

新产品 新工艺

橡胶补强用沉淀法白炭黑新品种

Dale W. Schaefer, Doug J. Kohls, Ephraim Feinblum, Raissa Kosso, Andrey Vorobiev

摘要: 介绍一种新的沉淀法白炭黑 Dimosil。分析了 Dimosil 合成方法的独特之处, 并采用 X 射线法和光散射法对 Dimosil、市售 Zeosil 1165 以及 Ultrasil 7005 三种牌号白炭黑进行了性能测试和对比, 结果显示, Dimosil 与 Zeosil 1165 和 Ultrasil 7005 有相似的结构。橡胶配合试验结果表明, 填充 Dimosil 的硫化胶的耐磨性更好, 动态力学性能与其他两个牌号白炭黑硫化胶相当。

关键词: 沉淀法白炭黑; 合成; 聚集体; 模量; 动态力学性能

本文主要介绍一种沉淀法白炭黑新品种 Dimosil。这种白炭黑是以白陶土为原料, 采用一种低温、低压的合成方法制备的, 其形态和市售的高分散性白炭黑相近。采用 X 射线和光散射法对 Dimosil、市售 Zeosil 1165 (罗地亚公司产品, 下文以 A1 表示) 以及 Ultrasil 7005 (德国赛公司产品, 下文以 B1 表示) 三种牌号白炭黑进行了测试和对比。

人们对炭黑和白炭黑等聚集体类型的填料在弹性体中的补强作用已经进行了充分的研究, 包括对沉淀法白炭黑补强行为的探讨。研究结果都强调了填料网络和填料形态对补强作用的贡献。将填料结构和补强胶料的物理性能联系起来, 对于在合成时调节填料的结构, 优化产品性能, 使其在特殊领域得以应用是很有价值的。

1 沉淀法白炭黑的合成

Dimosil 白炭黑是 Dimona 白炭黑工业有限公司 (Dimona Silicas Industries Ltd.) 开发的。试验装置在以色列 Beer-Sheba Negev 的 Ben Gurion 大学。公司位于以色列 Dimona 附近的工厂正在建设, 2008 年公司白炭黑的生产能力目标是 4 万 t, 同时可联产沉淀法碳酸钙 3.5 万 t。未来计划达到年产白炭黑 20 万 t。Dimona 位于 Negev 沙漠以北的边缘地带, 那里有目前已知的唯一在地表沉积的白陶土矿, 而且储量大, 足以供应 200 年。这种矿物是生产新一代沉淀法白炭黑的关键原料。

图 1 为这种沉淀法白炭黑新生产工艺 (下文简称 Dimona 工艺) 的简化流程图, 该工艺可以显著地节能。

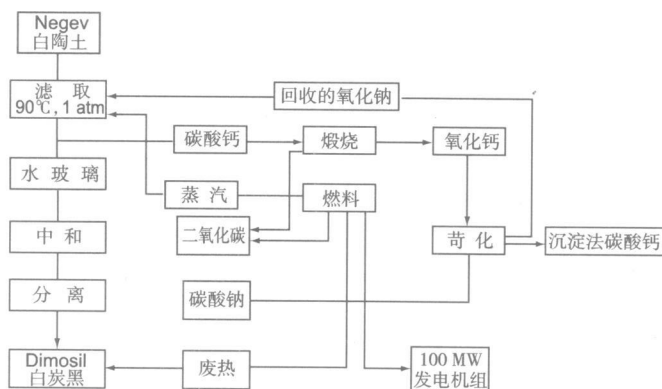


图 1 Dimona 公司沉淀法白炭黑生产工艺流程图

合成过程从白陶土矿的粉碎开始。白陶土矿富含无定形的二氧化硅和晶体的碳酸钙,二者非常重要。白陶土矿粉碎后加入高浓度的氢氧化钠溶液制备水玻璃,再滤去碳酸钙,见反应式(1)。



