

# 基于微观结构的白炭黑性能分析

刘建路, 张启林, 梁金龙, 潘玉强

(中国海洋石油总公司 山东海化集团有限公司, 山东 潍坊 262737)

**摘要:** 从微观形态角度研究白炭黑的性能分析体系, 分析白炭黑表征的微观理论基础。研究表明, 由于白炭黑特殊的微观结构, 性能分析是决定白炭黑用途的关键制约因素之一, 性能分析应当基于对微观结构的充分表征; 白炭黑的特殊性能和特定用途取决于生产过程中对微观结构的精确控制, 也依赖于合适的表征方法, 单一的性能分析结果和白炭黑的微观结构、应用性能之间存在许多不对应, 综合分析白炭黑的各种表征结果才能诠释其特殊结构和应用性能之间的关系, 性能分析结果可以在微观结构理论上得到求证; 在对白炭黑特定的应用研究中, 需要相应的表征手段, 并在微观结构、性能分析和应用性能之间建立稳定的对应关系。

**关键词:** 白炭黑; 微观形态; 性能分析

中图分类号: TQ330.1

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)04-0039-06

## Performance Analysis of Silica Based on Microscopic Structure

LIU Jianlu, ZHANG Qilin,

LIANG Jinlong, PAN Yuqiang

(Shandong Haihua Group Co., Ltd., China National Offshore Oil Corp., Weifang 262737, China)

**Abstract:** The performance analysis system of silica was studied from the microscopic morphology point of view, and the microscopic theoretical foundation of silica probe was analyzed. The research shows that, because of the special microstructure, the properties analysis is one of the key restricting factors to determine the specific use of silica. The properties analysis should be based on full probes of the microscopic structure. The special performances and specific purposes of silica depend on the precise control of micro-structure in production process and the appropriate method of probing silica. There exist many misaligned correspondence among single performance analysis, microscopic structure of silica and practical performance. Only comprehensive analysis of each probing result of silica can interpret the relationship between its special structure and practical performance. The performance analysis results can be verified in microscopic structure theory. In particular practical research on silica, corresponding probing means are needed. The stable corresponding relation

should be established among microscopic structure, performance analysis and practical performance.

**Key words:** silica; microscopic structure; performance analysis

物理化学参数是研究白炭黑性能最简单有效的手段。然而, 白炭黑产品的特殊性表现在不能简单依靠某一种物理化学参数判断产品质量的优劣, 对于不同的应用领域更是如此。白炭黑的分析性能和应用性能归根结底取决于白炭黑的微观结构形态。本文中从微观形态角度研究白炭黑的性能分析体系, 分析白炭黑表征的微观理论基础, 综合分析白炭黑的各种表征结果以诠释其特殊结构和应用性能之间的关系。

## 1 白炭黑的性能分析

### 1.1 常规分析

商品白炭黑的常规分析参数包括物理参数和化学参数, 主要是出于对产品质量和生产过程进行监控, 以及为相应的应用技术提供参考。常规分析包括颜色、形状、堆积密度、主含量、pH 值、加热失重率、灼烧失重率、BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积和 DOP(邻苯二甲酸二辛酯)吸油值等。罗地亚公司用于橡胶补强剂的白炭黑(ZEOSIL 175 GR)的主要参数见表 1, 这些参数基本上可以代表生产厂商所能提供的常规分析内容。

### 1.2 应用性能测试

常规分析往往不能完全说明白炭黑的应用性能, 应用性能依赖于应用测试来表征。由于目前白炭黑的最大消费领域是作为橡胶补强剂, 因此生产厂商常提供橡胶试验参数。作为轮胎补强填料时, 某种白炭黑的定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率等应用性能见表 2。

