小。但拉伸强度和伸长率较低           | 主要用于丁腈胶和氟橡胶、耐油、耐高低温的胶管和密封件等 |
| 天然气半补强炭黑 | 14                                          | 47                                               | 在胶料中可大量填充。其硫化胶伸长率高、生热低、弹性高,耐老化性能好。适用于天然橡胶和合成橡胶             | 用于模压和压出制品,胶管、胶带等            |

表 4 卡博特公司的工业橡胶制品专用炭黑

| 商品名          | 吸碘值/<br>( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | DBP/<br>( $\text{cm}^3 \cdot 100\text{g}^{-1}$ ) | 适用范围                                 | 适用的典型橡胶制品                            |
|--------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Steling 1120 | 22                                          | 31                                               | 要求有耐屈挠性、耐久性、高弹性、低生热的模压制品             | 发动机减振器组件,车身支座,缓冲胶垫及需要耐屈挠性好的模压制品及运动部件 |
| Steling 2320 |                                             |                                                  | 要求有高抗撕裂,低压缩变形和高弹性的胶管用塑料              | 橡胶模片,发动机防振器组件,模压制品,胶管、薄壁或复杂的橡胶零件     |
| Steling 3420 |                                             |                                                  | 压出成型或注塑成型的橡胶制品                       | 车窗雨刷片,O型圈,密封件,胶管外层胶,动态零件             |
| Steling 4620 |                                             |                                                  | 易加工、压出外观好的胶管和模压制品                    | 汽车或建筑物的门窗密封条、内胎及橡胶模片                 |
| Steling 5550 |                                             |                                                  | 一种柔软、易分散的粒状炭黑,用于注塑、模塑的动态橡胶制品         | 风管,轴封,胶带                             |
| Steling 5630 |                                             |                                                  | 压出或模压制品,在光洁度、分散性和补强性三个方面有较好综合性能      | 门窗密封条,窗槽,屋面防水密封,胶管和胶带                |
| Steling 6630 |                                             |                                                  | 能增加压出或模压橡胶零件的洁净度和加工安全性               | 密封件,门窗密封条,胶管,胶带,压形塑料,减振器和轴封          |
| Steling 6640 |                                             |                                                  | 有微波接收能力,适于微波硫化的海绵制品                  | 海绵门窗封条,工业海绵和软硬结合胶条                   |
| Steling 6740 | 58                                          | 130                                              | 要求有极好的抗撕裂强度,耐久性,表面外观好和成本效能比高的模压或压出制品 | 胶带,胶带组件,微波硫化海绵胶条,滑轮滞后器和脚轮            |
| Steling 7850 | 68                                          | 115                                              | 易分散,有良好补强性,筛余物低                      | 模压制品                                 |
| Steling 8860 |                                             |                                                  | 耐磨性极好,用于阻止橡胶表面磨损和需要补强的其它应用           | 实心轮胎,橡胶地毯,鞋底,脚轮,防振垫和轴封               |

5. 生产装置全部采用 DCS 控制,加上严格的质量管理(已通过 ISO9001:2000 认证),保证了产品质量的稳定性。

关于车用橡胶制品用炭黑,炭黑院可以提供 N220、N330、N539、N550、N660 和天然气半补强炭黑等常用品种,其中租赁经营中国海洋石油南海西部公司北海炭黑厂的天然气半补强炭黑,是国内半补强炭黑装置中唯一采用 DCS 控制装置的产品。炭黑院还可以提供用户有特殊需要的产品,也就是个性化的专用品种。例如在塑料专用炭黑产品系列中,为了适应不同塑料加工设备,不同最终制品的需求,开发了多个专用品种。其中新近开发,并已大量供应用户的 ZH-1 和 ZH-2 两个品种,在塑料色母粒制造过程中有易分散、挤出快的特点,很受用户欢迎。可能在压出型的车用橡胶制品中也有优越性,欢迎试用。炭黑院

还有一个合成革专用炭黑品种,其吸碘值为  $72 \pm 7 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,DBP 为  $90 \sim 100 \text{cm}^3 \cdot 100\text{g}^{-1}$ ,和卡博特的 Steling 7850 的  $68 \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,DBP  $115 \text{cm}^3 \cdot 100\text{g}^{-1}$  很相近,也欢迎试用。当然不限于现有产品,只要用户有需求,而且需求量达到可以经济生产的规模,炭黑院都可以开发和生产。

#### 4 小结

炭黑是橡胶重要的补强材料,炭黑的质量对车用橡胶制品的质量有重要影响。炭黑院可以提供质量稳定、纯净度高的多个车用橡胶制品常用炭黑品种,可以根据用户需求开发车用橡胶制品专用炭黑新品种,或改进常用品种的某些性能。欢迎橡胶制品企业和炭黑院合作,共同为提高车用橡胶制品质量,振兴中国橡胶制品工业作出贡献。