然后用二氧化碳中和水玻璃溶液生成二氧化硅的碱性溶液和碳酸钠,见反应式(2)。

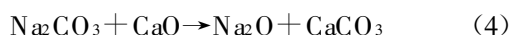


在反应式(2)的碳化过程中可调整白炭黑的形态和性质。用这个方法能生产出表面积为 $60 \sim 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 甚至更大,以及聚集体和附聚体形态在一定范围内的沉淀法白炭黑。反应生成的白炭黑沉淀物通过分离、洗涤、中和、过滤和干燥后即得到最终产品。

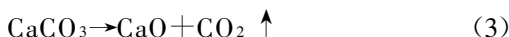
从滤取步骤可以看出 Dimona 工艺的优势。由于白陶土矿中有高含量的无定形二氧化硅,与常规的水玻璃生产方法需要溶解晶体水玻璃相比,Dimona 工艺可以在较温和的条件下生成水玻璃,滤出也可以在低于 100°C 和常压下进行,而常规的水玻璃生产需要在 1500°C 熔融状态下进行。

合成过程中化学品循环利用是 Dimona 工艺的特点之一。例如氢氧化钠是利用煅烧碳酸钙产生的生石灰(CaO)来苛化从碳化步骤产生的 Na_2CO_3 得到的,见反应式(2)。

苛化反应得到有价值的商品——沉淀法碳酸钙,见反应式(4)。



煅烧碳酸钙产生的 CO_2 也循环利用,参与中和物流,见反应式(3)。



Dimona 工艺的经济性还体现在一台 100 MW 燃气轮电站的综合利用。电站在工作的同时产生煅烧需要的热能。汽轮机排出的低压蒸汽被用于滤取步骤,而燃气轮机产生的废热则用于干燥白炭黑产品。最后,燃烧产生的二氧化碳和水也注入中和物流,从而获得几乎零排放的动力循环。过程产生的唯一废物——无机物和有机物的残渣将被送回矿区集中处理。

2 沉淀法白炭黑的形态

如图 2 透射电子显微镜照片所示,沉淀法白

炭黑具有从纳米到微米尺寸范围的复杂形态。产品的性质取决于对每个结构水平的形态控制。补强用白炭黑的粉末至少有 3 个结构水平,见图 3 中的插入图像。

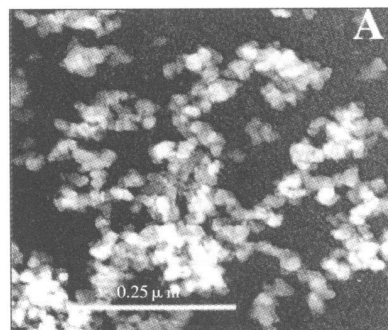


图 2 沉淀法白炭黑的透射电子显微镜照片
(显示出由原生粒子构成的聚集体)

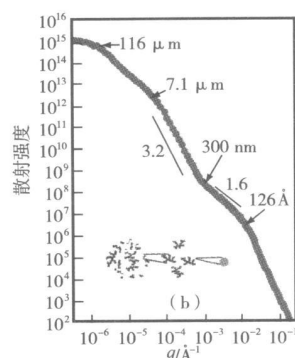


图 3 沉淀法白炭黑原生粒子、聚集体和附聚体的尺寸及其图像

Written, Rubenstein 和 Colby 等论述了一个聚集体形态和补强相关性的模型。为了理解 WRC 模型的含义,有必要介绍一种表征不规则物体,通常被称为团块的聚集体和附聚体的方法。对于这种团块分形几何学是很有用的,特别是采用散射方法可以很容易地测定其分形维数。

质量分形维 d_f 取决于原生粒子个数 N 和聚集体尺寸 R , 见方程式(5)。

$$N \sim \left[\frac{R}{a} \right]^{d_f} \quad (5)$$

式中的指数 d_f 不一定是整数,因此名为分形维或者分数维。但对欧几立得几何学的对象, d_f 则是整数,如直线($d_f = 1$)、平面($d_f = 2$)和球体($d_f = 3$)。对于聚集体这样的质量分形团块,粗略的看, d_f 和 DBP 吸收值测定的性质相关。小的质