由于白炭黑的应用领域十分广泛, 应用性能分析往往因应用领域的不同而相差悬殊, 如: 用于橡胶补强时, 常测试表 2 中列举的项目; 作为涂料和油墨的填料使用时, 常关注和测试白度和刮板细度等应用技术指标; 作为造纸填料时, 常测试制浆性能, 以及纸张的白度、吸光度、机械强度和吸墨性等应用技术指标, 因此, 合适的表征手段是应用性能测试的关键,

收稿日期: 2011-10-08, 修回日期: 2011-11-26。

第一作者简介: 刘建路(1972—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事白炭黑、氢氧化镁和碳酸钙等无机粉体材料生产技术研究。电话: 13583643256, E-mail: jianlu\_liu@163.com。

表 1 罗地亚 ZEOSIL 175 GR 白炭黑的物理化学性能

Tab.1 Physical and chemical properties of Rhodia

## ZEOSIL 175 GR silica

产品名称	ZEOSIL 175 GR
类型	粒状
性状	白色片或粒
化学成分	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
特性	无定形沉淀二氧化硅
$\text{SiO}_2$ 质量分数/%	>90
pH	6.8
加热失重率(105 °C)/%	6.0
灼烧失重率(1 000°C)/%	10.0
BET 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	175
分散性能	优良
堆积密度/( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	0.29
DOP 吸油值/( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	2.60
CTAB 比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	165

注:CTAB 比表面积是采用吸附大分子表面活性剂溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)的方法测得的结果。

表 2 橡胶补强用白炭黑的常见应用技术性能

Tab.2 Common application performance of silica reinforcing rubber

项目	技术指标
500%定伸应力/MPa	5.5~8.0
拉伸强度/MPa	$\geq 17.0$
扯断伸长率/%	$\geq 700$
用途	子午轮胎、橡胶鞋底、胶带胶管等

分析和解读不同应用技术性能与理化分析指标、微观结构之间的关系是白炭黑由生产走向应用的核心环节,为此常产生新的性能分析检测方法和体系以适应不同的应用需求。

## 2 白炭黑微观形态与性能分析

白炭黑特殊的微观结构是其特殊用途的根本原因,性能分析是对特殊微观结构的表征结果。白炭黑附加值的提升主要依赖于生产的精确控制和分析检测水平的提高对产品的甄别,这往往与生产投入并不完全成正比关系。由于微观形态十分丰富,品种多样,白炭黑的分析性能可以在很大的范围内变化。如果没有合适的表征手段,即使拥有性能优良的产品,也会因无法识别而不能发现其特定的用途和 market 价值。

### 2.1 微观网络结构与物理化学性能

白炭黑是无定形二氧化硅。硅的 4 价键性使其具有很强的空间成键能力,也使得无定形二氧化硅具有发达的三维网状结构(图 1)。

沉淀白炭黑的制备过程中首先经过酸碱中和形成一次粒子,此过程主要是形成 Si—O 和 O—H 化学键。一次粒子生成之后通过范德华力形成聚集体。一

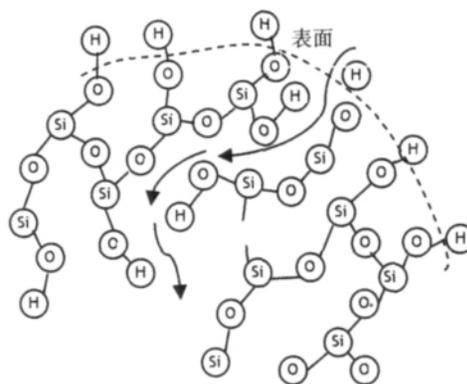


图 1 沉淀法白炭黑的结构示意图

Fig.1 Structure sketch of precipitated silica

次粒子表面丰富的氢键是其易于团聚的主要原因。高温(1 000 °C 以上)时,粒子表面相邻的两个氢键会发生缩合,脱掉一个水分子,灼烧减量实际上表达了表面羟基或硅醇基的丰富程度,常解释为白炭黑内部的结构水<sup>[1]</sup>。白炭黑的许多应用受其表面化学性质以及与其他物料作用能力的影响,利用红外光谱可以对其表面硅醇基进行表征。

