

内部资料

橡胶参考资料

活性 SiO_2 (白炭黑)的制造、性能、应用和物化性能测试

专辑 1

1978

前 言

本资料系根据中国技术进口公司派往英国的采煤综合机械化工作面成套设备监造小组提供的参观考察报告（密封件部份）和带回的有关技术资料及产品说明书译编而成。

本资料共分两部分，第一部份是参观报告，由张隐西同志写成；第二部份是英国四个密封件公司——道蒂密封件公司，詹姆斯·沃克公司，赫尔·赫尔公司和乔治·安格斯公司的密封件资料与产品说明书，其中还包括由国内取得的几个新产品的专利说明书。参加这一部分资料译校的为我所情报室及有关专题人员。

本资料基本上反映了当前英国橡胶密封件的生产技术水平。根据“洋为中用”的精神，我们编印出来供橡胶密封件设计、研制、生产和使用部门的工作人员参考。

由于水平所限，加上第二部份资料基本上是全译，缺点错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

一九七五年七月

目 录

序 言.....	(1)
第一章 制造.....	(2)
1.1. 燃烧法白炭黑.....	(2)
1.2. 沉淀法白炭黑.....	(3)
1.3. 气凝胶白炭黑.....	(3)
1.4. 疏水白炭黑.....	(4)
1.5. 目前国外白炭黑的典型品种和厂家.....	(5)
第二章 物理化学性质.....	(6)
2.1. 白炭黑表面化学性质.....	(6)
2.2. 白炭黑的结构.....	(9)
2.3. 白炭黑的热行为.....	(13)
2.4. 白炭黑的表面化学吸附性质.....	(16)
2.5. 燃烧法白炭黑的组成及物化性质.....	(19)
2.6. 国外白炭黑物化性能一览表.....	(21)
2.7. 国产白炭黑的性能.....	(26)
第三章 白炭黑的应用.....	(28)
3.1. 通论.....	(28)
3.2. 在橡胶工业中的应用.....	(31)
3.2.1. 配方原则.....	(31)
3.2.2. 工艺原则.....	(34)
3.2.3. 在丁苯橡胶和丁腈橡胶中的应用.....	(36)
3.2.4. 在氯丁橡胶中的应用.....	(37)
3.2.5. 在丁基橡胶中的应用.....	(37)
3.2.6. 在聚丁二烯、聚异戊二烯、乙丙橡胶中的应用.....	(37)
3.2.7. 在乙烯基吡啶—丁二烯橡胶中的应用.....	(37)
3.2.8. 在硅橡胶中的应用.....	(38)
3.2.9. 白炭黑在橡胶工业中应用的发展.....	(40)
3.2.10. 白炭黑发展的一个新的应用领域—粘着和纤维补强.....	(47)
3.3. 在涂料工业中的应用.....	(50)
3.4. 在塑料工业中的应用.....	(52)
3.5. 在胶粘剂和密封层中的应用.....	(54)
3.6. 在印刷油墨中的应用.....	(54)

3.7.在粉末产品中的应用.....	(55)
3.8.在晒图纸张中的应用.....	(58)
3.9.在绝热材料中的应用.....	(59)
3.10.在水分散液中的应用.....	(59)
3.11.在药物中的应用.....	(60)
3.12.在牙膏中的应用.....	(61)
3.13.其他应用.....	(61)
3.14.目前国外燃烧法白炭黑的种类及其应用领域.....	(61)
第四章 白炭黑物化性能的测定方法.....	(62)
4.1.粒径大小和分布测定.....	(62)
4.2.比表面积测定.....	(66)
4.3.表面羟基的测定.....	(69)
4.4.二次结构的测定.....	(71)
附录: 燃烧法白炭黑在各种领域中应用的参考配方.....	(72)

活性 SiO_2 (白炭黑) 的制造、性能、应用 和物化性能测试

序 言

众所周知：橡胶轮胎工业是靠白色补强填料发展起来的，到第一次世界大战时，氧化锌是轮胎工业的主要补强填料。20世纪20年代第一批炭黑的试制成功，大大改善了橡胶性能，从而真正开创了橡胶补强时代。直到现在炭黑仍然是天然橡胶及大多数合成橡胶的主要补强填料。但是，炭黑的发展并未使白色补强填料的发展停顿下来，相反，它一直在朝寻求细粒子的方向努力。早期的工作是直接减小氧化锌粒子的尺寸，在30年代后期就生产出了小于0.1微米的超细碳酸钙，终于在40年代生产出了在粒子大小方面完全可以和炭黑比拟的硅酸钙和碳酸钙。粒子大小与最细的炭黑相同的沉淀法白炭黑出现在50年代，继而制得了更小粒径的燃烧法白炭黑。白炭黑的出现赋予了橡胶胶料以极好的抗张强度、抗撕裂强度、好的耐曲挠性和刚性。利用一些新的工艺和配合技术、比如热混炼化学促进工艺，与炭黑的并用，人为调节白炭黑的表面活性，偶联剂的应用，适宜的配方等，就可以获得性能优越的天然橡胶和各种合成橡胶制品，并可使清一色黑色橡胶制品向制造透明的或各种着色的高质量制品的愿望得以实现。白炭黑的出现对于具有耐高、低温、好的电绝缘性能、生理惰性等优点性的硅橡胶更开辟了广阔的发展前景，硅橡胶从其初期极低劣的物理机械强度，发展到现在成为广泛应用的工业制品，是与白炭黑的应用和发展分不开的。

