

白炭黑结构及其与橡胶性能的关系

于欣伟 徐广惠 赵国鹏 周英彦 尚世南

(鞍山钢铁学院化学工程研究中心 114002)

摘要 对白炭黑的结构及其与橡胶性能的关系进行了研究。研究结果表明, 白炭黑的结构分为一次粒子、二次粒子和三次结构。三次结构随制备条件的不同而变化, 基本分为 5 种类型。白炭黑的三次结构是影响填充胶料物理性能的重要因素, 其中在 5 种类型中第 IV 类结构产品的拉伸强度最大(17~20 MPa)。当白炭黑的理化指标均相同或相近时, 可根据三次结构判别其产品性能的好坏。

关键词 白炭黑, 补强性, 橡胶, 结构

白炭黑是一种白色粉末状无定形水合二氧化硅, 世界年产量达 80 万 t 以上, 其中约 70% 用作橡胶补强材料, 特别适用于浅色、透明橡胶制品。白炭黑是目前最好的具有优异补强性能的白色、透明补强填充剂^[1, 2]。

目前, 关于白炭黑的研究多集中在生产工艺上^[3, 4], 对其微观结构的研究仍处于探索阶段。本课题对近百个不同质量的白炭黑进行了研究。

1 实验

1.1 基本配方

IR 60; SBR1507 40; 促进剂 M 0.7; 促进剂 DM 1.5; 碳酸锌 5.0; 促进剂 H 0.3; 活化剂 1.6; 硬脂酸 1.5; 二甘醇 1.6; 5[#] 机油 10; 硫黄 2.1; 白炭黑 45。

1.2 性能测试

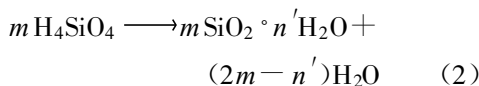
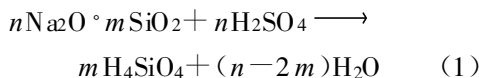
白炭黑的各项性能按 GB 10517—89 ~ GB 10530—89 进行测试。

2 结果与讨论

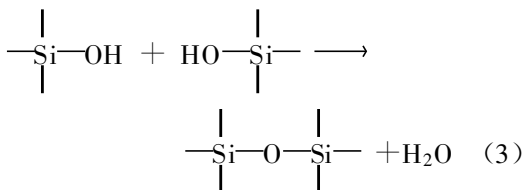
2.1 白炭黑的制备原理

白炭黑(化学式为 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的制

备多以水玻璃和浓硫酸为原料, 经下列反应制得。



首先经反应(1)生成可溶态的单分子或小分子硅酸, 当单硅酸相对质量分数超过其溶解度时, 发生羟基缩合脱水, 即反应(2)。反应(2)中生成的无定形水合二氧化硅由于含有较多的硅醇基($\text{Si}-\text{OH}$), 继续发生脱水缩合生成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 从而使较小的二氧化硅粒子相互联接成较大粒子, 随着粒子尺寸的增大, 其溶解度迅速下降, 分散相生成, 即发生了粒子的成核与长大。由于反应物相对质量分数、温度等工艺参数的不同, 水合二氧化硅的脱水缩合方式差别也很大, 导致其微观结构不同。因此, 对于白炭黑微观结构也有众多不同的认识, 较普遍的看法^[4, 5] 是白炭黑的微观结构有两个层次: 第一层由小硅酸分子通过脱水缩聚反应[见反应(3)] 联接形成具有无规则链枝网状结构的球形粒子, 这



作者简介 于欣伟, 女, 1961 年出生。副教授。1985 年毕业于东北大学化学专业, 获硕士学位。主要从事“以禾本科植物为原料生产优质白炭黑的新技术”的研究开发工作。已发表论文 10 余篇。