白炭黑粒子的三维网状结构以及一次粒子团聚形成聚集体过程中形成的毛细孔道,使其具有丰富的微孔结构和很大的表面积(见图 1)。丰富的微孔结构使白炭黑具有很强的吸附性能,因此白炭黑的吸水性很强,常规分析性能中的加热减量实际上代表了白炭黑的吸附水,佐证了白炭黑丰富的微孔结构。同时常用白炭黑对 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)或者 DOP 的吸油量来表征其吸附性能,即 DBP 或者 DOP 吸油值。

白炭黑粒子粗糙的表面和发达微孔结构,也可以用比表面积来表征。动态氮吸附法是一种比较稳定的表征白炭黑表面积的常用方法,简称 BET 法。除此之外还有吸碘法、吸汞法和其他分子吸附法。采用 BET 法测量,白炭黑的比表面积一般在 50~380  $\text{m}^2/\text{g}$  之间,包括内表面积和外表面积。

白炭黑的这种微观结构和表面特征最直接的分析手段是采用电镜方法。很多电镜分析结果表明,白炭黑的一次粒子大都在纳米级别,聚集特征呈葡萄链枝状(如图 2、3)。

由以上分析可以看出,白炭黑的性能分析结果取决于其特殊的微观结构和表面性能。

### 2.2 微观聚集体与应用性能

通过化学反应制备粉体的过程是微粒由小到大的生长过程,粉体外观状态表现的是原始粒子的聚集体。一个宏观聚集体的形成可能经过多级聚集,每一级聚集的作用力和聚集形态可能有所不同。通常情况下,把通过作用力强的化学键形成的最初级的一次粒子看作组成粉体的最小单位。随着一次粒子粒度的减小,粒子的结晶度会逐渐降低,表面能会逐渐增加,相

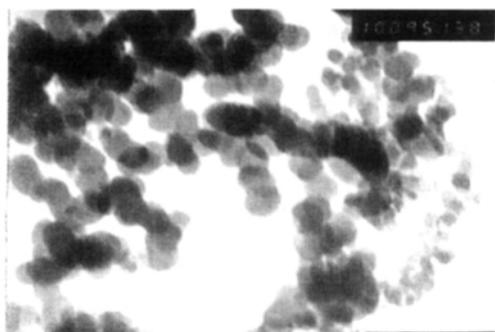


图 2 沉淀白炭黑的透射电镜图像(放大 10 万倍)  
Fig.2 TEM image of precipitated silica

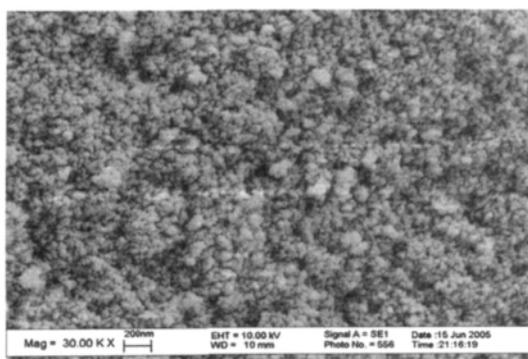


图 3 沉淀白炭黑的扫描电镜图像  
Fig.3 SEM image of precipitated silica

互聚集的趋势会不断增强,以至于这种聚集力强到很难使其分散,这样就团聚形成所谓的二次粒子。

图4 为白炭黑一次粒子、二次粒子的形成过程。一次粒子是链枝状聚集体,内部通过硅氧化学键相互结合呈三维网状结构。沉淀法白炭黑和气相法白炭黑在微观结构上的主要区别在于三维网状结构的完整程度,沉淀法白炭黑一次粒子的网状结构外围的不完整程度大,存在较多易于活动的二维硅酸分子结构,比较疏松(如图 1)。这种结构中存在着毛细孔内表面结构,吸湿性很强,表面活性很大,一次粒子聚集成二次粒子的趋势很强,聚集之后随着粒度增大,活性减小,二次粒子的聚集过程是可逆的,但是由于聚集的作用力很强,所以在应用过程中往往很难分散成一次粒子。而气相法白炭黑结构完整程度的提高使一次粒子表面能下降,从而使二次粒子的分散性能提高。由此可见,二次粒子的微观结构往往是决定应用性能的主要因素。由于沉淀反应的工艺不同,白炭黑二次粒子的

