

白炭黑在橡胶类产品中的应用

刘昌荣

(上海久琛精细化工有限公司, 上海 201512)

这里讲的是指沉淀法生产的水合二氧化硅。它自第一次世界大战期间问世以来, 发展很快。从上世纪 30 年代开始投入工业化大生产后, 产量不断增加, 品种不断增多, 应用领域不断扩大, 特别是高活性、高分散性、超细化、表面处理化及造粒化产品相继投产, 给白炭黑的应用开拓了广阔的应用空间。

由于白炭黑优良的物理化学性质和独特的内外结构, 使它与许多物质在一定条件下混合, 使产品会产生许多不同的特性, 增加不少奇特的功能和效应, 因而决定了它在多个领域里获得日益广泛的应用。到目前为止, 还没有哪个化工产品能象白炭黑那样有那么多的应用领域, 那么多的用途。这就是它诞生 80 多年以来, 不断迅速发展和盛销不衰的原因。

1 独特的物理化学性质和应用范围

白炭黑本身是一种无毒、无味、无臭、不燃不爆、无腐蚀、耐高温的无定形白色粉末。具有优良的化学惰性和生理惰性。所谓化学惰性是指它不与酸(除 HF 外)、碱(除热苛性碱外)发生反应。也不与有机溶剂反应。所谓生理惰性, 是指它不与人体的体液、器官组织和骨骼发生反应或相抗作用。这些独特的性质决定了它应用范围的广阔性并为其进入一些特殊应用领域提供了必需的条件。如制造医疗用、食品用器具、器材的橡胶类产品。这也是迄今为止任何一种化工类产品所不具备的独特性质。

2 白炭黑结构与橡胶物理性能的关系

2.1 内部结构

在电子显微镜下, 我们观察白炭黑的形态, 可以看出它的一、二、三次粒子的组合结构, 就象串

串葡萄粒组成的各种形状的聚集体。

有许多毛细管和数不清的微孔结构。其中象葡萄状的玻璃球状微粒, 就是白炭黑的一次粒子(也称原生粒子)。在不同的工艺条件下, 所形成的原生粒子的粒径各不相同, 但大体上在 $10 \sim 50 \text{nm}$ 之间; 那些大小不等的串串葡萄状聚集体是它的二次粒子和三次粒子。二次粒子的粒径一般在 $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间, 而三次粒子平均粒径一般在 $16 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间。

现代物理已经证明, 用物理机械粉碎和研磨的方法不可能把白炭黑的二、三次粒子恢复到一次粒子的状态。这说明一次粒子表面存在强大的表面能, 将自身聚集成二次粒子; 二次粒子的表面能虽有所下降, 但仍能将自身聚集成三次粒子, 但它们的结合力并不牢固, 因而使这个聚集过程成为可逆的。我们可以通过物理机械方法将二次、三次粒子粉碎成较小的二次粒子, 甚至纳米级粒子。

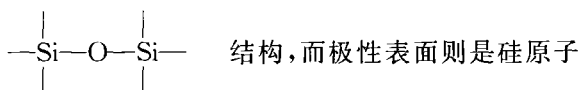
我们把平均粒径为 $20 \mu\text{m}$ 的白炭黑送到“国家超细粉末研究中心”进行超音速气流粉碎, 粉碎后的平均粒径为 $0.3 \mu\text{m}$ 。用国际标准配方进行橡胶配合试验, 证明其补强效果有明显提高, 如拉伸强度由原来的 22.2MPa 提高到 29.4MPa 。500%定伸应力、扯断伸长率和磨耗都有明显的改善, 透明度也有明显的提高。如用更先进的设备, 进一步超细粉碎成纳米级粒子, 其补强效果和其他效果将有更为惊奇的改善。但这不是绝对的, 因为不同工艺条件和设备条件下所出的白炭黑产品补强效果差异很大。这是因为其含有硅酸凝胶量不一样的缘故。

