

## 专家论坛

# 高分散性白炭黑的性能特征和 生产工艺(一)

李炳炎

(中橡集团炭黑工业研究设计院,四川 自贡 643000)

## 1 前言

白炭黑是橡胶工业重要的补强材料,因其微观结构和聚集体形态和炭黑类似,并在橡胶中有相近的补强性能,故被称为白炭黑。白炭黑按照其生产方法可分为两类,即沉淀法白炭黑和气相法白炭黑。沉淀法白炭黑作为橡胶补强原材料,主要用于轮胎、鞋类、和其它浅色橡胶制品。本文只讨论沉淀法白炭黑(以下简称为白炭黑)。

在轮胎行业中,过去白炭黑主要用于子午线轮胎的带束层,以增强钢丝和橡胶的粘合性。也有些轮胎企业将白炭黑用于子午线载重轮胎胎面,以提高胎面的抗刺扎和抗崩花性,其用量较少,一般为 10~15 份。近 15 年来,由于欧洲和北美对环保和节能的要求日益严格,将白炭黑用于轮胎胎面,可以显著降低轮胎的滚动阻力,同时能保持较好的抗冰滑性和抗湿滑性,其耐磨性仅有稍许降低。1992 年,米其林公司率先制造出全用白炭黑的“绿色轮胎”,其滚动阻力较一般轮胎降低约 30%,节油及减少汽车废气效果显著。但是由于传统白炭黑品种的分散性不好,配用白炭黑的胎面胶,虽然滚动阻力比配用炭黑的低,但其耐磨性能却比配用炭黑的差得多。

为了适应绿色轮胎快速发展对白炭黑的要求,国外几家主要制造商都已经生产供应,并仍在进一步研究开发分散性较好的白炭黑产品,目前白炭黑已经发展了以下三代产品:

1. 第一代是传统的或被称为“标准”的白炭黑品种;

2. 第二代被称为“高分散性白炭黑”(High Dispersible Silica, 简称 HDS)和“易分散性白炭黑”(Easy Dispersible Silica, 简称 EDS)。

高分散性白炭黑是一种具有较高分散性,且无粉尘的白炭黑产品,适用于绿色轮胎。易分散性白炭黑是 90 年代中期开发的一种性能介于 HDS 和传统白炭黑之间的产品,其价格较 HDS 低,是一种性能价格比较高的替代 HDS 的产品。表 1 为国外主要的、已经商品化的 HDS 和 EDS 品种。

表 1 HDS 和 EDS 的主要品种及其供应商

类型	供应商	品种
HDS	Rhodia	Zeosil 1165M P
HDS	Degussa Huls	Ultrasil 7000, Ultrasil VN3 SP HD
HDS	Huber	Zeopol
HDS	PPG	Hi Sil 2000
EDS	Degussa Huls	Ultrasil VN3
EDS	PPG	Hi Sil EZ, Hi - Sil 190G
EDS	Huber	Hubersil
EDS	Akzo PQ	Perkasil KS 408

在轮胎用胶料中,如果采用 HDS 和 EDS 可以获得较高的拉伸强度、撕裂强度、定伸应力、扯断伸长率。采用 HDS 还可以改善胶料加工性能和耐磨性,从而可以得到较好的轮胎综合性能。在乘用车的胶料中,如果采用 HDS,除有明显的性能改进外,其成本也可降低。

3. 第三代被称为“独特结构的高分散性白炭黑”,其分散性和补强性更好,目前处于研究开发

或推广应用阶段。也有人称第三代产品为“高分散性白炭黑”而将第二代产品统称为“易分散性白炭黑”或者“半分散性白炭黑”。

为了研究开发或应用好高分散性白炭黑,必须首先了解如何检测白炭黑的分散性,了解白炭黑的微观结构和理化性能,及其对白炭黑的分散性和在橡胶中的补强性能的影响。在此基础上才能做好高分散性白炭黑生产工艺的研究开发及产品应用研究工作。本文将综述近期国内外的有关报道。