种粒子称作原始粒子或一次粒子;第二层为原始粒子间互相联接形成疏松的三维沉淀聚集集体,这种结构不稳定,很易被破坏,但破坏后可重新结合。

2.2 白炭黑结构

通过对大量在不同条件下制得的白炭黑样品以及市售白炭黑产品的研究发现,白炭黑的微观结构分为3个层次,即一次粒子、二

次粒子和三次结构。一次粒子即为通常意义上的原始粒子;二次粒子是由大量一次粒子靠硅-氧键联接起来的直径为 $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ 的透明球形或椭圆形粒子;二次粒子间有规律的再聚合,形成的疏松、网格状结构称为三次结构。

白炭黑的三次结构随制备条件的不同而变化,基本上可分为5种类型(见图1)。

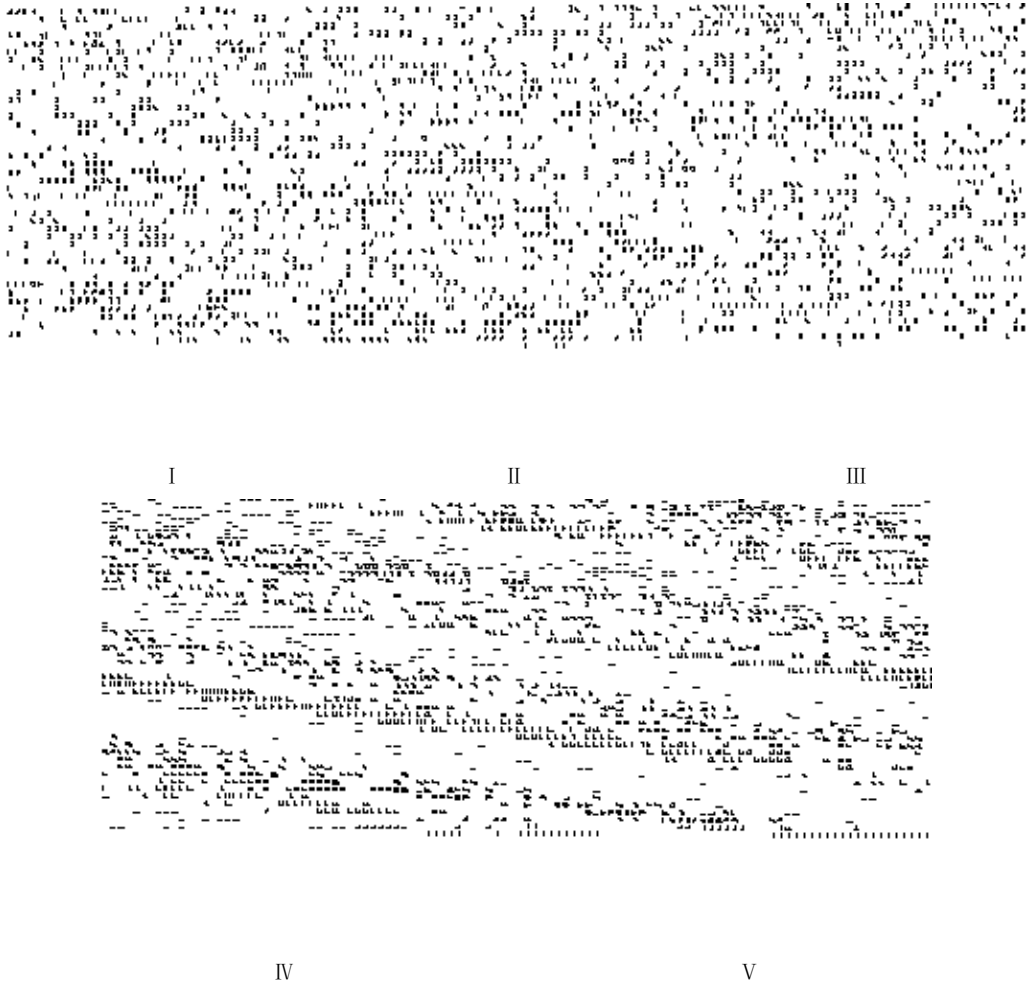


图1 白炭黑三次结构外貌(放大1 000倍)

