

橡胶用沉淀法白炭黑的现状与发展趋势

周 军, 陈新民

(江苏圣奥化学科技有限公司, 上海 201204)

摘要: 介绍橡胶用沉淀法白炭黑的现状和发展趋势。沉淀法白炭黑聚集结构的控制方式有添加表面活性剂、用合适的酸作沉淀剂、二次法沉淀和减少白炭黑表面羟基等。沉淀法白炭黑分散性的测试方法有光学显微镜法和粒径分布测定法。轮胎用白炭黑主要为易分散性白炭黑和高分散性白炭黑。白炭黑产业未来的发展方向是淘汰落后产能, 开发补强性和分散性更好的新品种, 尤其是能显著降低轮胎滚动阻力的高分散性沉淀法白炭黑。

关键词: 沉淀法白炭黑; 分散性; 聚集结构

白炭黑由微米级或纳米级的二氧化硅球状粒子组成, 比表面积大 ($50\sim 300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 粒子表面存在大量羟基, 能够吸附水分子。白炭黑粒径小, 颗粒间作用力强, 容易形成附聚物。按生产工艺, 白炭黑可分为气相法白炭黑和沉淀法白炭黑。气相法白炭黑主要用作硅橡胶的补强剂、涂料用增稠剂、触变剂等; 沉淀法白炭黑主要用于轮胎、鞋及其它浅色橡胶制品, 与气相法白炭黑相比, 其生产工艺简单, 用途广, 用量大。本文主要介绍橡胶用沉淀法白炭黑的现状和发展趋势。

1 沉淀法白炭黑的结构

结晶二氧化硅是三维晶体结构体, 沉淀法白炭黑是无规则二元线性结构体。因此沉淀法白炭黑制备的关键在于将结晶态二氧化硅或硅酸盐转变成无定形态二氧化硅。通用的做法是以硫酸、盐酸或二氧化碳和硅酸钠 (Na_2SiO_3) 为基本原料, 辅以超重力技术、溶胶-凝胶法、化学晶体法、二次结晶法或反相胶束微乳液法等特殊方法生产白炭黑。硅酸钠溶液在酸性条件下水解生成硅酸, 硅酸不溶于水, 沉淀析出, 再过滤、洗涤、干燥, 得到白炭黑。反应得到的白炭黑粒子不是单个的球形粒子, 而是以相面接触形成链枝结构的链状粒子, 这种链枝结构称作白炭黑的二次结构, 正是二次结构结构

度的不同导致白炭黑性能差异。

白炭黑作为一种微纳米级的刚性粒子, 添加到橡胶中可以提高橡胶的强度, 但是由于其表面有大量极性基团羟基存在, 使得白炭黑与非极性橡胶的相容性远不如表面具有六元碳环的炭黑, 因此白炭黑在橡胶中的分散性是决定其在橡胶中补强性能的关键因素。

沉淀法生产工艺成本低, 产量大, 适用于白炭黑工业化生产, 但是沉淀法白炭黑的粒径较大, 比表面积较小, 分散性不如气相法白炭黑, 应用受到限制。为提高沉淀法白炭黑的分散性, 科研工作者做了大量探索工作。

2 沉淀法白炭黑聚集结构的控制

2.1 添加表面活性剂

表面活性剂的分子结构具有两亲性: 一端为亲水基团, 另一端为疏水基团。由于其独特的分子结构, 表面活性剂具有润湿或抗粘、乳化或破乳、起泡或消泡及增溶、分散、洗涤、防腐、抗静电等作用。在反应过程中添加表面活性剂可以降低白炭黑的粒径, 提高白炭黑的分散性。

冯玉宗等^[1]以油页岩为原料, 通过溶解沉淀的方法制备白炭黑, 研究了氯化铵、正丁醇和聚乙二醇 (PEG) 3种分散剂对白炭黑粒径和分散性的影

响,结果表明PEG的分散效果最好。专利^[2]介绍通过表面活性剂和助分散剂控制硅酸根的水解速率和聚合速率来制备纳米级白炭黑,可分别选用PEG和乙醇、PEG和丙酮、十二烷基苯磺酸钠和丙酮、十二烷基苯磺酸钠和乙醇作为分散剂和助分散剂。