## 2 白炭黑分散性的测定

### 2.1 光学显微镜法

测定白炭黑分散性的各种方法中最简单的就是光学显微镜法。在观测应用不同类型白炭黑的胎面胶时,传统白炭黑显示出有大量的不分散的粒子,EDS有少量的不分散粒子,而HDS只有很少量尺寸较小的不分散粒子,见图1。

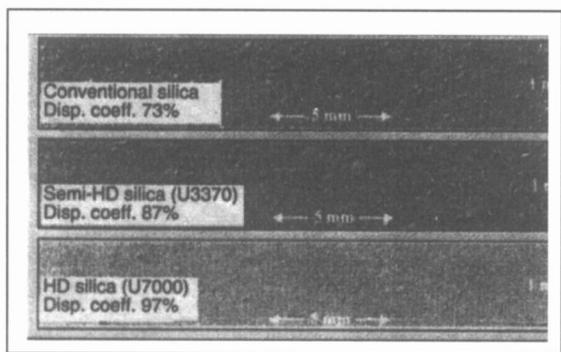


图1 三种白炭黑试片在光学显微镜下的照片

分散系数的试验方法是:将硫化胶料切成外观平滑的薄试片,把这些试片放在光学显微镜下观察并摄影,然后将所得到的具有不同灰度的照片变为黑白图。黑色区域代表白炭黑,白色区域代表底色。用40张不同照片上黑色区域和白色区域的大小为基础来计算分散系数。在计算分散系数时,应考虑到填料体积和一个Medalia修正系数。

$$D = (\Sigma/n) \times 10000 \times F / (V \times A) \quad (1)$$

$$F = V / (100 + 0.78) / 2 \quad (2)$$

式中  $D$  = 分散系数, %;

$\Sigma$  = 粒子面积的总和;

$n$  = 照片张数;

$F$  = Medalia 系数;

$V$  = 填料体积;

$A$  = 照片的总面积。

典型的传统白炭黑的分散系数较低,只有73%,EDS为86%,而HDS可以达到97%。

### 2.2 粒径分布测定法

这是一种可用于生产控制的模拟试验方法。其试验步骤是先用超声波处理白炭黑的悬浮液,然后采用激光衍射法测定悬浮液中白炭黑附聚体的粒径分布。超声波处理模拟了橡胶胶料混炼过程中的能量输入。分散性较好的白炭黑附聚体的粒径呈现出双峰分布,见图2。

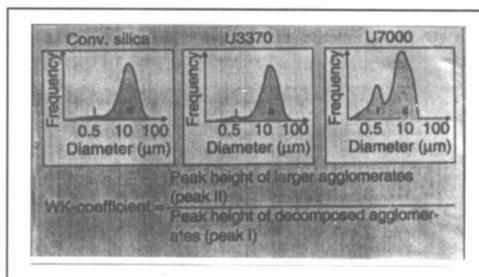


图2 不同白炭黑的粒径分布

出现在附聚体粒径约为  $10 \mu\text{m}$  附近的主峰,是较大的初始白炭黑附聚体,在进行超声波处理期间,这种初始附聚体会有一部分被破坏(解聚、分散),其程度与  $0.5 \mu\text{m}$  处的初峰高低有关。如果将初始附聚体的峰高与解聚后附聚体的峰高之比,定义为WK系数(见式3)。

$$WK = H_o / H_d \quad (3)$$

式中,  $H_o$  = 初始附聚体的峰高;

$H_d$  = 解聚后附聚体的峰高。

WK系数和分散系数之间存在着良好的相关性。WK系数愈小(这意味着解聚后附聚体的峰形愈大愈高),分散愈好。因此,WK系数是预测白炭黑分散性的良好尺度。

## 3 白炭黑的粒子结构和理化性能

### 3.1 白炭黑的粒子结构

白炭黑的基本粒子(或称为原生粒子、初级粒子)呈球形,产生于白炭黑生产的沉淀反应过程中。白炭黑的基本粒子直径愈小则其比表面积愈大。白炭黑的基本粒子之间,依靠化学或物理的分子间力的相互作用形成聚集体。聚集体是能够在橡胶中存在的最小单元,在热或者机械力的作用下,不能再细分。白炭黑的比表面积愈大,其聚