此外，白炭黑还具有一系列优越的性能，例如：对于各种液体有增稠和触变效应，它具有高的纯度，高吸附能力，好的生理惰性，故除了作为橡胶补强填料应用外，还作为增稠剂，触变剂，抗沉积剂等被广泛地应用于塑料、油漆涂料、粘合剂、密封层、纸张、印刷油墨、药物、牙膏、各种水分散液等国民经济的许多领域。

国外西德、美、英、日、苏等国白炭黑的发展很快，应用极为广泛，并对其性能和应用等开展了很多研究工作。我国在解放前完全是空白，解放以后，在党的总路线精神鼓舞下，我国工人阶级自力更生、艰苦奋斗，在短短的几年中就从无到有建立了白炭黑工业、初步满足了国民经济发展的需要，一些品种目前已达到国外的先进水平。但是从目前情况看和国外水平还有一定的差距，这主要表现在：

- 1、品种少。
- 2、应用还不广泛，没有专门机构开展基础和应用研究工作。
- 3、还缺乏科学的质量控制、测试手段，产生质量波动。
- 4、价格高。

我们相信，在毛主席革命路线指引下，在以华主席为首的党中央的英明领导下，西方资

产阶级能够做到的，我们东方无产阶级也能够做到，而且会做得更好，只要我们承认差距，面对现实，不说空话，埋头苦干，就一定能够在这一领域更快地赶上和超过国外水平、为实现四个现代化做出贡献。

鉴于我们不少同志对白炭黑的品种、性能、应用、测试等方面还缺乏必要的系统的知识，本着“洋为中用”的目的，我们综合国外这方面的一些研究报导和国内的一些研究工作编写了这本材料，相信这将有助于从事白炭黑生产和应用的同志获得这一领域较为系统完善的知识，有助于在这方面尽快赶超国外先进水平。本文在应用部份主要突出在橡胶工业中的应用研究情况，对于其他领域中的应用只作了简单介绍，并将这些领域中应用的参考配方以附录形式列在文后，以便在相应领域工作的同志们参考。

限于编写者的水平和知识，错误不足之处在所难免，愿读者指正。

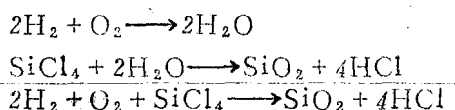
第一章 制 造

白炭黑随其生产工艺的不同，在物化性质方面有很大差别，应用领域也不相同。现将目前几类产品的制造方法简要介绍如下：

1.1. 燃烧法白炭黑的制造

第一批燃烧法白炭黑（Aerosil）是在1940年由西德的Degussa化学公司生产的，为一种高活性的白色粉状物质，是目前在国民经济许多部门被广泛应用的品种。于1953年在美国Dow Corning公司生产，1958年美国Cabot公司应用Degussa公司专利建厂生产，名为Cab-o-Sil，1965年苏联Kaluseh公司用该工艺生产，日本于1968，比利时于1970年也用Degussa专利进行生产。随着制造工艺的不断发展，燃烧法白炭黑发展了很多品种。

燃烧法白炭黑是用 SiCl_4 气体在氢-氧气流中于高温下水解制得的，反应式为：



工艺流程是将 SiCl_4 蒸汽、氢气和空气的均匀混合物通入到一个燃烧室中，于高温（约2000°F）下水解，在燃烧室中反应后，将含有空气溶胶状的 SiO_2 的燃烧气通过一凝结室，使 SiO_2 在其中湍流，停留一定时间后即形成絮凝状的 SiO_2 ，最后通过旋风分离器，分离开大的凝聚粒子，然后用湿热空气进行处理，使残留的HCl量降至0.025%以下。图1表示了这一工艺的简化流程：

用这种方法生产的产品，其粒子大小，比表面积、表面性质、结构性等重要性质直接与三种气体的比例，燃烧温度， SiO_2 核在燃烧室中停留的时间等因素有关。

这种产品粒子很细（直径约为7~40 μm ），假比重很小，约为12—15克/升，飞扬性极大，占有很大体积，给运输和使用都带来许多不便，为此国外发展了如下两种等级：