2.2 选择合适的酸作为沉淀剂

在反应过程中添加酸作为沉淀剂,对白炭黑的聚集结构有很大的影响。据文献^[3-7]报道,乙酸乙酯、二氧化碳、碳酸氢铵、二氧化硫、盐酸和硫酸等均可用作纳米二氧化硅的沉淀剂。其中,乙酸乙酯具有缓慢释放氢离子的特点,适用于制备纳米级白炭黑;二氧化碳作为沉淀剂有利于环保,副产物碳酸钠可以循环使用,用于制备硅酸钠,缺点是二氧化碳运输不便,需要配套的生产装置;碳酸氢铵在反应过程中会分解为氨和二氧化碳,其后氨和二氧化碳可通过吸收装置反应生成碳酸氢铵,循环使用;二氧化硫工艺只适合有二氧化硫废气资源的企业;盐酸和硫酸的酸性强,也便于运输,是常用的沉淀剂,但是盐酸对设备腐蚀严重,因此目前应用广泛的还是硫酸。

2.3 二次沉淀法

与传统白炭黑相比,高分散性白炭黑具有如下特点^[8]:(1)结构松散,BET吸附比表面积与CTAB吸附比表面积较高,分散性提高的同时使体系粘度降低;(2)有更多的孔隙和大容积孔,便于高分子链段进入孔隙中;(3)粒子表面更粗糙,有利于增强白炭黑表面和聚合物的相互作用。为制备高分散性白炭黑,开发出分步沉淀工艺^[9-12]。具体工艺为:先在底液中加入一定量的硅酸钠、表面活性剂和酸,生成白炭黑的初级粒子,再同时分别加入剩余的酸和硅酸钠溶液,经过陈化、过滤、干燥、粉碎,制备出具有特殊结构的高分散性白炭黑。

专利^[13]通过调整底液中硅酸钠和后加硅酸钠的比例,制备不同比表面积($50\sim 250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的白炭黑。

2.4 减少白炭黑表面的羟基

除了控制白炭黑的聚集结构,还可以通过化学反应的方法来减少白炭黑表面的羟基,使其由亲水

变成疏水,达到提高白炭黑分散性的目的。目前常用的方法可以分为反应后改性和反应中改性。

(1) 反应后改性(两步法)

反应后改性就是在白炭黑粒子过滤或干燥后添加能与Si—OH反应的物质,以减少白炭黑表面的羟基。工艺如下:先将制备的白炭黑分散在溶剂中,再加入改性剂,反应完成后通过过滤、洗涤、干燥和粉碎制备疏水高分散性白炭黑。现有的几种反应后改性工艺^[14-19]如表1所示。

表1 白炭黑反应后改性工艺

工艺	溶剂	改性剂
工艺1	水、乙醇	偶联剂KH-550, KH-560, KH-570等
工艺2	异丙醇	二甲基聚环硅氧烷的混合环体(DMC)
工艺3	甲苯、乙醇	偶联剂KH-570
工艺4		乙醇超临界改性
工艺5	无水二甲苯	甲苯异氰酸酯

(2) 反应中改性(一步法)

反应中改性是在过滤前直接在反应过程中添加能与Si—OH反应的物质。反应中改性可以简化操作,降低成本。据文献报道^[20-21],在反应过程中加入高分子蜡乳液、乙醇和六甲基二硅烷(HMDZ)可以提高白炭黑的分散性。专利^[22]介绍一种可以在反应过程中加入改性剂的方法,在第1步反应完成后,在初级粒子的悬浮液中加入表面活性剂(PEG、十二烷基苯磺酸钠和季铵盐)和改性剂(偶联剂KH-570、偶联剂硼酸酯和偶联剂KH-171),然后再同时加入酸和硅酸钠,制备疏水纳米白炭黑。该专利中指出改性反应体系中pH值易受温度和二氧化硅沉积的影响,因此用pH值来控制反应不是很准确,改为用反应液中氧化钠的含量来控制反应。