量分形维意味着有开放的结构,能吸收大量的 DBP。

可变形能力是分形的聚集体的补强潜力,是由名为连接维的第二个分形维 c 决定的。它和跨越团块的最短路径长度 L 、团块的整体尺寸 R 相关,见方程式(6),式中 a 为原生粒子的尺寸。

$$L \sim \left[\frac{R}{a} \right]^c \quad (6)$$

高的链枝结构具有大的连接指数。直线的跨越路径意味着连接指数为 1。基于对聚集过程的模拟,沉淀法白炭黑的 $c \approx 1.1^{14}$ 。

在 WRC 补强模型中,补强作用取决于聚集体最长链枝的弯曲模量 G_A ,见方程式(7),式中 E 是拼凑成聚集体材料的体积模量。

$$G_A = E \left[\frac{a}{R} \right]^{3+c} \quad (7)$$

方程式(7)显示出聚集体的模量随 R 的增大而急剧下降。因此大尺寸的聚集体 ($R > 100 \text{ nm}$) 是非补强性的,因其弯曲模量低于橡胶基质的模量。

基于上述考虑,符合要求的沉淀法白炭黑形态尺寸应当是约 100 nm 的低分形维聚集体。更大的结构必须能在混炼过程中被破碎。因此,大尺寸的附聚体应当是柔软的或柔弱键连的、容易断裂为较小、较硬的聚集体。这种考虑促进了水玻璃碳化步骤设计的优化[见反应式(2)],使其可生成柔软的附聚体和较硬的聚集体。

3 白炭黑性能的特征

为了以系统的方式优化补强用沉淀法白炭黑的形态,必须对 60 个以上的聚集体尺寸进行量化。因此采用了小角度光散射方法进行测试。

在散射实验中,散射射线被测量为散射向量 q 的函数, q 被定义为:

$$q = 4\pi \sin(\theta/2) / \lambda \quad (8)$$

式中 λ 为入射线(光、X 射线、中子)的波长, θ 为散射角。本研究采用了超小角度 X 射线散射和小角度光散射两种散射技术。借助于这两种技术仪器,可使 q 的测定范围定为 $10^{-6} \text{ \AA}^{-1} < q < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$,其对应的尺寸是 $1 \text{ \AA} < q^{-1} < 100 \text{ \mu m}$ 。

在图 2 中,插入的图像显示出在不同 q 尺寸

区域的形态。原生粒子聚集成成为聚集体,然后形成硬的附聚体。图中没有显示出柔软的附聚体。

图 3 为散射强度和 q 的对数图,数据来自于超小角度 X 射线散射和小角度光散射两种方法。小角度光散射法测出的区域为 $q < 10^3 \text{ \AA}^{-1}$,超小角度 X 射线散射法测出的区域为 $q > 3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ 。需有 4 个结构水平才能适应这些数据。我们称之为原生粒子、聚集体、柔软的附聚体和坚硬的附聚体。这些数据是对新开发产品 Dimosil 288 的测试结果。

图 3 阐明了在散射中从这些聚集体观察到的两个基本特征:称曲膝状或称 Guinier 转折点分开的幂律区域(在对数图中的直线区域)。应用一致性的数据分析技术能够作出散射曲线,并能识别幂律指数 $-P$ 和与每个水平相联系的尺寸大小。为纪念小角度光散射法的先驱 Guinier,此尺寸命名为 Guinier 半径 R_g 。在多数情况下, R_g 是在某一个特定的粒子结构水平进行散射的物体的旋转半径。

在图 3 中可看到几个散射转折点:原生粒子在 $q \sim 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ 、聚集体在 $q \sim 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ 、两种附聚体分别在 $q \sim 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ 。图中包括了所有的尺寸范围。低 q 值的两个转折点区分了柔软的附聚体($q \sim 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$)和坚硬的附聚体($q \sim 5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$)。两者的区别是在超声波处理下,柔软的附聚体可能破裂,而坚硬的附聚体不破裂。