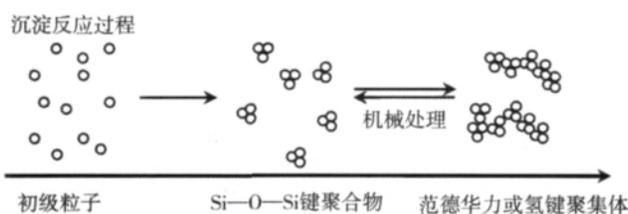
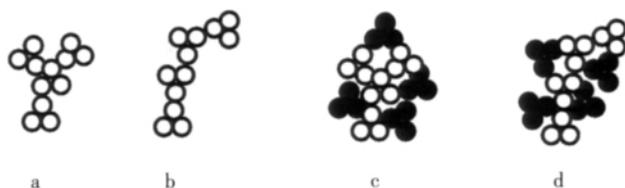


图 4 白炭黑聚集体形成过程示意图

Fig.4 Schematic diagram for formation process of silica aggregates

结构可能有较大的差异,这种差异带来的结构的多样性成为白炭黑应用广泛的主要原因。

国外有关绿色轮胎用高分散性白炭黑的研究文献<sup>[2]</sup>中,强调对二次结构的定向控制。图 5a、b 表示酸和水玻璃反应之后首先沉淀出的葡萄链枝状的二次结构聚集体。为了实现在绿色轮胎中最佳的补强效果,要求白炭黑有比较发达的二次结构,所以通过特殊的工艺对白炭黑的二次粒子结构进行控制。图 5c、d 就是通过特殊工艺得到的结构比较发达的白炭黑二次结构。其中空心部分是 a、b 的原始结构,黑色部分是针对 a、b 结构的二次沉淀。通过对白炭黑二次粒子微观形态进行定向控制来实现提高白炭黑在橡胶中的分散性能的目的。粉体在应用过程中的分散性能和分散技术成为粉体应用技术研究的重要内容。



a、b—沉淀法制备白炭黑的二次结构;  
c、d—特殊工艺制备的白炭黑的二次结构。

图 5 沉淀白炭黑的二次结构

Fig.5 Secondary aggregation structure of precipitated silica

粒度是表征粉体聚集程度的方法之一。物理分散之后通过仪器分析得到粒度是粉体粒度测试的常用方法,这种粒度有时是一次粒子的粒度,但很多情况下往往是二次粒子甚至更大聚集体的粒度,而且由于分析仪器的不同和分散手段的差异,得到的粒度分析结果会相差很大。二次粒子的形成依靠范德华力,主要是氢键。一次粒子表面丰富的硅醇基为聚集提供了很强的氢键,这种强烈的氢键作用使得二次粒子的分散比较困难。二次粒子的再次聚集主要依赖于洗涤、干燥和造粒等生产过程,聚集时二次粒子间的作用力一般比较小,但常常也是影响白炭黑应用范围和应用性能的重要因素。

### 2.3 微观结构的表征方法

微观结构是影响白炭黑应用性能的主要因素,表征微观结构的参数包括粒度、比表面积、孔隙和孔容、表面羟基和表面活性以及分散性能等。由于微观结构的复杂性,白炭黑的结构性往往需要对多种参数综合分析,因此,对于某种应用性能常常需要在微观结构、分析性能与应用性能之间确定一种稳定的对应关系。