2.2 表面结构

白炭黑分子结构中心的硅氧键具有极性, 且有很大的结合力, 这就使白炭黑微粒表面活性大。

能与橡胶分子发生结合作用。在混炼过程中,高分子的橡胶与白炭黑表面的羟基作用。这种作用的大小取决于白炭黑表面羟基数量的多少。

白炭黑(水合二氧化硅)内部有 3%~7% 的结合水(即结晶水),而表面含有 5%~10% 的游离水,由此产生了三种羟基,即:双羟基、相邻羟基以及隔离羟基,其羟基的密度为 $8\sim 9$ 个 $(\text{Si-OH})/(\text{nm})^2$ 左右。而相邻羟基又以氢键连接。这说明了白炭黑的表面既有羟基又有氢键,从而形成了极性和非极性的两部分。非极性表面是:



连接了羟基: $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—OH—} \\ | \end{array}$ 。因此,它对极性和非极性橡胶都有补强作用,但补强效果各有不同。

上述白炭黑独特的内部和表面结构决定了它在实际应用中将会产生许多神奇的功能和效应。它对橡胶补强作用仅是其中一种。

由于高分散性白炭黑的诞生,其补强效果和其他效应已经全面达到或超过了炭黑;而对环境的影响,炭黑超过了高分散性白炭黑,再加上炭黑的生产原料是石油制品和煤制品,而白炭黑的原料是硅砂(占地球总量的 27.7%)和无机酸,可以说是取之不尽,用之不完。两者生产过程中所耗能源,炭黑是白炭黑的 3 倍左右。基于这些因素,作为橡胶补强剂而言,白炭黑取代目前炭黑的主导地位已为时不远。应引起有关政府部门、科研机构和生产企业足够的重视,及早作出相应的对策。

3 白炭黑在橡胶产品中应用

有关白炭黑在橡胶产品中应用的文章已经很多,在此不必多说。在下面着重用实例说明白炭黑在轮胎胶料中的应用效果。

由于经济的飞速发展和人民生活的迅速提高,促进了交通运输业的发展,而交通运输业的发展又促进了相关工业的发展,如飞机制造业的发展和汽车制造业的发展,从而促进轮胎制造业的发展,特别是子午胎和绿色轮胎的发展。目前,欧、美等先进国家轮胎的子午化率和“绿色”化率

已经达到 80%~90%。相信不久的将来,我们国家也会如此。

经研究和实践证明,轮胎胶料在炭黑配合的情况下增加 10~15 份白炭黑,可在不影响炭黑补强效果的情况下,进一步改善和提高胶接性,抗撕裂性、抗切割性、耐温性等,特别是高分散性白炭黑的应用克服了耐磨性有所下降的问题。其具体表现如下:

1. 改善轮胎未硫化胶和硫化胶与非金属帘布、金属丝网布的胶接性。

2. 提高轮胎的抗撕强度、抗缺落性和耐挠曲性 20%~30%。

3. 高轮胎整体结构强度,大幅降低爆胎率。增加行驶里程 2.5 万 km。

4. 增加轮胎胎面对路面的抓着力,改善防湿滑、冰滑性能,提高防湿滑、冰滑指数 8%~10%。改善汽车的制动效果,提高安全行车,特别是高速公路上行车的安全性。

5. 降低轮胎的滚动阻力。汽车的阻力有 50% 来自胎面,配合白炭黑的胶料能降低阻力 6%~8%;全部用高分散性白炭黑做补强剂的绿色轮胎,其可降低阻力 30%~35%。而每降低 5% 的阻力,可节油 1%。从而减少排污量,利于环境保护。现用实例来说明炭黑/白炭黑配合轮胎胶料的效果。

3.1 汽车轮胎帘布层和缓冲层的配合实例

3.1.1 配方

见表 1。

表 1 白炭黑在轮胎帘布层和缓冲层中的配方

配方项目	帘布层		缓冲层	
	1#	2#	3#	4#
天然橡胶(烟胶片 1#)	75	75	75	75
丁苯橡胶 1500	25	25	25	25
炭黑 SRF	30	35	45	40
硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
白炭黑 VN ₃	—	15	—	15
氧化锌 ZnO	5	5	5	5
操作油	4	4	4	4
防老剂 D	1	1	1	1
防老剂 810	0.5	0.5	0.5	0.5
促进剂 CZ	1.2	1.2	1.2	1.2
促进剂 D	—	0.6	—	0.8
硫黄	2.35	2.35	2.35	2.35
合计	144.55	166.15	160.55	211.35