集体尺寸愈小。聚集体之间,依靠氢键等微弱的分子间力相互作用进一步结合形成附聚体。由于附聚体的结合力很弱,在白炭黑与胶料进行混炼时,会破裂形成多个较小的附聚体或聚集体。

白炭黑的基本粒子结合成为聚集体后,在形态不同的聚集体中会形成许多立体状的空隙,这被称为白炭黑的结构。表 2 列出了白炭黑孔隙的类别。孔径在 2nm 以下的微孔非常细小,高分子很难渗入其中,对橡胶的补强没有什么意义。孔径在 2~20nm 的中孔和孔径在 20~60nm 的大孔在聚集体中分布最多,与高分子的相互作用也强,因而对其补强性能特别重要。白炭黑的孔隙分布,通常采用压汞仪进行测定。

表 2 白炭黑孔隙的类别

类别	定义	直径/nm
微孔	白炭黑表面吸附的 Na <sup>+</sup> 可用 H <sup>+</sup> 置换的细孔	≤2
中孔	聚集体形成的细孔	2~20
大孔 I	聚集体形成的较大细孔	20~60
大孔 II	附聚体形成的细孔	≥60

### 3.2 白炭黑的理化性能

#### 3.2.1 表面积

传统的沉淀法白炭黑通常按其表面积大小和用途进行分类,国际标准 ISO 5794 1:1994《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅》的附录 E 中规定了沉淀法白炭黑的分类及其典型理化性能(中华人民共和国的化工行业标准 HG/T 3061 1999《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅》等效采用了 ISO 5794 1)。分类是按照白炭黑的表面积分为 A、B、C、D、E、F 等 6 类,但不象炭黑品种那样给出了每个品种的具体名称,见表 3。因此国外主要生产厂家按产品的表面积、剂型(粉状、粒状、片状)和用途对其品种进行了分类,并给出了商品名称和牌号,一般每个厂家的橡胶用或非橡胶用白炭黑产品均有十多个品种或牌号。

表 3 沉淀法白炭黑的分类 (ISO. 5794 1:1994)

等级	表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	等级	表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
A	≥191	D	106~135
B	161~190	E	71~105
C	136~160	F	≤70

白炭黑的表面积反映了其基本粒子的大小,是影响其应用性能的主要指标。一般说来,粒子

越小、表面积越大、在橡胶中的补强作用愈好。然而表面积过大时,粒子间内聚力增强,在胶料中不易分散,使胶料在加工过程中粘度大、生热高、并容易焦烧;另一方面会吸附较多的促进剂,加快促进剂的分解,从而延迟硫化时间。白炭黑表面积过大,可能是由于在白炭黑生成过程中工艺掌握不当,产品中含有硅凝胶,这时表面积虽大,但补强作用反而下降。因此,轮胎用白炭黑的表面积一般为 140~170 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。但是通过改进白炭黑的生成和造粒工艺,增强其分散性以后,已开发出表面积较大(180~250 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)、补强和分散性均较好的新品种。

表面积大(190~250 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>或高于 300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)的白炭黑品种适用于涂料、油墨的增稠,也可替代气相法白炭黑用于硅橡胶制品中;表面积在 100~140 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>的品种适于鞋底和一般橡胶制品;表面积小(35~60 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)的品种适用于高弹性的压出橡胶制品。

片状或粒状白炭黑适于橡胶应用,有利于混炼和分散,粉状白炭黑也可用于橡胶加工,但更适于硅橡胶以及涂料、油墨等非橡胶用途。

#### 3.2.2 传统白炭黑的质量指标

表 4 传统白炭黑的质量指标(HG/T 3061 1999)

检验项目	指标
DBP 吸收值/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	2.00~3.50
二氧化硅含量/%	≥90
总铜含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	≤30
总锰含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	≤50
总铁含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	≤1000
加热减量/%	4.0~8.0
灼烧减量/%	≤7.0
pH 值	5.0~8.0
45 <sup>μ</sup> m 筛余物/%	≤0.5
颜色	优于、等于标样
硫化时间/min	-
500%定伸应力/MPa	≥6.3
拉伸强度/MPa	≥17.0
扯断伸长率/%	≥675