第一种是被称为“通用型”的，是将其压缩到假比重约为40—60克/升的产品。

第二种是被称为“压实型”的，是将其压缩到假比重为100—120克/升的产品。通用型的可以10公斤装袋，压实型的可以20公斤装袋贮运。

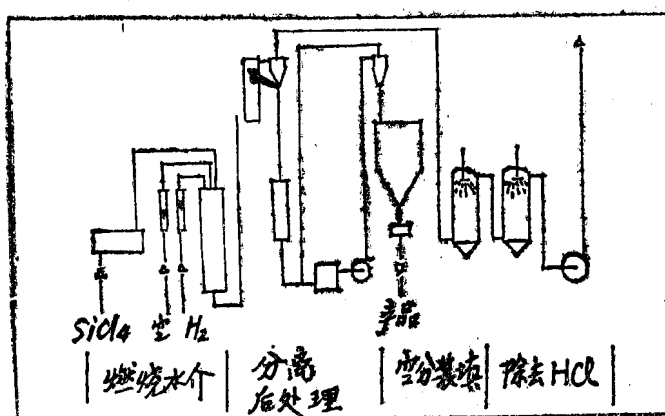
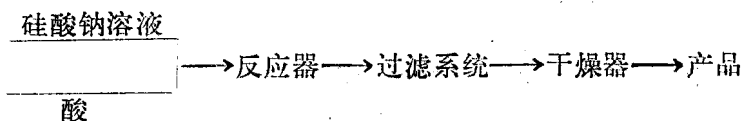


图1 燃烧法白炭黑生产的简化流程

1.2. 沉淀法白炭黑

沉淀法白炭黑是由可溶性硅酸盐进行酸化处理，使之转为不溶的 SiO_2 沉淀下来，制得的水合白炭黑。其基本流程为：



实践表明：沉淀条件如酸度，温度等对产品的性能影响很大，硅酸钠的质量也会严重地影响产品质量、质量不好的硅酸钠溶液中往往含有复杂的硅酸聚合体，在酸化过程中这些聚合体就要迅速扩大，而形成硅酸凝块，一些机械杂质如 Fe^{+3} ， Al^{+3} ， Ca^{+2} 等电介质的存在会促进凝块的形成。其次，硅酸钠溶液的浓度会严重地影响产品的分散性和结构。提高酸化的温度会促进硅酸的凝聚，加速硅酸的脱水缩合，从而促进粒子的形成，有利于白炭黑质量的提高。但是温度过高也会由于很快沉淀而形成粗大粒子，降低了白炭黑的质量。因而选用质量好的硅酸钠原料、控制酸度、温度等条件对于生产高质量沉淀法白炭黑是十分重要的。

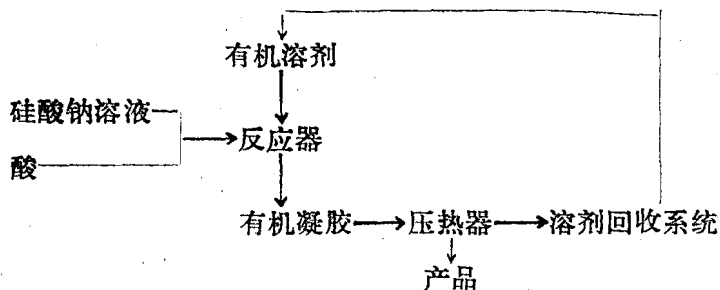
1.3. 气凝胶白炭黑

在沉淀法白炭黑的干燥脱水过程中，由于水的表面张力，使微孔壁受到极大的压缩力，其关系为：

$$P = 2\sigma/\gamma$$

式中 σ 为水的表面张力（达因/ cm^2 ）， γ 为孔半径（cm）

孔被压缩的同时使孔壁加厚，随着孔壁骨架强度的增加，达到足以抵抗压缩力的程度时即停止孔的收缩。为了减小这种影响，故在烘干之前先以表面张力小的溶剂（如醇类）来置换 SiO_2 凝胶中的水，形成有机凝胶，然后进行烘干。其基本流程如下：



X-衍射表明：气凝胶白炭黑与沉淀法白炭黑的二次结构是一样的，但在聚集结构上有所不同，气凝胶白炭黑聚集程度比较疏松，而且吸附能力也较高，这说明它比沉淀法白炭黑有较多的孔隙。

1.4. 疏水白炭黑

上述三种白炭黑是亲水的，将这些亲水白炭黑用适宜的化学物质进行处理，就可以得到表面疏水的白炭黑。其基本原理是由于亲水白炭黑表面含有大量的羟基基团，若用一含有活性官能团（一般用氯硅烷或其低聚体，和醇等）在适宜的条件下，即可与白炭黑表面之羟基发生脱水缩合反应，使非极性的基团取代羟基而形成疏水的表面。

表面处理方法主要有液相处理和气相处理两种。液相处理是将白炭黑和表面处理剂在一合适的溶剂体系中作用，气相处理是直接将表面处理剂气化并使之通过白炭黑样品。液相处理方法条件易于控制，质量稳定，处理效果好，但工艺复杂，且需溶剂回收，产品过滤干燥等程序。气相处理工艺简单，但质量不易控制，处理效果差。