3.1.2 效果对比

3.1.2.1 对帘线的胶接性对比

见表 2。

表 2 硫化前后胶接性对比

kgf

配合剂	配合布位	硫化前	100℃硫化 (23h)	100℃硫化 (72h)
炭黑 SRF	帘布层	12.3	10.6	7.9
	缓冲层	12.1	13.0	9.2
炭黑/白炭黑	帘布层	12.4	13.7	11.5
	缓冲层	12.5	13.4	12.3

从表 2 中可看出配合炭黑/白炭黑的配方比单纯配合炭黑的配方,无论是在硫化前,还是硫化后,其粘接力都要大。特别是硫化后有较明显的增大。

3.1.2.2 行驶里程的对比

将轮胎安装在轿车和原料运输车上,进行实际使用经验,到剥离时为止的效果对比,见表 3。

表 3 轿车和载重车实际行驶里程对比表

轮胎种类	轮胎尺寸	配合炭黑/ 白炭黑的轮胎 行驶里程数	配合炭黑的 轮胎行驶 里程数	里程差数
轿车/km	6.70-13	65000	40000	25000
载重车/km	12.00-20	105000	80000	25000

对以上两种配合,即:炭黑/白炭黑配合的轮胎,比单纯配合炭黑的轮胎安装在轿车和载重运输车上皆多行驶 2.5 万 km。这充分显示了加入白炭黑后,轮胎的帘布层和缓冲层的耐久性。下面我们把轮胎的胎面胶料也加入白炭黑,看看它效果如何。

3.2 汽车轮胎胎面胶料配合白炭黑的实例

3.2.1 配方

见表 4。

3.2.2 效果对比

3.2.2.1 撕裂强度效果对比

见表 5。

3.2.2.2 制动(刹车)效果对比

见表 6。

从以上两种配合轮胎胎面胶料的抗撕裂强度和制动效果的对比中可看出:炭黑/白炭黑的配方优于单纯炭黑配方,延长了轮胎的使用寿命,提高了胎面对湿滑路面的抓着力,刹车制动减速快,有

利于行车安全。轮胎胶料补强剂中除炭黑外加入一定量的白炭黑后能产生的优良效果是不言而喻的。但更好,更全面的效果只有全部采用高分散性的白炭黑作补强剂,生产出绿色轮胎才是我们今后一段时间追求的目标。而优良的高分散性白炭黑应该是不含硅凝胶的“无凝胶高分散性白炭黑”。

表 4 汽车轮胎胎面胶料的两种配方表

轮胎种类	轿车轮胎		载重轮胎	
	炭黑	炭黑/白炭黑	炭黑	炭黑/白炭黑
丁苯橡胶 1712	100	60	—	—
顺式聚丁二烯橡胶	—	40	—	60
烟胶片	—	—	100	40
炭黑 SAF	50	66	45	50
白炭黑 VN ₃	—	15	—	15
氧化锌	5	5	5	5
防老剂 D	1	1	—	1
防老剂 PA	—	1	1	0.5
防老剂 810	0.5	0.8	0.5	0.8
促进剂 CZ	1.6	1.5	0.5	0.7
促进剂 D	—	0.6	—	0.5
香豆酮树脂	3	3	—	—
操作油(环烧油)	3	30	4	12
硫黄	1.4	1.5	2.5	1.75
合计	167.0	225.9	160.5	189.25

表 5 胎面撕裂强度对比

MPa

硫化时间/h	轿车胎面		载重车胎面	
	炭黑	炭黑/白炭黑	炭黑	炭黑/白炭黑
15	15.4	25.2	2.9	4.9
20	13.2	22.1	4.4	5.4
30	12.4	20.1	14.3	39.5
40	15.2	22.1	12.5	29.0
60	12.5	24.2	18.0	30.5
80	11.9	24.6	14.2	27.4
100	11.5	21.7	16.7	27.6

表 6 制动(刹车)操作后的减速

m · s⁻²

路面种类	潮湿混凝土路面		潮湿沥青路面	
制动前速度/(km · h ⁻¹)	30	60	30	60
丁苯橡胶 1712;炭黑/白炭黑	5.78	4.98	5.72	5.23
炭黑	5.24	4.70	5.14	5.03
天然橡胶;炭黑/白炭黑	4.63	4.23	4.20	4.35
炭黑	3.95	3.48	3.65	3.50