传统白炭黑的质量指标见表 4。其中, DBP 吸收值表征白炭黑的结构, DBP 吸收值较高时,混炼胶的粘度较高,但是在胶料中的分散性也较好。

铜、锰、铁是白炭黑产品中的杂质,铜含量高会影响白炭黑胶料的耐老化性能,锰、铁含量高

时,会使白炭黑填充胶料呈浅黄色,或产生“黑点”。

加热减量表征白炭黑吸附水的含量,和白炭黑的表面活性有关。而灼烧减量则表征白炭黑的化合水含量,和白炭黑的硅烷醇基含量相关。吸附水和化合水含量过高或过低时都不好,因此规定了一个波动范围。

白炭黑的 pH 值和沉淀反应过程的最终酸碱性及洗涤程度有关,允许在 5~8 之间。

### 3.2.3 高分散性白炭黑的理化性能

高分散性白炭黑的理化性能,和传统白炭黑比较,既有共性,也有特殊性。

#### 1. 表面积

和传统白炭黑一样,高分散性白炭黑的表面积较高时,补强性能也较好。以表 5 罗地亚公司的 HDS 品种为例,和传统白炭黑相比,其补强性能和氮吸附(BET)表面积,和加工性能的关系,分别见图 3 和图 4。可以看出,在表面积较大时,补强性能较好,但是加工性能却较差。同等表面积的高分散性白炭黑,其补强性能比传统白炭黑的好。

表 5 罗地亚公司的 HDS 品种

项目	氮吸附表面积/ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	用途
Zeosil 1115MP	110	冬季轿车轮胎胎面、极低滚动阻力轿车轮胎胎面、带束层、内衬层、胎圈
Zeosil 1135MP	135	具有平衡滚动阻力/磨损/湿牵引性的轿车轮胎胎面、胎侧
Zeosil 1165MP	160	具有最佳耐磨性和湿牵引性的轿车原配胎胎面
Zeosil 1205MP	200	载重轮胎胎面、工程机械轮胎胎面

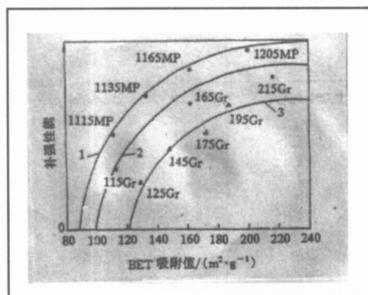


图 3 补强性能和 BET 表面积的关系  
1 HDS 微粒; 2 HDS 颗粒料; 3 传统白炭黑

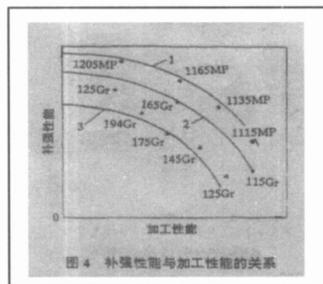


图 4 补强性能和加工性能的关系  
1 HDS 微粒; 2 HDS 颗粒料; 3 传统白炭黑

表面积高的白炭黑有较高的硅烷醇基团浓度,游离的硅烷醇基团与促进剂会发生强烈的相互作用,将导致胶料的硫化速率降低。当白炭黑的 BET 表面积超过  $200 m^2 \cdot g^{-1}$  时,便会导致硫化速率过低。因此,高分散性白炭黑的 BET 表面积一般不超过  $200 m^2 \cdot g^{-1}$ 。

#### 2. 结构

白炭黑的结构较高时,分散性较好,硫化速率也较高。结构较高时,分散性较好的现象,可以这样解释:结构高的白炭黑有较多的孔隙,在混炼开始时聚合物会渗入孔隙,然后,当附聚体受到混炼剪切力、被破坏为聚集体时,在聚合物中就会分散得较好。而结构较低的传统白炭黑在混炼开始时就压得很实,很难分散。(未完待续)

## RCD- II 型 橡胶炭黑分散度测定仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部

电话: 010-68049822 68040705

传真: 010-68016773

E-mail: info@rubberinfo.com.cn