用作表面处理剂的物质原则上可与白炭黑表面羟基能发生作用的物质都可以，但一般是用下述几类物质：

- 1) 醇类，一般用丁醇处理，处理产品谓之“脂化白炭黑”。
- 2) 氯硅烷类物质，如三甲基一氯硅烷，二甲基二氯硅烷。其反应如图2所示：

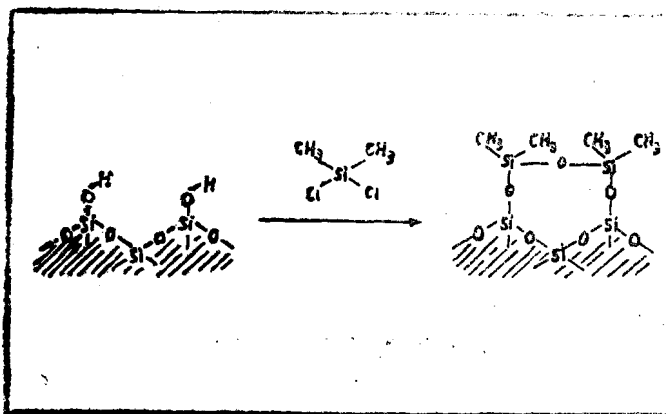


图2 白炭黑的表面化学处理

上述两种处理的最大缺陷是当将处理白炭黑加入到耐温橡胶如硅橡胶中时，胶料的高温老化性能就要大为劣化，中岛功等认为这是因为这些处理剂本身会在白炭黑表面形成一层“树脂状皮膜”，在高温下会发生皮膜的热裂化。

认为醇类物质处理的产品不耐高温，是由于处理上去的基团是C-C键的丁基，它不耐热，在高温下裂解为自由基可参与胶料的交联，从而使之发硬变脆。

我们认为用氯硅烷处理的产品不耐老化的原因，是由于反应产物生成HCl，它被牢固地吸附在白炭黑表面或孔隙中，不易完全除去，在高温下这些残留的HCl会对胶料继续交联起催化作用所致。所以上述两种物质不是理想的表面处理剂。

3) 烷氧基硅烷，如三甲基甲氧基等通式为 $R_nSi(OR)_{4-n}$ 的物质，它的好处是氯硅烷的-Cl换成-OR基，而避免了产物中生成HCl。-OR遇水极易水解为羟基而和白炭黑表面羟基缩合取代。

4) 中岛功曾建议用六甲二硅醚(M_2)，八甲环四硅氧烷(D_4)等低分子缩聚硅烷来处理，因这些物质本身无活性基团，为使反应就需先行开环，断链，为此需在处理时加入一定的催化剂如酸、活性白土等可获得良好效果。

5) 用硅氨烷处理，如六甲二硅氨烷，八甲基环四硅氨烷等。这种物质不稳定，遇水即行分解，与白炭黑反应很快，不用溶剂在室温下就能充分反应，处理工艺非常简单、产品疏水性极好，老化性能也很好。唯制造硅氨烷较繁，收率也不高。反应如图3所示：

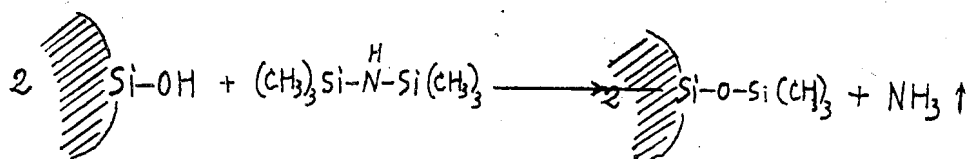


图3 硅氨烷处理

1.5. 目前国外白炭黑的典型品种和制造厂家

产品名称	生产厂家
沉淀法白炭黑类:	
Durosil, Durosil F.	西德
Hisil 233, X303	美国, Columbia化学公司
Hoesch KS160, KS300,	西德
Mikro-sil A, B.	日本
Mikosil	西德
Nisil F.G.	日本Nissa化学工厂
Silcafillc	西德
SiFlox	西德
Sillitin	西德
Silmos	日本
Sil-Stone	美国Stoner橡胶公司

Ultrasil VN-3
Vulkasil C, S

西德
西德

燃烧法白炭黑类:

Aerosil
Cab-o-Sil
D-C细粒子 SiO_2
Fransil 251
Franteg

西德Degussa公司
美国Cabot公司
美国道康宁公司
法国Fransol公司
法国Fransol公司

气溶胶白炭黑类:

Santocel C

美国Monsanto化学公司

疏水白炭黑类:

Aerosil R972

西德Degussa公司

第二章 物理化学性质

2.1. 白炭黑的表面化学性质

红外光谱的研究对阐明白炭黑表面化学基团的组成和结构提出了有力的依据, 图4是白炭黑的红外光谱图。

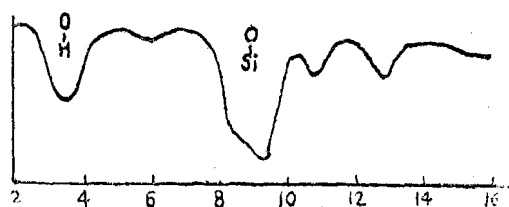
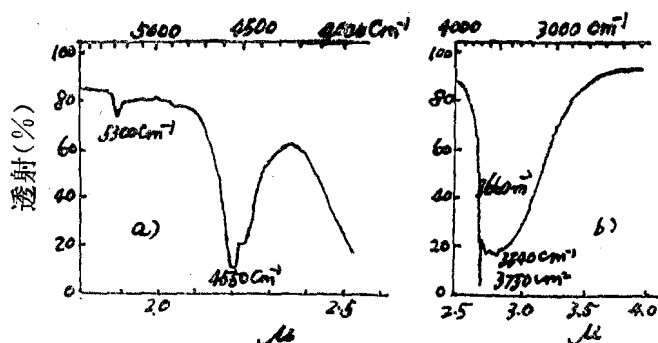


图4 白炭黑的红外光谱

由图可见在白炭黑表面只有一OH基团存在。

不少工作对白炭黑作了精细的红外光谱研究, 结果之一如图5所示:



a) 在 CCl_4 中
b) 压片

图5 白炭黑的红外光谱

很多研究工作表明活性 SiO_2 表面的羟基具有几种不同的类型，其作用也不一样，是比较复杂的。不同作者的结果也有差异。但总的看来可能有如下的三种类型的羟基存在：

- 1、隔离羟基。
- 2、相邻羟基（在相邻的硅原子上）。
- 3、双羟基（在同一个硅原子上有两个羟基）。

隔离羟基主要存在于脱水的表面，它不易升温脱除，燃烧法 SiO_2 要比沉淀法 SiO_2 的含量少。

相邻羟基对极性物质的吸附是十分重要的，它是比隔离羟基更有效的吸附点。

总合不同文献结果将活性 SiO_2 表面的羟基种类列于图6中。并将与图6中不同类型羟基有关的红外吸收研究结果列于表1中。

在 3750cm^{-1} 处的强吸收带是在脱水 SiO_2 上的主要的吸收带，一般认为是隔离羟基的吸收带。在 3660cm^{-1} 处是相邻羟基。其他各种类型的吸收带已在表1中表明。这种对红外谱图的解释仍是设想。

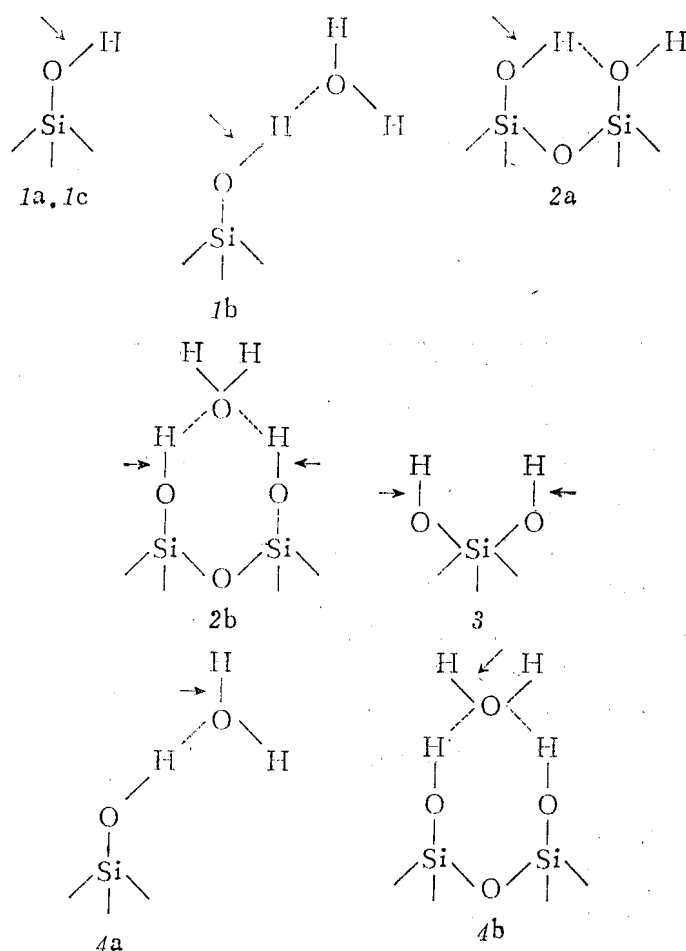


图6 活性 SiO_2 表面上的羟基种类

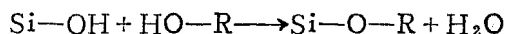
表1. 活性SiO₂上的羟基种类及其相应的红外光谱

羟基类型	结构 (见图)	红外带cm ⁻¹
表面隔离羟基		
不生成氢键	1a	3750
生成氢键	1b	3740
		3550
相邻羟基		
自成氢键	2a	3660
		3550
与水形成氢键	2b	3607
		3540
内部的相邻羟基	1c	3650
双羟基	3	3500
		1604
吸附水		
与单一硅醇基形成氢键	4a	3456
		1640
与相邻硅醇基形成氢键	4b	3480
		3400
		3370