2.5 反应后处理

除了反应过程对白炭黑的分散性有很大影响外,反应后处理的过滤和干燥过程对白炭黑的聚集方式也有很大的影响。与烘箱直接干燥产品相比,喷雾干燥产品的BET吸附比表面积、CTAB吸附比表面积、BET吸附比表面积/CTAB吸附比表面积值和DBP吸收值较大。如果经过乙醇洗涤后再用喷

雾干燥,产品的性能更好。沉淀工艺和干燥工艺对白炭黑分散性的影响如表2所示(EDS为易分散性白炭黑,HDS为高分散性白炭黑),干燥时间宜短不宜长。

表2 沉淀工艺和干燥工艺对白炭黑分散性的影响

沉淀工艺 pH值	干燥时间	白炭黑 分散性	产品
大	长	较差	传统白炭黑
小	长	中等	EDS
大	短	良好	EDS和HDS
适当	短	优良	HDS

对比片状、微粒状和粉状3种微观形态产品,微粒状白炭黑的分散性最好。专利^[23]公开了一种通过压力式干燥和流化床干燥生产微粒状环保易分散性白炭黑的方法。

3 白炭黑分散性的测定

白炭黑在橡胶中分散均匀,胶料才能有良好的物理性能、抗湿滑性能和耐磨性能。目前检测白炭黑分散性的方法有光学显微镜法和粒径分布测定法2种。

3.1 光学显微镜法

白炭黑分散性的测定方法中最简单的是光学显微镜法。实验步骤是将硫化胶切成外观平滑的薄片,把这些薄片放在光学显微镜下拍照,将得到的具有不同灰度的照片与标准照片进行比对,直接得出分散度。传统白炭黑的分散度只有73%,高分散性白炭黑的分散度可以达到97%。该方法虽然简单,但是需要混炼、硫化、切片制样,过程冗长,而且白炭黑样品用量较大,不适用于高性能白炭黑的早期研究开发。

3.2 粒径分布测定法

粒径分布测定法是一种超声波控制的模拟实验方法。实验步骤是先用超声波处理白炭黑的悬浮液,用超声波处理模拟橡胶混炼过程中的能量输入,然后采用激光衍射法测定超声波处理后悬浮液中白炭黑附聚体的粒径分布。一般来说,白炭黑粒径分布图上在10 μm 处会出现1个主峰,这

是较大的初始白炭黑附聚体(峰高为 H_0);经超声波处理后,部分初始附聚体被破坏,粒径分布图上在0.5 μm 处会出现1个小峰,这是解聚后附聚体(峰高为 H_d)。峰高比值($W_k=H_0/H_d$)与分散因数之间有良好的相关性,可以用来表征白炭黑的分散性。 W_k 越大,意味着超声波能破坏的初始附聚体越少,说明白炭黑的分散性越差,反之亦然。该方法操作容易,测试快速、灵敏,白炭黑样品用量小,测试周期短,适用于高分散性白炭黑的早期研究开发。

4 沉淀法白炭黑的发展趋势

过去,白炭黑主要用于子午线轮胎带束层,以增强钢丝帘线与橡胶的粘合性能;部分轮胎企业将白炭黑用于载重子午线轮胎胎面胶,以提高胎面胶的抗刺扎和抗崩花掉块性能,但其用量较小,一般为10~15份。近20年来,北美和欧洲对环保和节能要求日益严格,白炭黑在轮胎胶料中的用量不断增大。1992年米其林率先制造出全白炭黑胎面胶的绿色轮胎,其滚动阻力较一般轮胎下降30%,节油和减排效果显著,同时能保持较好的抗湿滑性,但是由于白炭黑分散性不好,轮胎的耐磨性能较差。为了适应绿色轮胎的快速发展,国外白炭黑生产商开发出第2代沉淀法易分散性白炭黑和第3代沉淀法高分散性白炭黑。目前市场上轮胎用主要沉淀法白炭黑产品如表3所示。