1) 粒度。粒度测量通常采用激光衍射法。使用超声波处理白炭黑的悬浮液,使聚集体崩解,然后采用激光衍射法测定,一般白炭黑的粒径分布在 0.1~500 μm 之间。激光衍射法测试的粒径与白炭黑的结构性关系密

切,结构性大,容易分散或崩解的白炭黑粒径小,同时也与分散和崩解的方法有关。在应用中,性能优良的白炭黑表现出较窄的粒径分布。激光衍射法粒度分析的结果同时可以用来表征白炭黑的分散性能。如果将初始附聚体的峰高与解聚后附聚体的峰高之比定义为  $W_K$  系数(式(1)), $W_K$  系数和分散系数之间存在着良好的相关性,这种方法首先在 Degussa 公司得到开发。

$$W_K = H_0/H_d, \quad (1)$$

式中: $H_0$  为初始附聚体的峰高; $H_d$  为解聚后附聚体的峰高。

$W_K$  系数愈小(意味着解聚后附聚体的峰形愈大、愈高),分散愈好,因此, $W_K$  系数是预测白炭黑分散性的良好尺度。

2)比表面积。粒度越小,比表面积越大。白炭黑具有较大的表面积,一般用气相或液相吸附法测得。最经典的测定方法是低温氮吸附法即 BET 法。近年来,测量白炭黑的表面积还采用大分子吸附法,如 CTAB(溴化十六烷基三甲基铵)法。不同方法表征的侧重点不同。由于氮分子相对较小,可进入微孔之中,因此 BET 法测得的结果是白炭黑的总表面积,而 CTAB 法则因 CTAB 大分子不能进入微孔,其测定结果是外表面积。这两种表面积测定结果的差就表征了白炭黑的粗糙度或孔隙度。

3)孔隙和孔容。白炭黑孔隙度和孔容的大小常采用汞浸入法或者汞孔度量法测定,在接触角  $\theta$  等于  $130^\circ$ 、表面张力  $\gamma$  等于  $4.84 \times 10^{-3}$  N/cm 的条件下,孔的直径采用 Washburn 公式计算。不同研究对孔容的分类方法不同,表 3 是一种孔容的分类方法。不同孔容的体积比可以表征白炭黑结构的大小,如罗纳·布朗克公司专利中控制孔径为 17.5~27.5 nm 的孔体积占孔径小于等于 40 nm 的孔体积的 40%以内,保证大孔容所占比率,提高白炭黑的分散性能<sup>[3]</sup>。

表 3 白炭黑的孔径范围

Tab.3 Aperture range of silica

类别	直径/nm	说明
微孔	$\leq 2$	白炭黑表面可吸附 $\text{Na}^+$ 的细孔
中孔	$>2\sim 20$	聚集体形成的细孔
大孔	$>20\sim 60$	聚集体形成的大细孔
大孔	$>60$	附聚体形成的细孔

4)表面性能。表面积越大,表面活性中心越多。表面硅醇基或者羟基构成的白炭黑的表面活性中心,是影响应用性能的重要因素。白炭黑高温脱水后,表面硅醇基的减少会造成活性中心的减少,因此对橡胶的补强性能降低甚至丧失。通过白炭黑与  $\text{LiAlH}_4$  的反应可以测出白炭黑表面硅醇基的密度。

另外,还可以通过电动力学声波振幅(ESA)来测定白炭黑的表面活性<sup>[4]</sup>。

5)分散性能。白炭黑结构性越大,大孔容率越大,分散性能越强。激光衍射法粒度分析的同时可以通过  $W_K$  系数表征白炭黑的分散性能。此外,光学显微镜法(Phillips 法)也是一种用于检测白炭黑在橡胶胶料中分散能力的常用方法,需要观察硫化胶片的表面。试验方法是:将硫化胶料切成外观平滑的薄试片,把这些试片放在光学显微镜下观察并摄影,然后将所得到的具有不同灰度的照片变为黑白图,黑色区域代表白炭黑,白色区域代表底色,用 40 张不同照片上黑色区域和白色区域的大小为基础来计算分散系数。