据测定计算, 燃烧法白炭黑表面硅醇基的密度是 3 ~ 5 个 Si-OH/100 Å²。沉淀法白炭黑表面硅醇基的密度大约是 5 个 SiOH/100 Å²。

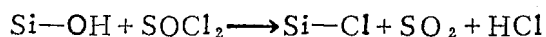
白炭黑的表面化学反应能力直接与表面硅醇基的存在有关, 事实上硅醇基与有机醇的羟基相似, 可以发生很多化学反应。

如它可与一个含有羟基的化合物发生脱水缩合反应:

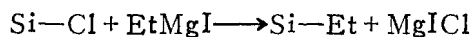
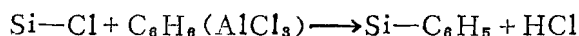


这是可用硅烷或醇类物质对白炭黑表面进行化学处理的基础。

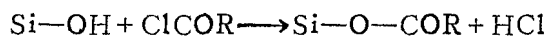
它可以和亚硫酸氯发生反应形成硅氯键:



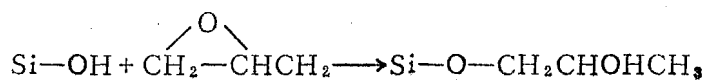
这种硅氯键可参与Friedel-Crafts反应或发生格氏反应而取代上有机基团:



它可和碳酸氯反应:



它可和环氧化合物发生酯化反应:



它可直接与格氏试剂或四氢锂铝试剂等发生活泼氢反应，可用以测定白炭黑表面的羟基浓度。

综合上面红外光谱的研究结果，可将白炭黑的表面化学结构用图 7 的形式来表示：

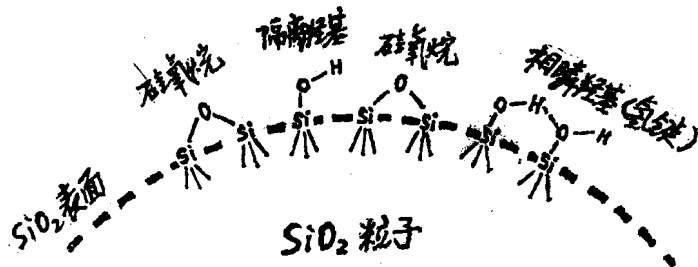


图7 白炭黑的表面化学模型

图 7 表明在白炭黑表面结合着羟基，在此结合羟基中又分为两种类型，一种是相邻的羟基，这种羟基相邻较近，故以氢键形式彼此结合。

第二种类型是被硅氧硅键隔离开的孤立的羟基，这种羟基本身没有发生氢键，故氢原子的正电性较强，很容和负电性原子如氧、氮等发生氢键吸附。

白炭黑由于其生产方法不同，其酸碱性是不同的，燃烧法白炭黑呈酸性，沉淀法白炭黑呈碱性。最纯的无HCl的燃烧法白炭黑的PH为 6 如图 8 所示：

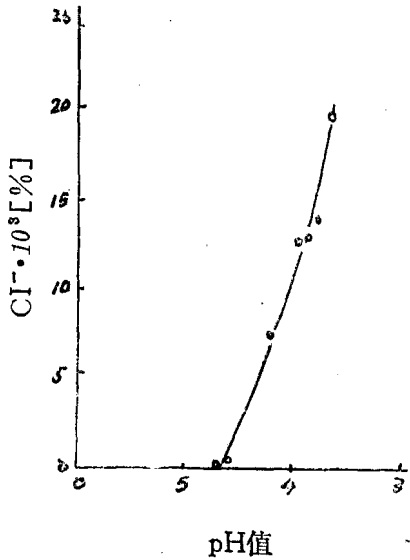


图8 白炭黑的pH值与Cl⁻含量的关系

这是由于白炭黑表面的羟基在水中的离解产生了H⁺所致，如图 9 所示。P H低于4.6的部分是由于高温水解留存下来的HCl引起的。

2.2. 白炭黑的结构

硅酸一般有三种结晶结构：方英石、磷石英和石英型。

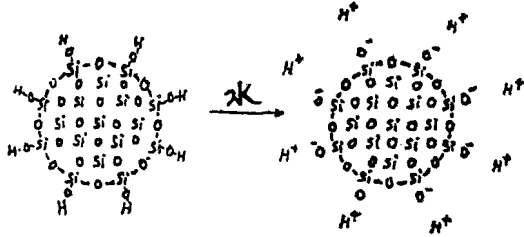
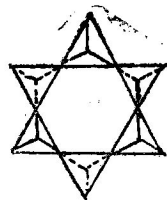
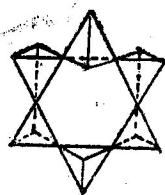


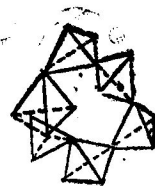
图9 白炭黑在水中的离解



方石英



磷石英



石英

图10 硅酸的三种结晶结构

但是，用X-衍射图证明：与硅酸具有相同组成的白炭黑是不属于任何一种结晶型的无定型结构，从其衍射图上看不出明确的衍射线。图11表示了粉末衍射图结果。图12表示了三种硅酸样品和白炭黑的衍射图。