采用一致性分析中获得的拟合参数可能量化处于每个尺寸水平的白炭黑结构。每个尺寸水平都有一个特征长度 R_g 和幂律斜率 $-P$ 。另外,每个尺寸水平还有一个振幅因子或者前置因子 G , G 和进行散射的物体的质量成比例。以下将采用 G 来测定聚集程度。

在测定紧密的物体如原生粒子时,幂律指数或者在对数图中的斜率 $-P$ 与一个新的分形维——表面分形维 d_s 相关,即 $P = 6 - d_s$ 。对于光滑的表面,如观测原生粒子时, $d_s = 2$,对应于 $P = 4$ 。对于粗糙的表面, $2 < d_s < 3$,对应于 $3 < P < 4$ 。在 $q = 10^{-4}$ 处的斜率为 -3.2 ,表明坚硬的附聚体具有粗糙的表面(见图 3 插入的示意图)。这类物体均被归之为表面分形维物体。

当 $1 < P < 3$, 散射起因于质量分形维 d_f 的物体 $d_f = P$ 。由在此大尺寸柔软的附聚体范围内的 P , 我们断定它们是由更紧密、坚硬的附聚体拼凑而成的质量分形团块。按照同样的分析, 聚集体是由原生粒子构成的团块, 见图 3 的插图。

在图 3 测试中, 采用了一台 Bonse-Hart 照相机以超小角度 X 射线散射法对白炭黑粉末进行测定, 覆盖了 $0.000\ 2 \sim 0.400\ 0\ \text{\AA}^{-1}$ 的范围(光线 ID-33, 高级光子源)。这些数据是从样品的透射和从磁带和空气的背景散射得到的。

小角度光散射法是采用一台 Saturn Digisizer 5200(Micromeritics)对白炭黑粉末的水悬浮液进行测定的。为了保持 5% 的激光昏暗度, 事先称量约 $0.05 \sim 0.06\ \text{g}$ 样品。这些干燥的粉末被分散在约 $800\ \text{mL}$ 的水中, Digisizer 采用循环模式运转, 流量为 $6\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在未进行超声波处理前, 对每个样品测量 3 次, 样品在每两次测量之间要进行再循环, 然后将样品置于相当于 $72\ \text{W}$ 的能量、100% 功率的超声波下处理 $10\ \text{s}$ 。对每个样品重复超声波处理 8 次, 使处理的总时间在 $0 \sim 80\ \text{s}$ 之间。在超声波处理后的样品测量过程中, 样品的悬浮液将自动稀释以保持 5% 的激光昏暗度。通常昏暗度会随着粒子的破碎而增大, 如果初始浓度太高将导致可能发生多重散射。本文中列出的都是未经超声波处理样品的数据。如经超声波处理, 尺寸大、柔软的附聚体将破碎。

3 橡胶配合试验

3.1 试验配方

填充白炭黑的胎面胶配方: BunA VSL 5025-1 HM 75, BunA cb 25 25, 促进剂 3.7, 白炭黑 80, 硫黄 2.1, 硬脂酸 2.5, Si75 6.3, 油 3.5, 活性氧化锌 2.5。

3.2 混炼工艺

一段混炼: 加入橡胶 ($0 \sim 20\ \text{s}$) $\longrightarrow$ 加入 2/3 白炭黑, 2/3 芳烃油, 硬脂酸, 氧化锌, 2/3 TESPD ($50 \sim 70\ \text{s}$) $\longrightarrow$ 将转速提高到 $80\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ($210 \sim 220\ \text{s}$) $\longrightarrow$ $160\ ^\circ\text{C}$ 出料 ($260 \sim 300\ \text{s}$)。