在计算分散系数时,应考虑到填料体积和一个 Medalia 修正系数(式(2)、(3))。

$$D = 10\,000 \cdot (S_p/n)F/(V \cdot S), \quad (2)$$

$$F = 2V/(100+0.78), \quad (3)$$

式中: $D$  为分散系数,%; $S_p$  为粒子表面积的总和; $n$  为照片张数; $F$  为 Medalia 系数; $V$  为填料体积; $S$  为照片的总面积。典型的传统白炭黑的分散系数较低,只有 73%,易分散白炭黑为 86%,而高分散白炭黑可以达到 97%。

6)组合表征。上述 1)~5)分别从某个侧面对白炭黑的微观结构进行了表征,可以看出这些表征方法之间存在相互关联、互相印证的关系,因此,单一的微观结构表征结果和应用性能之间存在多种不同的对应关系,为了更准确地表达白炭黑的应用性能,最好采用多项参数组合表征。

目前在表征橡胶补强用高性能白炭黑的过程中通常采用组合表征的方法,如白炭黑表面积分析中采用 BET 法和 CTAB 法的组合。CTAB 法给出的是白炭黑聚集体内孔径在中孔以上的所有孔提供的比表面积值。BET 法与 CTAB 法所测得的比表面积的比值( $S_{\text{BET}}/S_{\text{CATB}}$ )说明了微孔提供的表面积占总表面积的比率,该值越大,说明微孔越多。传统理论认为在白炭黑与胶料的混合体系中,橡胶聚合物分子只能渗入到较大的孔隙中,微孔增多将导致许多聚合物分子游离于白炭黑附聚体之外,使填料聚合物的相互作用减弱,同时微孔的存在使得白炭黑表面处于较高的能位,分散性能差,易生成应力集中点,补强作用下降,所以高性能胎面胶应采用  $S_{\text{BET}}/S_{\text{CATB}}$  值较小的白炭黑产品。通常高分散性白炭黑的  $S_{\text{BET}}/S_{\text{CATB}}$  值在 0.8~1.2 之间。

对于采用新工艺生产的白炭黑,由于用 CTAB 法和 BET 法测试的比表面积值都很大,已经不能表征白炭黑和橡胶分子间的有效接触程度,因此这两种表征新品种白炭黑的方法需要修正。使用汞孔度量法对新品种白炭黑的孔隙表征后发现,新方法生产的白炭

黑的孔隙直径在 30、50 nm 以上的孔隙容积是传统方法生产的白炭黑的 2~4 倍(表 4), 大的孔隙容积使其具有优良的分散性能, 容易与高分子聚合物结合。因此在对新法白炭黑的表征过程中需要采用  $S_{BET}$ 、 $S_{CATB}$ 、 $S_{BET}/S_{CATB}$  值和孔径为 30 nm 以上的孔隙容积的组合表征。

组合表征橡胶补强白炭黑的方法还有 CTAB 比表面积-DBP 吸油值、BET 比表面积-DBP 吸油值、BET 比表面积-表面羟基的滴定表面积, 还可以和其他性能参数之间进行组合表征<sup>[5]</sup>, 如图 6 所示。

以上研究表明, 生产监控、应用研究、微观结构和

表 4 传统工艺和新法工艺产品比表面积对比

Tab.4 Surface areas comparison of traditional and new technology products

$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{CATB}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{BET}/S_{CATB}$	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{CATB}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{BET}/S_{CATB}$
120	120	1.0	290	130	2.2
170	160	1.1	340	140	2.4
210	190	1.1	345	170	2.0