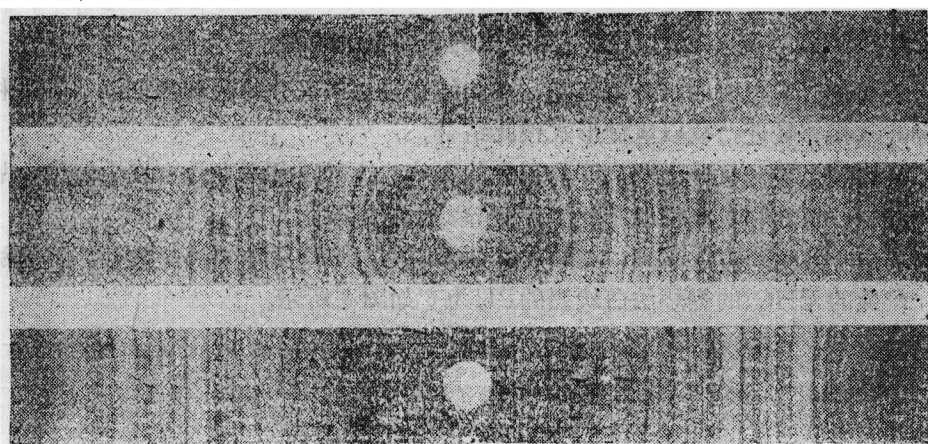


图11 粉末图

(上) 无定型白炭黑，(中) α -晶型，(下) 石英。

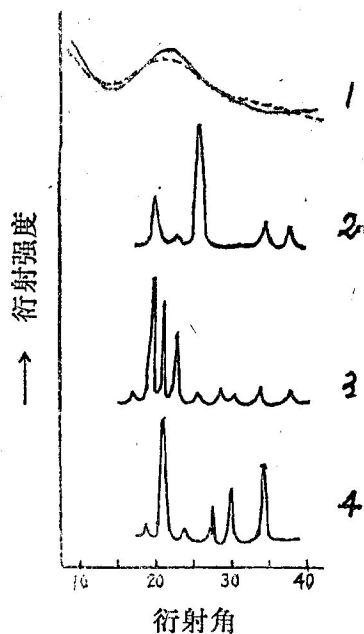


图12 白炭黑(1)、方石英(2)、磷石英(3)、石英(4)的X-射线衍射图

平田好显等把白炭黑的结构模型化，认为在燃烧法白炭黑主要是无规则的三元体型结构，其内部呈紧密填满的状态；在沉淀法白炭黑中主要是呈无规则的二元线型结构，二元结构会产生毛细管现象。这种结构模型可用图13的形式来表示：

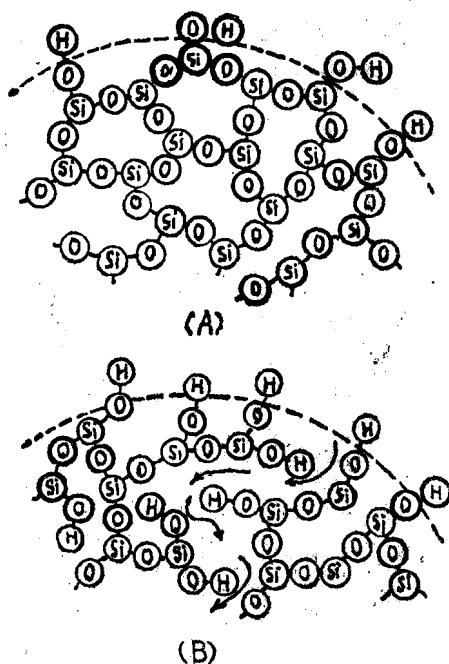


图13 白炭黑内部的结构模型
(A)为燃烧法白炭黑；(B)为沉淀法白炭黑。

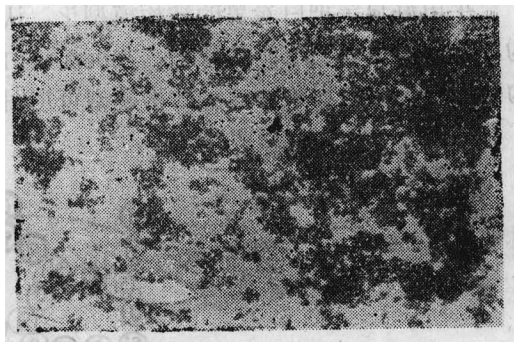
电子显微镜研究可以清晰地说明白炭黑的宏观构造。图14是几种典型的白炭黑照片。由图可见，白炭黑的宏观结构极象炭黑，其粒子呈球形，单个粒子之间以面相接触的链枝状结构，这种结构叫做二次结构，不同品种白炭黑的二次结构的发达程度是不相同的，它是在生产过程中由于高温状态下互相碰撞而形成的，在使用混合过程中，在强剪切力的作用下可有一定程度的破坏，这种破坏是不可逆的。