二段混炼(温度 $60\ ^\circ\text{C}$, 转速 $60\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$): 加入一段混炼胶 ($0 \sim 30\ \text{s}$) $\longrightarrow$ 打开、关闭上压砣 ($120 \sim 140\ \text{s}$) $\longrightarrow$ $155\ ^\circ\text{C}$ 出料 ($200 \sim 240\ \text{s}$)。

三段混炼(温度 $50\ ^\circ\text{C}$, 转速 $40\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$): 加入二段混炼胶 ($0 \sim 30\ \text{s}$) $\longrightarrow$ 加入硫黄和促进剂等 ($50 \sim 70\ \text{s}$) $\longrightarrow$ $100 \sim 111\ ^\circ\text{C}$ 出料 ($160 \sim 180\ \text{s}$)。

(译者注: 原文中没有交代剩余的白炭黑、芳烃油和 TESPD 何时加入。)

3.3 白炭黑形态对比

采用超小角度 X 射线散射和小角度光散射两种方法对 3 个牌号白炭黑样品 Dimosil, A1 和 B1 进行了测定和对比。其 BET 表面积和 DBP 吸收值列于表 1。图 4 为 3 个样品的散射曲线。

表 1 3 种白炭黑的 BET 表面积和 DBP 吸收值

项 目	Dimosil 288	A1	B1
BET 表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	148	178	164
DBP 吸收值/ $[\text{mL} \cdot (100\ \text{g})^{-1}]$	210	238	232

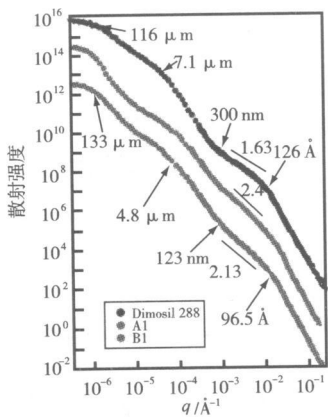


图 4 Dimosil 288, A1 和 B1 的超小角度 X 射线散射和小角度光散射的测试结果

在图 4 中, 每个样品显示出 4 个 R_g 的粒子结构水平, 也指出了对应于第二水平聚集体质量分形维 d_f 的幂律指数值。市售的 A1 和 B1 样品显示出和 Dimosil 样品几乎同样的形态。这些数据都以对数图来表达, 以便于辨认幂律区域和 Guinier 转折点。

这些样品的 4 个结构水平分别和上文讨论过的原生粒子、聚集体和两种附聚体相关。A1 和 B1 样品在每个水平都显示出相似的尺寸和维数。Dimosil 具有较大的原生粒子尺寸, 其 R_g 为 $12\ 64\ \text{nm}$, 而 A1 的为 $9.65\ \text{nm}$ 、B1 的为 $8.52\ \text{nm}$ 。前两个结构水平的一致性拟合参数列于表 2。

表 2 白炭黑样品前两个结构水平的一致性拟合参数

项 目	Dimosil	A1	B1
水平 1			
R_g/nm	12.64	9.65	8.52
P	4	4	4
G	2 659	1 028	592
水平 2			
R_g/nm	295.3	125.0	123.0
P	1.63	2.13	2.37
G	1.97×10^6	5.87×10^5	5.41×10^5

原生粒子和聚集体的 Guinier 前置因子 G 可用以计算聚集度 z , 见方程式(9)。

$$z = \frac{G_2}{G_1} \quad (9)$$

式中 G_2 为原生粒子的前置因子, G_1 为聚集体的前置因子。聚集度为形成聚集体的原生粒子

个数。聚集度不仅仅是从 R_g 获得的简单的尺寸测量, 它给出了更多的聚集体形态信息。Dimosil 样品的聚集度为 742, 介于 A1 和 B1 之间。

表 2 也显示了第二结构水平聚集体的质量分数 d_f 。Dimosil 的 d_f 为 1.63, 小于 A1 的 2.13 和 B1 的 2.37。较低的 d_f 值说明有更开放的结构, 但也可能是由于白炭黑聚集体在干燥过程中产生的渗透性较低。

