

新产品 新技术

国际市场上的炭黑新品种

郭隽奎

对橡胶用炭黑而言,新品种大体可分为两类。一类是对原有的 ASTM 品种性能的改进,像低滞后炭黑、白炭黑—炭黑双相填料、纳米结构炭黑和超纯炭黑等。另一类是比表面积和结构已超出传统 ASTM 炭黑范围之外的若干品种或品种系列,如高性能炭黑以及一些工业橡胶制品的专用品种等。色素用和导电用炭黑等新品种,在这里仅作简单介绍。

1 轮胎用新品种

近年来,轮胎工业围绕环保和安全两大主题,轮胎性能向着低滚动阻力、高牵引性、良好的耐磨性和耐久性方向发展。轮胎工业这种明确的发展目标,促进了炭黑新品种的开发和应用研究。国外炭黑生产商,纷纷加大科研投入,开发新品种炭黑并将其商品化。高性能炭黑,是为适应高性能轮胎和赛车轮胎的需求。低滞后炭黑和超高结构炭黑,以及更高层次的纳米结构炭黑和双相炭黑等新品种的使用,使轮胎在保持胎面耐磨性能的前提下,轮胎的综合性能也得到改善。

这些新品种炭黑的最大优点是,不用重新设计胶料配方,只简单地通过使用具有相同比表面积的新型炭黑,等量或近于等量替代普通的品种,即可改善胶料的综合性能。

1.1 高性能轮胎用品种

高性能炭黑是超出传统 ASTM 炭黑范围之外的一个品种系列,由于它主要用于高性能轮胎和赛车轮胎的胎面胶中,因此而得名。所谓的高性能轮胎,其实并没有一个严格的定义,通常是指容许行驶速度等级在 S 级($180\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)以上,通常为 H 级($210\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)、V 级($240\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$)和 Z 级($240\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上)的低断面乘用车轮胎。这种轮胎的特点是,在高速行驶下必须具有最佳

的操纵性能和最佳的干路面抓着力,而滚动阻力就相对没那么重要了。因此,对这种轮胎而言,抗湿滑性能较差,而冰雪路面牵引性能极差,都是允许的。高性能轮胎的胎面胶使用的高性能炭黑比 N100 系列的粒子还细;其典型值为氮表面积 $172\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,吸碘值 $180\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸油值 $138\text{ml} \cdot (100\text{g})^{-1}$ 。赛车轮胎的胎面胶使用的高性能炭黑,则粒子更细,而结构也更高;其典型值为,氮表面积 $190\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,吸碘值 $200\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,吸油值 $150\text{ml} \cdot (100\text{g})^{-1}$ 。只有这样的才有利于在极端苛刻的行驶条件下,保障轮胎的操纵性能和力学稳定性能。看来,这类炭黑与早期的低滞后炭黑的性能相反,赋予胶料较高的滞后性能。

目前,市售的高性能炭黑,卡博特公司有 CRX 1346、Vulcan 1391、Vulcan 1436 和 Vulcan 10;德固赛公司有 Corax HP 160;哥伦比亚公司有 HV 3396 和 CD2019。

1.2 低滚动阻力轮胎用品种

自上世纪 80 年代中期,为了节省汽车的燃油消耗,西方各国政府特别是美国联邦政府,都制订了有关法规,强制要求每公升汽油必须行驶的公里数。因此,降低滚动阻力是轿车轮胎,尤其是载重轮胎优先要考虑的问题。由于载重轮胎的负荷较高,滚动阻力对其燃油消耗的影响,比对轿车轮胎的影响更大。若轮胎的滚动阻力降低 3%,汽车的燃油消耗可降低 1%。因此,要获得显著的节油效果,滚动阻力至少要降低 10%。于是,各炭黑生产商纷纷研制和开发低滚动阻力的炭黑品种或者通过改进炉法工艺过程,生产出几种新型炭黑来。这类低滚动阻力炭黑,能够在降低轮胎滚动阻力和生热的同时,保持较好的胎面耐磨性能。

低滞后炭黑,其特征是聚集体分布相对较宽,着色强度较低。这是因为胎面胶料,在中等苛刻度的条件下,其耐磨性能主要取决于炭黑的粒径,而聚集体尺寸分布影响着胶料的滞后性能。炭黑的聚集体尺寸分布较宽,胶料的滞后性能亦较低。目前,市售的低滞后炭黑主要是大陆炭公司的产品 LH 10, LH 20, LH 30 和 LH 35 等。