表3 市场上轮胎用主要沉淀法白炭黑产品

白炭黑产品	牌号	供应商
HDS	Zeosil 1165MP	罗地亚公司
HDS	Ultrasil 7000	赢创集团
HDS	Hisill 2000	PPG公司
EDS	Ultrasil VN3	赢创集团
EDS	Hisill 190G	PPG公司

国产白炭黑品质相对较差,因此国内高用量、高附加值的轮胎用白炭黑市场基本被赢创集团、罗地亚公司和PPG公司产品占据。

欧盟轮胎标签法规定,从2012年11月1日起,

所有在欧洲销售的轿车和卡车的新轮胎都必须粘贴能效标签。轮胎标签法对轮胎的滚动阻力（燃油效率）、湿抓着性能和噪声进行了等级划分，最佳为A级，最差为G级，并且对其最低性能进行了要求，低于G级的轮胎不得在欧盟市场销售。继欧盟之后，美日等国不论是出于履行节能减排义务还是保护本国轮胎工业的目的，也纷纷酝酿或制定自己的轮胎标签法。轮胎标签法实施后，作为轮胎生产和出口大国，我国轮胎出口受到严重影响，而欧美轮胎企业由于技术力量强，受到的影响则较小。为了应对严峻的市场形势，我国轮胎生产企业必须以高质量产品来参与竞争，这对轮胎生产企业及上游供应商提出了更高的要求。

由于白炭黑胶料的滚动阻力低、湿抓着性能好，轮胎标签法的实施对白炭黑产业来说是个很好的机遇，必将促进白炭黑在轮胎中的应用，从而促进白炭黑产业的发展。因此我国白炭黑产业未来的发展方向是淘汰落后产能，开发补强性和分散性更好的新品种，尤其是能显著降低轮胎滚动阻力的高分散性沉淀法白炭黑，力争在高技术含量和高附加值的轮胎用白炭黑市场占有一席之地。

参考文献：

- [1] 冯宗玉, 李勇, 杨合, 等. 油页岩制备白炭黑与分散剂应用的研究[J]. 矿冶, 2008, 17(2): 43-47.
- [2] 陈君华, 郭雨, 周扬, 等. 硫酸沉淀法制备纳米级白炭黑[P]. 中国: CN 102092721, 2011-06-15.
- [3] 赵秦生, 李中军, 刘长让. 溶胶-凝胶法制备多孔SiO₂超细粉体[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(2): 29-32.
- [4] 杨大锦, 李怀仁, 和晓才. 用二氧化碳分解制备沉淀法白炭黑的工艺[P]. 中国: CN 102040225, 2011-05-04.
- [5] 孙响响, 查正炯, 尹应武. 一种联产超细微白炭黑和碳酸钙的新工艺[P]. 中国: CN 101898776, 2010-12-01.
- [6] 廖险峰. 一种以氨化沉淀法制备高分散性白炭黑的方法[P]. 中国: CN 102092723, 2011-06-15.
- [7] 曹维兴. 一种采用硫酸钠制备白炭黑及亚硫酸钠的环保生产工艺[P]. 中国: CN 101811701, 2010-08-25.
- [8] 李炳炎. 白炭黑在轮胎制造工艺中的应用[J]. 炭黑工业, 2007, (2): 26-31.
- [9] 赵杰, 钱海燕. 高分散性白炭黑的生产工艺和性能[J]. 化工新型材料, 2010, 38(2): 98-100.
- [10] 陈学玺, 杜蕾. 具有二次微粒结构白炭黑的制备及表征[J]. 橡胶工业, 2009, 56(12): 735-738.
- [11] 陈学玺, 杜蕾, 崔金香. 具有二次微粒结构的高分散型白炭黑的制备及工艺研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(7): 126-128.
- [12] 陈云斌, 强林萍, 韩东梅, 等. 白炭黑的制备方法[P]. 中国: CN 101830474, 2010-09-15.
- [13] 杜崇恩, 白英杰. 比表面积可控制的沉淀法白炭黑制备方法[P]. 中国: CN 101618876, 2010-01-06.
- [14] 陈正行, 李煜林, 李晓瑄, 等. 一种高分散的橡胶配合剂用的改性纳米白炭黑的制备方法[P]. 中国: CN 101974256, 2011-02-16.
- [15] 陈正行, 李煜林, 李晓瑄, 等. 一种高分散的橡胶配合剂用的纳米白炭黑的改性方法[P]. 中国: CN 101948638, 2011-01-19.
- [16] 韩晓洁, 张东岳. 白炭黑高官能化改性及其填充SBR性能的研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(2): 76-81.
- [17] 疏水沉淀二氧化硅制备[J]. 无机化工信息, 2006, (4): 11-15.
- [18] 付景坤, 屈一新, 郭锴, 等. 乙醇超临界技术制备疏水性白炭黑粉体[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2008, 35(5): 13-17.
- [19] 马建军, 冯辉霞, 李晓明, 等. 一种改性白炭黑的制备方法[P]. 中国: CN 101817529, 2010-09-01.
- [20] 钱海燕, 孔庆刚, 李素英. 高分子蜡乳液对白炭黑的改性与表征[J]. 无机盐工业, 2009, (5): 31-32.
- [21] 朱永康, 孙淑香. 功能化纳米白炭黑的合成——微观结构对硅橡胶物理性能的影响[J]. 橡塑资源利用, 2010, (2): 13-18.
- [22] 徐伟, 陈建. 一种改性白炭黑的生产方法[P]. 中国: CN 101979443, 2011-02-23.
- [23] 陈南飞. 一种白色微珠状白炭黑的生产工艺[P]. 中国: CN 101786633, 2010-07-28.