3.4 硫化胶性能

3 个牌号白炭黑样品都按照胎面胶配方和混炼工艺制备试验用胶料。采用动态力学性能分析和拉伸试验测试硫化胶的性能。

图 5 为应力-应变、动态应变扫描和动态力学温度扫描的测试结果。

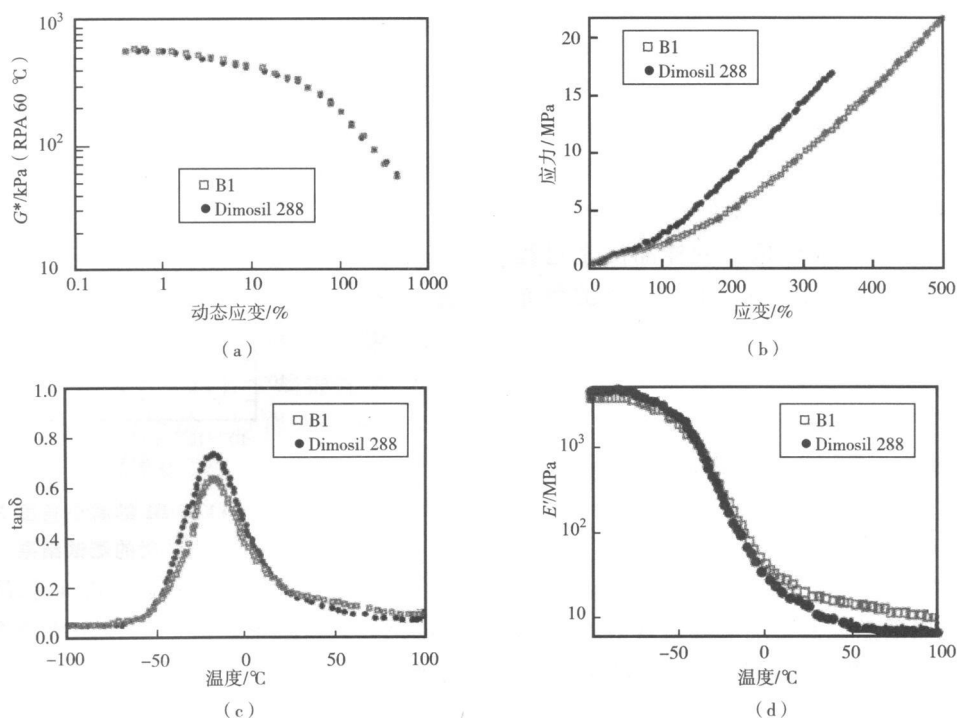


图 5 应力-应变、动态应变扫描和动态力学温度扫描的测试结果

动态力学性能测试结果表明, 采用 Dimosil 和 B1 补强的胶料的性能仅有微小的差别。图 5 (a)显示在未硫化胶料中, Dimosil 和 B1 胶料的模量几乎相同。Dimosil 胶料应变 0.5%和 400%的 G^* 分别为 592.7 和 60 kPa, 而 B1 胶料应变 0.5%和 400%的 G^* 分别为 613 和 57.6 kPa。两种胶料模量的变化均为 90%。

对于未硫化胶料, 此变化是在假定橡胶网络

对补强没有贡献时, 填料的补强性能表现。两个变化的相似性表明两个白炭黑样品分散于橡胶中时与橡胶的相互作用相似。

图 5 (b) 为硫化胶的应力-应变扫描测试结果, Dimosil 硫化胶在低应变时有较高的模量和非常低的伸长率。表 3 列出了 23 °C 时测得的定伸应力、撕裂强度、回弹值和磨耗值。

与 B1 硫化胶相比, Dimosil 硫化胶的撕裂强

表 3 硫化胶物理性能

项 目	Dimosil	B1
回弹值(23 ℃)/ %	35.7	34.0
磨耗(质量损失)/ mg	106	121
撕裂强度/(N · m ⁻¹)	8.6	11.0
100%定伸应力/M Pa	2.7	1.9
300%定伸应力/M Pa	14.4	9.9