超高结构炭黑,是指 DBP 吸油值和压缩 DBP 吸油值(即 24M4 DBP)约分别为 $170\text{cm}^3 \cdot (100\text{g})^{-1}$ 和 $120\text{cm}^3 \cdot (100\text{g})^{-1}$,甚至更高的炭黑。这类炭黑的特征是聚集体分布相对较宽,即小的聚集体嵌入到大的聚集体中,这样会提高其有效填充密度,有助于降低胎面胶的滚动阻力。在轮胎的胎面胶中,超高结构炭黑与普通炭黑相比,可以在较低的用量下拥有较高的增强作用,从而在降低胎面胶滚动阻力的同时,保持其较好的耐磨性。目前,市售的超高结构炭黑,卡博特公司有 Vulcan 5H,哥伦比亚公司有 CD 2005、CD 2038 和 CD 2045。

1.3 绿色轮胎用品种

自绿色轮胎问世以来,白炭黑/硅烷体系开始用于胎面,使轮胎兼有良好的胎面耐磨性、行驶安全性(主要是抗湿滑性)和低滚动阻力。显然,人们对轮胎的性能要求,已不仅仅是考虑滚动阻力和胎面耐磨两者之间的平衡,而抗湿滑性也要得到改善。但是,对用常规炭黑补强的胎面胶料而言,这3种性能是相互矛盾的。也就是说,改善其中一种性能,其他两种性能必定会受到伤害。因此,绿色轮胎的出现对炭黑工业提出了挑战。

在改善胶料滞后性能方面,白炭黑/硅烷填料体系为人们揭示出化学补强作用的本质。白炭黑经硅烷改性之后,硅醇基覆盖白炭黑表面,与聚合物大分子形成足够多的化学键,从而增强了胶料中填料—聚合物间的相互作用,削弱了填料—填料间网络的形成能力。

看来,增强填料—聚合物间的相互作用,削弱填料—填料间的网络形成能力,是降低胶料滞后性能、改善滚动阻力和抗湿滑性能的关键。炭黑对聚合物的补强主要是物理作用。炭黑表面吸附弹性体分子链段的高能点,主要是炭黑微晶的棱边,它取决于其表面微观形态。

1. 双相炭黑

它是卡博特公司开发的新品,又叫白炭黑—炭黑双相填料。该公司采用化学改性方法,在炭黑生产过程中添加有机硅化物,使炭黑微晶中镶嵌有硅原子。这些硅原子不仅干扰了炭黑微晶的生长,也增加了微晶缺陷,从而改变了粒子的表面化学性质。

目前,市售的双相炭黑有6个品种,它们是 Ecoblack 2000、Ecoblack 2002、Ecoblack 2006、Ecoblack 2124、Ecoblack 2125 和 Ecoblack 4210。这些品种中,硅含量在 3.5%~6.0%之间,白炭黑呈岛相分散在炭黑连续相中。该产品的特点是提高了橡胶与填料间的相互作用,降低了填料间的作用,从而使胶料在降低滚动阻力的同时,改善了胶料的牵引性能,具有更好的综合性能。

2. 反向炭黑

反向炭黑(inversion black)是德固赛公司开发的新品,也叫“纳米结构炭黑”。因为含这种炭黑的胶料,其温度与损失角正切($\tan \delta$)的关系曲线中, $\tan \delta$ 和 $\tan \delta_{90}$ 的性能与普通的 ASTM 炭黑的方向走势相反,故此而得名。该公司则偏重于物理改性,靠改变反应炉工艺条件和炉型设计,来改变微晶尺寸和微晶的堆积方式,提供更多的与弹性体相互作用的活性点。反向炭黑与其理化性能相近的普通炭黑相比,着色强度较低,聚集体尺寸分布较宽。另外,这种炭黑的微晶排列不规则,呈现出明显的乱层构造,具有较多的微晶棱边,它们是具有高表面能的活性点。因此,这种炭黑能够与聚合物产生较强的机械/物理化学作用。炭黑填充硫化胶在外力作用下,聚合物分子沿着炭黑表面产生滑移现象。这种滑移机理是导致胶料出现滞后作用的主要原因。然而,在反向炭黑填充的硫化胶中,这种滑移现象得到抑制,从而降低了胶料的滞后损失。目前,市售的反向炭黑有4个品种,它们是 Ecorax 1670、Ecorax 1720、Ecorax 1990 和 Ecorax 2210。