白炭黑三次结构在显微镜下的观察结果如下:

I类 均匀透明的 $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ 的球形或椭圆形分离状态小颗粒。用力粉碎不能再被分散。称作二次粒子。

II类 由二次粒子组成的发暗的小团,用力粉碎即变成I类。

II类 略透明玻璃体,很易观察到二次粒子,用力粉碎即变成I类。

IV类 透明玻璃体,能观察到少量二次粒子,用力粉碎即变成I类。

V类 透明玻璃体, 观察不到二次粒子, 用力粉碎不易被分散。

分析以上显微镜观察结果, 可以认为, 白炭黑结构中存在二次粒子及三次结构。其三次结构是以二次粒子作为基本结构单元形成的, 由于白炭黑在制备过程中工艺参数的不同而导致其相互联接方式及紧密程度的不同, 从 I 类到 V 类, 三次结构由联接疏松的二

次粒子逐渐过渡到透明的玻璃体状态, 这反映了二次粒子结合强度逐渐增强。试验还发现, 二次粒子结构稳定、不易被破坏。三次结构随二次粒子间结合强度增强逐渐趋于稳定, 但总的说来, 这种结构易被破坏。

2.3 白炭黑三次结构与理化指标

5 类白炭黑样品的理化指标如表 1 所示。

表 1 5 类白炭黑样品的理化指标

项 目	I 类	II 类	III类	IV类	V 类
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	60~100	160~250	160~280	160~280	160~260
DBP 吸油值/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	1.5~2.0	2.0~2.9	2.5~3.0	2.5~3.0	1.2~1.6
二氧化硅质量分数(105℃, 2 h)	> 0.90	> 0.90	> 0.90	> 0.90	> 0.90
加热减量(105℃×2 h)/%	4.0~6.0	4.0~6.0	4.0~6.0	4.0~6.0	4.0~6.0
灼烧减量(900℃×2 h)/%	4.0~7.0	4.0~7.0	4.0~7.0	4.0~7.0	4.0~7.0
pH 值	6.5~7.0	6.5~7.0	6.5~7.0	6.5~7.0	6.5~7.0

从表 1 可以看出, 5 类白炭黑样品的二氧化硅的质量分数、加热减量、灼烧减量及 pH 值没有差别, I 类样品比表面积及 DBP 吸油值一般较低; II ~ V 类样品比表面积大致分布在 $160\sim260\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 除 V 类样品的 DBP 吸油值较低外, II ~ IV 类样品的 DBP 吸油值一般在 $2.5\sim3.0\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.4 白炭黑三次结构与橡胶性能的关系

2.4.1 三次结构对橡胶拉伸强度的影响

从白炭黑的显微镜观察结果与理化指标中可以看出, 在 5 类不同三次结构的白炭黑产品中, II ~ IV 类样品几乎所有的理化指标均相同或相近, 但它们的三次结构明显不同。5 类白炭黑填充的橡胶拉伸强度分别为: I 类 6~9 MPa; II 类 8~13 MPa; III类 14~17 MPa; IV类 17~20 MPa; V 类 6~11 MPa。可见, 白炭黑三次结构的不同对橡胶拉伸强度的影响很大, 在 5 种类型中第 IV 类结构产品的拉伸强度最大。

2.4.2 样品的比较与分析

选取每种类型白炭黑的代表样品, I ~ V 类分别记 1[#]~5[#], 测试其主要理化指标, 结果见表 2。

表 2 白炭黑不同种类样品的理化指标

性 能	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	DBP 吸油值/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	拉伸强度/ MPa
1 [#]	80	1.90	6.3
2 [#]	180	2.21	10.6
3 [#]	200	2.65	15.5
4 [#]	206	2.63	19.5
5 [#]	210	2.00	7.4
日本 VN ₃	167	2.63	20.0
通化 TM	200	2.80	16.1
苏州 TS ₃	267	3.00	17.5