度和拉伸伸长率较低,但模量较高,耐磨性较好。试验表明,较高的模量和耐磨性可能和白炭黑与弹性体基质的相互作用较大有关,虽然现在还没有正式的理论可以将这些性能和填料结构相关联。

图 5(c)和 5(d)为两种胶料的动态力学温度曲线。Dimosil 胶料在 -20 ℃时有较高的滞后,而在 60 ℃时有稍低的滞后;储存模量在低温时较高,在高温时较低;Dimosil 和 B1 模量的交叉点

约在 30 ℃处。

4 结论

Dimona 炭黑公司沉淀法白炭黑生产新技术能够以白陶土为原料制造出具有优良补强性能的白炭黑。数据显示,Dimosil 白炭黑和市售的白炭黑产品 Zeosil 1165 以及 Ultrasil 7005 有相似的结构,橡胶配合试验结果表明填充 Dimosil 白炭黑的硫化胶耐磨性更好,动态力学性能与其他两个牌号白炭黑硫化胶相当。

参考文献:略
(中橡集团炭黑工业研究设计院李炳炎编译自 Rubber & Plastics News, April 30, 2007)

苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物
对线型三嵌段共聚物性能的影响

巴陵石化有限责任公司研究人员在苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯线型三嵌段共聚物(SIS)中加入一定量苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物(SI),考察不同相对分子质量、嵌段比及含量的 SI 对 SIS 的性能、流变性能及制成热熔压敏胶性能的影响。结果表明,SIS 中掺入 10%~30%(质量分数)的 SI,对 SIS 的性能影响不明显,对硬度、流变性能有一定影响。掺有 SI 的 SIS 制成的热熔压敏胶比单纯使用 SIS 制成的热熔压敏胶粘合性能有所改善。

崔小明

固铂将试用俄罗斯蒲公英生产橡胶

面对原材料价格持续上涨和供应减少的形势,固铂轮胎橡胶公司最近参与了“天然橡胶替代品优势计划(PENRA)”,研究从国内寻求天然橡胶(NR)新资源的可能性。主要的替代品是俄罗斯蒲公英(橡胶草),拉丁文名为“Taraxacum kok-saghyz”(TKS),其根须具有加工成为 NR 的潜力,其产品可用作轮胎包括胎侧、胎体和胎面部位的聚合物。俄罗斯蒲公英的外观与普通的蒲公英相似,但其根须系统更为复杂。初步的试验

表明,TKS 的橡胶产品分子结构与目前主要的 NR 来源——三叶胶树(巴西橡胶树)NR 接近。详尽的试验研究将在未来的三四年进行,随后,PENRA 项目组将小规模地用 TKS 的橡胶产品制造轮胎。PENRA 项目组称,TKS 的橡胶产品具有替代 30%NR 市场的潜力。目前,美国每年要花费约 30 亿美元从亚洲进口 NR。安 琪

罗地亚和道康宁合作开发
白炭黑/硅烷产品

法国罗地亚公司和美国道康宁公司已达成一项协议,共同开发新型白炭黑/硅烷产品并使其商品化生产。这项协议旨在开发新型的白炭黑/硅烷体系,为轮胎行业提供沉淀法白炭黑和硅烷,以降低轮胎的滚动阻力,提高汽车的燃油效率和行驶安全性;降低汽车的燃料消耗和减少二氧化碳的排放。硅烷作为轮胎胶料的一种组分,可提高白炭黑和聚合物之间的相互作用。通过这项合作,道康宁和罗地亚公司可发挥各自所长,为客户创建突破性的解决方案。

郭 轶

▲大陆轮胎北美公司宣布将提高其载重汽车轮胎售价,上涨幅度为 6%,实施时间为 2009 年 2 月 1 日,主要原因是制造成本提高及外汇汇率变化。

罗永浩