2 非轮胎用新品种

非轮胎用炭黑新品种,主要分为两类。一类是提高炭黑的纯净度,以满足特定性能的需求。另一类是为特定用途的工业橡胶制品而“量身定制”的专用品种。

2.1 超纯炭黑

这类炭黑的灰分和 325 目筛余物极低;灰分通常低于 0.10%,而 325 目筛余物低于 20 ppm。这类炭黑适用于橡胶压出、压延和模型制品,特别是汽车密封胶条。添加这类炭黑的制品,不仅外观得到改善,而且延长使用寿命,在橡胶加工过程中,更容易分散和更均匀硫化而降低废品率。目前,市售的超纯炭黑,卡博特公司把这类产品称为“A”型炭黑,如 Spheron 5000A、Spheron 6000A 和 Spheron 6400A。德固赛公司这类产品采用的商品名为 Purex,如 Purex HS 22、Purex HS 25、Purex HS 40、Purex HS 45 和 Purex LS 35。哥伦比亚化学公司的这类产品称为“U”型炭黑,如 N326U、N330U、N550U、N650U、N660U、N762U、N772U 和 N774U。

2.2 工业橡胶制品专用炭黑

这类炭黑适用于门窗密封条、雨刷、空调管、油封、传动带、密封圈等不同功能的汽车用橡胶制品。目前,市售的各种专用炭黑,有卡博特公司的 Sterling 1120、Spheron 4000、Spheron 5000、Spheron 6000、Spheron 6400 和 Spheron 6740 等;哥伦比亚化学公司的 CD 1001、CD 1001U、CD 1003 和 CD 1004 等。

3 色素用和导电用新品种

市场上出现的这类炭黑的新品种,趋向于专用性和功能化,似乎是为特定的用途而“量身定制”的。

3.1 色素炭黑新品种

卡博特的商品名为 Blackpearls 的色素炭黑系列,原来有 27 个品种,近几年又增加了名为 Blackpearls 3030~4840 的 10 个品种。这些新品种除了具有不同的黑度和色相之外,还具有不同的功能,分别适用于特别光滑的塑料薄膜、电缆的绝缘护套、接触食品的塑料制品以及细旦的化纤、电子器件制品的着色等用途。

最近,该公司上市一种商品名为 Elftex P 100 的高纯炭黑,用它制备高压塑料管,完全能满足世界各国的工业标准的各项要求。这种新炭黑是现有的 Elftex 254 和 Elftex TP 高纯品种的补充。它的理化特征是明显改善了粒径、吸湿性、微观分散性、分散稳定性和化学不纯物等 5 项性能之间

的平衡。

3.2 导电炭黑新品种

卡博特的商品名为 Vulcan XC 的导电炭黑,原来只有 2 个品种。近几年,该公司又向市场上投放了 4 个品种。例如,适用于高压电缆屏蔽料的 Vulcan XC 200 和 Vulcan XC 500,适用于抗静电塑料薄膜或制品的 Vulcan XC 305 和 Vulcan XC 605 等。另外,还有哥伦比亚化学公司的 Conductex 975U 是超纯的导电炭黑。

4 其他新品种

这里只对水性炭黑分散体和超高纯度的新型纳米级石墨—炭黑材料作介绍。

4.1 水性炭黑分散体

最近,日本东海炭公司商品名为“Aqua—Black 162”的水性炭黑新产品投放市场。这种产品是一种水性炭黑分散体,颜料固体含量 20%。其特点是炭黑粒子表面经过化学改性可自由分散在水中。这种分散体不含任何助剂,如表面活性剂或亲水聚合物等,可广泛用于各种水性体系,如水性涂料和水性油墨之中。

这种炭黑的典型特征为,表面官能团主要是羧基,官能团数量约 $800\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种水性炭黑分散体的粘度为 $5 \sim 9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, pH 值 $6 \sim 8$,表面张力 $70 \sim 72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,储存稳定性良好,在 70°C 下静置 4 个星期,其粘度和粒径没有变化。

4.2 新型超纯纳米级石墨—炭黑材料

最近,哥伦比亚化学公司和高级石墨(Superior Graphite)公司合作开发了一条生产线,生产商品名为“Pureblack”的新型炭材料。这种超高纯度的新型纳米级石墨—炭黑粒子,有效地综合了炭黑和石墨两种材料的功能优势和经济优势。

这条超高纯的新型纳米级炭粒子生产线,在经济上颇具吸引力,为用户解决了需要高纯度、高性能领域的应用问题。这类新产品目前已经投入商业化生产,可以根据用户的不同需求,定制各种粒径、不同形态和不同反应性的产品。目前,这类“Pureblack”材料有 11 个品种。它们可用于经美国食品和药物管理局核准的包装材料、能源系统、电线和电缆制品、摩擦材料、炭素制品和聚合物中。