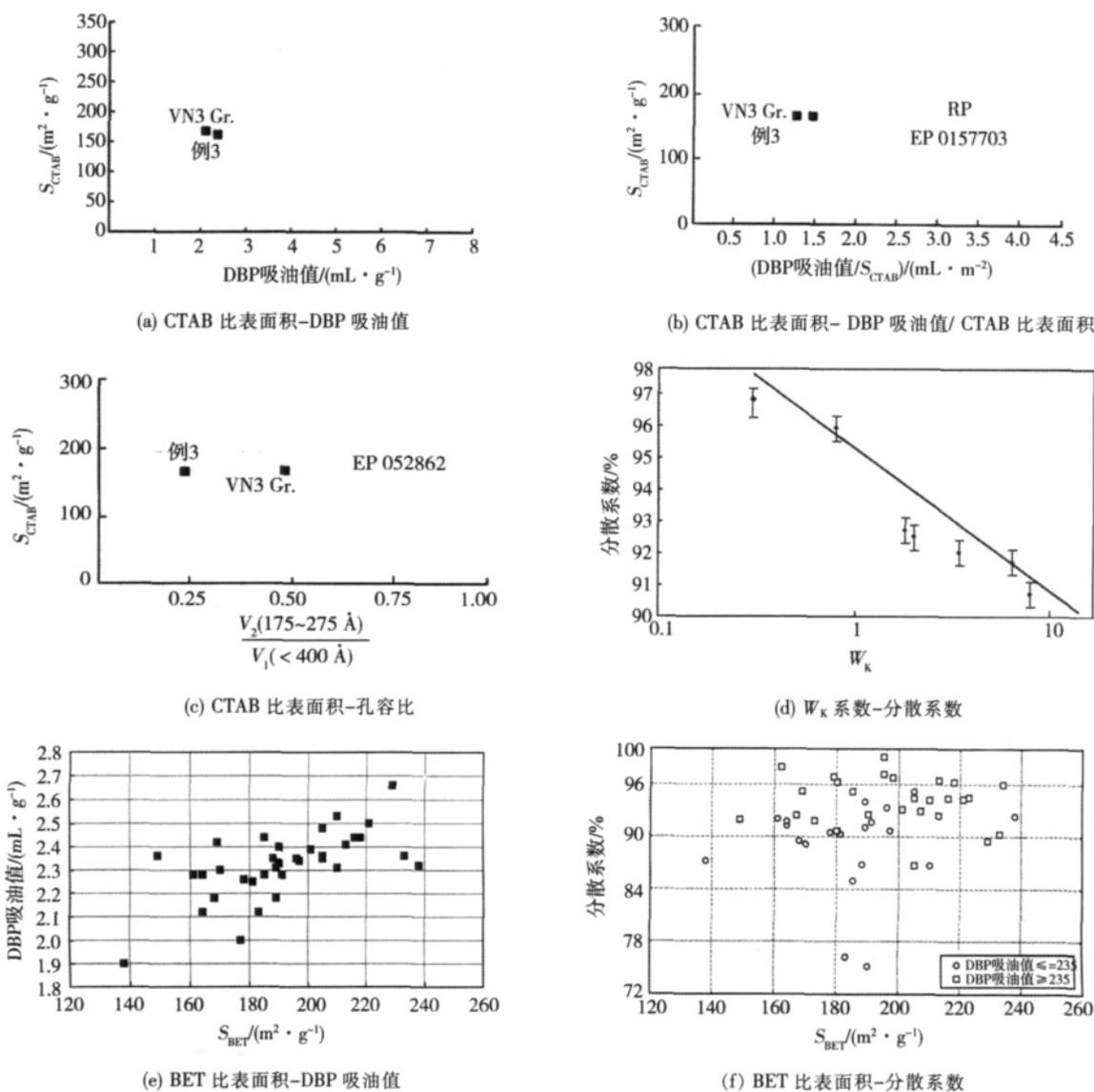


图 6 白炭黑的组合表征方法以及与其他性能参数之间的组合表征

Fig.6 Combinatorial characterization and other characterization with property parameters for silica