从三次结构看, 通化 TM 属于 III 类, 苏州 TS₃ 介于 III~IV 类之间, 日本 VN₃ 属于典型的 IV 类。

由表 2 可以看出, 白炭黑的理化指标与其在橡胶中的性能之间的规律是: 比表面积、DBP 吸油值较大的白炭黑对橡胶的补强性也较好, 例如 I 和 V 类样品。但当比表面积、DBP 吸油值大到某一定值时, 并非数值越大补强性越好。虽然这些理化指标基本相同, 但对橡胶的补强性却相差很大, 这时只依据表观理化指标不能判别白炭黑的补强性能优劣。白炭黑三次结构上的差别能够较方便地判别其补强性能的好坏。这说明白炭黑的三

次结构对橡胶补强性能的影响与白炭黑在橡胶中的分散状态及补强机理有关。

3 结语

(1)白炭黑结构分为 3 个层次:一次粒子、二次粒子及三次结构。二次粒子是构成三次结构的基本结构单元。

(2)白炭黑的三次结构具有很强的规律性,在实验范围内,所有白炭黑样品均可包含在 5 种不同三次结构类别中。

(3)白炭黑的三次结构是影响其在橡胶中补强性能的重要指标,特别是当白炭黑的其它理化指标均相同或相近时,三次结构的

不同更能反映其使用性能的好坏。

参考文献

- 1 陈云斌. 探析沉淀法白炭黑理化指标控制对橡胶胶料性能的影响. 无机盐工业, 1993(5): 39
- 2 苏 威. 我国白炭黑工业发展途径探讨. 无机盐工业, 1984(6): 6
- 3 顾燕芳. 液相沉淀法合成超细 SiO_2 的工艺研究. 无机盐工业, 1993(6): 8
- 4 戴志成. 硅化合物的生产与应用. 成都: 成都科技大学出版社, 1994. 212
- 5 黄永炎. 沉淀法白炭黑的制法、特性和特种橡胶制品工业对其性能的要求. 特种橡胶制品, 1991(6): 23

收稿日期 1997-07-09

Silica Structure and Its Relationship to Vulcanizate Properties

Yu Xinwei, Xu Guanghui, Zhao Guopeng, Zhou Yingyan and Shang Shinan

(Chemical Engineering Research Centre of Anshan Institute of I & S Technology 114002)

Abstract A study on the relationship between silica structure and vulcanizate properties was made. The results showed that the silica structure could be divided into three levels, i. e. the primary particle, the secondary particle and the third structure; the third structure could be divided into 5 types depending on the preparation conditions; the physical properties of reinforced rubber vulcanizate were effected significantly by the third structure and the maximum tensile strength (17 ~ 20 MPa) was obtained by using the silica with the 4th type of the third structure; the quality of the silicas, which existed the similar physical-chemical indexes, could be evaluated based on their third structure.

Keywords silica, reinforcement, rubber, structure

我国橡胶工业发展良好

我国橡胶工业近年发展势头良好, 年增长率保持在 7% 左右, 其工业总产值已占整个化学工业的 20%。

1997 年前 3 个季度, 全行业主要橡胶产品有 5 种增产, 其中轮胎产量比上年同期增长近 10%, 输送带产量同比增长 7%, 特别是代表轮胎发展方向的子午线轮胎, 在持续高速发展的前提下, 1997 年仍将以 30% 以上的

增长速度发展。预计 1997 年产量可望突破 1 000 万条。作为汽车、石化等国民经济重要行业的配套产业, “九五”期间, 橡胶工业将花大力气搞好了子午线轮胎、高速摩托车轮胎、精细橡胶汽车配件、建筑橡塑制品及高强力输送带等一批技改项目, 从而实现橡胶工业的稳步发展, 发展速度将保持在 8% ~ 10% 的水平。

(摘自《中国汽车报》, 1997-10-21)