Status and Development Trends of Precipitated Silica for Rubber

Zhou Jun, Chen Xinmin

(Jiangsu Sinorgchem Technology Co., Ltd., Shanghai 201204, China)

Abstract: The present status and development trends of precipitated silica for rubber are presented. Currently, the aggregation structure of precipitated silica is controlled by adding surfactant, using suitable acid as the precipitating agent, using secondary precipitation method and reducing the number of surface hydroxyl groups. The test methods on the structure of precipitated silica are optical microscopy and particle size distribution measurement method. The silica for tire compounds is mainly the easily dispersed silica and highly dispersed silica. The future direction of the silica industry is to develop the new silica with better reinforcement and dispersion, especially the highly dispersed precipitated silica which can significantly reduce tire rolling resistance.

Keywords: precipitated silica; dispersion; aggregation structure



信息·资讯

米其林资助废轮胎回收计划

法国米其林集团进一步向轮胎回收领域投资, 资助TREC计划中2个废轮胎回收项目。TREC计划8年间的预算为6900万美元, 其中2100万美元由法国环境和能源管理署(AEEM)提供。

由米其林主导的TREC废轮胎回收项目旨在开发废轮胎化学回收法和机械回收法。采用名为TREC乙醇法的化学回收法可以生产轮胎原材料的化学中间体, 而采用机械回收法可以生产能用于新轮胎的胶粉。TREC乙醇法将助力米其林2013年启动的BioButterfly生物基丁二烯项目, 与该项目从生物质(如糖、木材、农作物等)提取乙醇的工作互补。米其林与Proteus公司(法国特种化学品制造商PCAS集团的子公司)、法国替代能源及原子能委员会(CEA)

在研发过程的所有阶段(从科学概念阶段到试验阶段)保持合作, 共同进行乙醇法攻关, 期望利用废轮胎气化产生的发酵合成气来获得乙醇。

在机械回收法项目中, 米其林与法国SDTech公司和Proteus公司联手, 合作开发微粉生产技术, 同时采用生物技术进行胶粉微粉化和选择性脱硫。SDTech公司专门从事粉体的微粉化以及分析和处理。

米其林表示, 公司的创新战略是始终最大限度地利用原材料, TREC计划是经济和生态均衡发展完美例子的, 凭借CEA、Proteus公司和SDTech公司各自的专长, 开发新技术, 从废轮胎中获得优质原材料, 应用于米其林轮胎生产中, 将有效地推进轮胎生产绿色化。

朱永康