应用性能之间对应关系的建立都受制于白炭黑性能和微观结构的充分表征。

### 3 结论

1)特殊的微观结构是决定白炭黑理化性能和应

用性能的主要因素,性能分析应当基于对微观结构的充分表征。

2)单一的性能分析结果和白炭黑的微观结构、应用性能之间存在许多不对应, 综合分析白炭黑的各种表征结果才能诠释其特殊结构和应用性能之间的

关系。

3)在对白炭黑特定的应用研究中,需要相应的表征手段,并在微观结构、性能分析和应用性能之间建立稳定的对应关系。

#### 参考文献(References):

- [1] 黄永炎. 沉淀法白炭黑的制法、特性和橡胶制品工业对其性能的要求[J]. 特种橡胶制品, 1991(6): 23-28.  
[2] STEFAN U, ANKE B. Unique production process;unique silica

structure[C]//Meeting of the Rubber Division. Savannah: American Chemical Society, 2002: 3-6.

- [3] 罗纳·布朗克化学公司. 沉淀二氧化硅的新制备方法: 中国, 96190427. 5[P]. 1996-03-28.  
[4] BLUME A. Analytical properties of silica: a key for understanding silica reinforcement[J]. Kautschuk, Gummi und Kunststoffe, 2000, 53(6): 338-345.  
[5] Degussa Aktiengesellschaft. Precipitated silicas: US, 5925708 [P]. 1999-06-20.

## 《中国粉体技术》2012 年第 5 期要目

### ◆粉体纳米技术

艾德生,等(清华大学 核能与新能源技术研究院):pH 对制备直接甲醇燃料电池新型  $\text{Ir}_x\text{S}_{1-x}/\text{C}$  阴极催化剂的影响

李庆蛟,等(中北大学 材料科学与工程学院):直接沉淀法制备疏水性氢氧化镁与表征

苏 岚(安徽宣城晶瑞新材料有限公司 研发部):防晒用有机/无机纳米  $\text{TiO}_2$  复合材料的制备及表征

### ◆颗粒测试与表征

王 健,等(沈阳计量测试院):粉尘比电阻不同测试标准的对比分析

王 海,等(中国计量科学研究院):微孔孔容和孔径标准物质的研制

朱贤博,等(广州市珠江水泥有限公司):砂浆断面形貌像素点与投影覆盖法分形求算对比

### ◆粉体制备

宁明杰,等(西南科技大学 材料科学与工程学院):钼钡烧绿石粉体的高温固相制备工艺

王茂华,等(常州大学 化学化工学院): $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  粉体的溶胶-凝胶法制备及电性能研究

任冬寅,等(南京工业大学 理学院):冲击磨制备云母氧化铁及其重防腐涂料应用

### ◆流态化研究

王志强,等(西北核技术研究所):沙尘在防沙堤附近沉积特性数值模拟

纪宏超,等(河北联合大学 机械工程学院):基于 FLUENT 二次开发的散装水泥运输车卸料过程的数值模拟平台开发

### ◆粉体加工与处理

吴庆定,等(中南林业科技大学 材料成形技术研究所):芦苇秆粉末高密度材料无胶温压成形与表征

徐 政,等(北京有色金属研究总院):助磨剂对高岭土振动磨粉体流动度的影响

张 野,等(大连交通大学 辽宁超细无机粉体的制备及应用重点实验室):工艺参数对  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体性能的影响

徐晓明,等(西南科技大学 材料科学与工程学院):一种微生物絮凝剂产生菌的培养及絮凝条件的优化

### ◆工程技术

孙仁东,等(山东华森混凝土有限公司):脱硫石膏对大掺量粉煤灰矿渣粉干混砂浆性能的试验研究

杨 威(沈阳飞机研究所粉体公司):气流磨生产过程中喂料速度的影响分析

(如有变动,以当期刊登为准)