4 沉淀法白炭黑在硅橡胶制品中的应用

这里讲的是沉淀法白炭黑的超细品种在硅橡胶方面的应用。关于沉淀法超细白炭黑在硅橡胶

方面的应用在 20 世纪 90 年代已有所突破,打破了气相法白炭黑的一统天下。当时的超细白炭黑的平均粒径在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 左右; SiO_2 含量在 95~98% 左右。而现在沉淀法超细白炭黑品种已有很大改进。首先,是平均粒径改进到 $0.1\sim 1.0$ 微米左右。第二是 SiO_2 含量达到 99% 以上。第三也是最重要的一点,是产品中不含硅凝胶,分散性大为改善。根据用户使用后及试验室测定的结果证明其补强效果完全可与气相法白炭黑媲美,从而可取代气相法白炭黑,而其售价仅为气相法的一半左右,这就为沉淀超细白炭黑进入硅橡胶应用领域提供了必须的条件。

由于分子结构的原因,硅橡胶分子间的作用力很弱,很难结晶。纯硅橡胶的物理机械强度很低,如拉伸强度只有 0.3MPa ,没有使用价值。必须经超细白炭黑补强后,其物理性能才能大幅度改善,拉伸强度达到 14MPa 。补强倍率达到 46 倍。是诸多橡胶中补强倍率最高的。不仅如此,其物理化学性也很优越,弹性好,耐高温,又耐低温($-30\sim 260^\circ\text{C}$);耐多次蒸煮而不老化;耐天候又耐臭氧,同时又表现出对人体的生理惰性。因此,常被用于制造人造脏器和各种医疗用品,食品加工器材、器具。除此以外,因它具有良好绝缘性而被用于制造高级电子、电工器材、器具等。然而,凡是使用硅橡胶制品的场合,都离不开用超细白炭黑作补强剂。

5 白炭黑在乳胶制品中的应用

近年来,由于乳胶制品生产过程很简单,设备又很轻便,生产劳动条件优于干胶,其制品的某些性能很优越。所以,随着生产工艺的不断改进,各

种新型添加剂,特别是白炭黑的使用,使其焕发了青春;产品质量明显提高,性能更为优良,用途日益广泛,在橡胶总用量中所占比重也日益增加。

由于白炭黑在乳胶制品方面的应用,目前已经普遍展开,使其产品外观美丽,透明质感强而不变色,既具有高强度,又有高弹性和耐老化的特点。

乳胶制品的生产过程中,由于加入了白炭黑,它的分散性、消泡性、触变性和增稠作用,使得加工工艺变得特别优良。

1. 表现为湿润性、分散性能良好,沉降速度慢,沉降物细腻而结构松软。

2. 由于白炭黑的 pH 值适中(接近中性)和消泡性,使生产中出现的泡沫产品大幅减少,成品率明显提高,更加有利工艺操作。

3. 由于白炭黑具有防粘性,使产品隔离效果好,无粘连现象,且透明质感强。

由于上述优点,用白炭黑作乳胶补强剂后,可大量用于制造计划生育制品,医用手套、胶管以及气球、橡皮筋等乳胶制品。目前,还有一些乳胶生产企业还存在对白炭黑的认识不足的问题,应该改变。相信随着行业的发展和观念的改变,白炭黑在乳胶工业上的应用将有大发展,生产出更多更好的产品满足人民生活 and 出口创汇的需要。

综上所述,白炭黑以其优良的物理化学性质,独特的内外结构,以及它在橡胶类制品中所显示的神奇功能,将会日益发展,取代炭黑作橡胶补强剂的主导地位。

参考文献:略

(上接第 11 页)

三是提高我国橡胶制品产品质量,改善操作环境,优化生产工艺并节约能源等;

四是加快推进我国橡胶助剂及加工业绿色化进程,促进了橡胶加工业可持续发展。

3 结束语

随着我国汽车工业的快速发展,我国橡胶及

橡胶助剂迎来极好的发展机遇。经过多年的生产与提高,我国橡胶助剂工业已有相当的工业基础,加之橡胶助剂作为附加值和技术含量并不是很高的精细化学品领域,只要我们加快技术开发与完善,尽管缩小一些关键产品与技术上的差距,可以预计未来五年到十年后,我国橡胶助剂工业将会成为世界上主要的生产与供应国。