这些链枝状结构彼此又以氢键吸附发生一团一团的聚集结构，这种结构在加工混合过程中，易受破坏，但这破坏是可逆的，还可重新形成，这种效应谓之“触变效应”。图15表示了聚集态结构的形成机理。

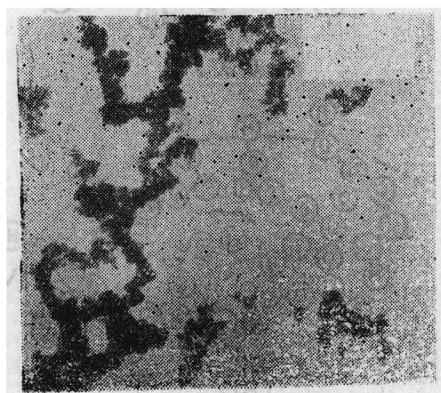
用电子显微镜研究结果表明，如一切分散体系那样，白炭黑的粒子大小并不是均一的，它具有不同程度的分布性质。品种不同，分布程度也不一样。据国外报导分布程度与其比表面积（该值与粒径尺寸呈反比）有关，即比表面积大者（粒径小）分布窄，比表面积小者（粒径大）分布宽，他们的结果如图16所示。



(1) 燃烧法白炭黑 $\times 20000$



(2) 沉淀法白炭黑 $\times 20000$



(3) 白炭黑的链枝状结构

图14 白炭黑的电子显微镜照片图

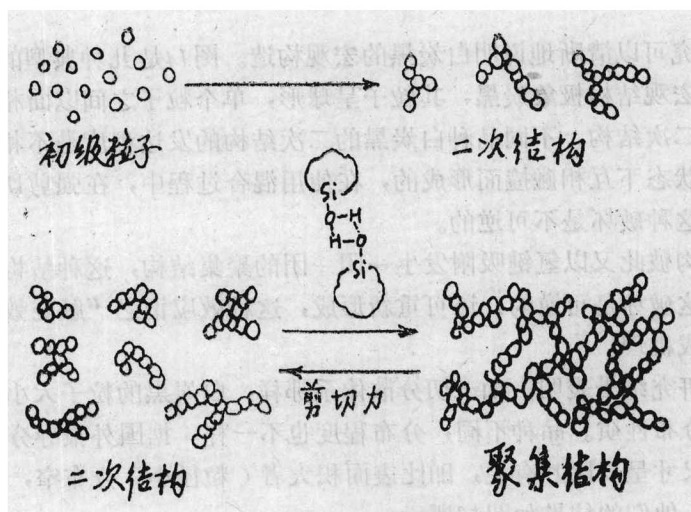


图15 白炭黑的结构形成机理

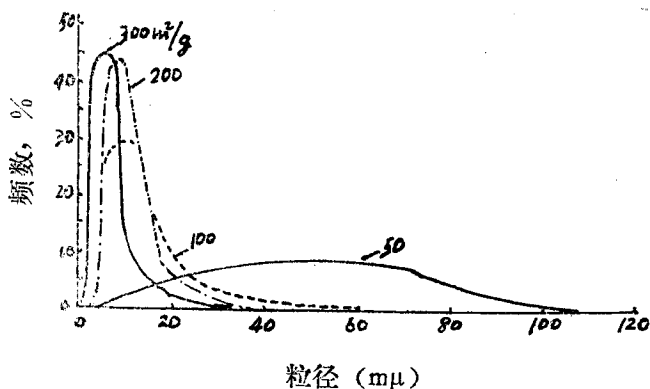


图16 分布与粒径的关系 (曲线旁数字为比表面积)

2.3. 白炭黑的热行为

将白炭黑加热就要放出水来, 热失重曲线在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以前上升极快, 在 200°C 以后则趋向平缓, 有明显的“曲折点”(见图17)。若将在不同温度下达热失重平衡的白炭黑再暴露于水蒸汽中时, 则能发生重新水合作用, 但随原加热的温度升高, 重新水合作用急骤减小, 结果见图18。

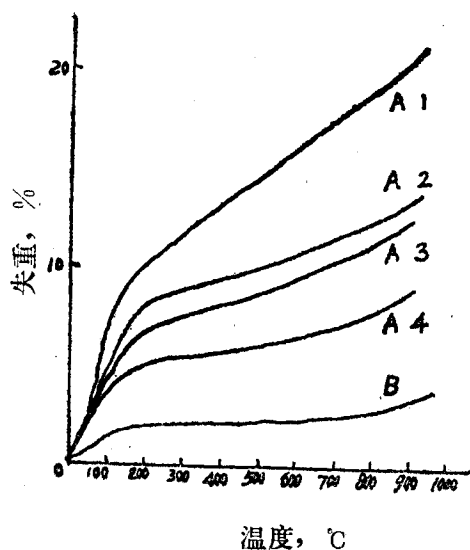


图17 不同白炭黑的热失重图