



不同改性方式对沉淀白炭黑性能的影响

乔志川^a, 余力^b, 刘迪^b, 毋应科^b, 刘钦甫^b

(中国矿业大学(北京) a. 化学与环境工程学院; b. 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘要:以水玻璃为硅源、硫酸为沉淀剂传统化学沉淀法制备白炭黑,探索原位改性和后处理改性的效果;采用扫描电子显微镜、激光粒度分析仪、X射线衍射仪、热分析仪、傅里叶变换红外吸收光谱分析改性前后样品的形貌、团聚体粒径、结构及改性效果;采用 N_2 吸附测试、DBP值测试对改性前后空间结构度进行表征。结果表明:原位改性比后处理改性工艺效果更好,干燥后聚集体粒子平均粒径 $15.59\ \mu\text{m}$;改性后白炭黑表面Si—OH的强度减小,疏水性增强,BET值为 $112.7\ \text{m}^2/\text{g}$,吸油值为 $3.44\ \text{mL/g}$,具有较大的比表面积和空间结构度。

关键词:白炭黑;水玻璃;原位改性

中图分类号:TQ171 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2017)05-0068-05

Effect of different modification methods on properties of precipitated silica

QIAO Zhichuan^a, YU Li^b, LIU Di^b,
WU Yingke^b, LIU Qinpu^b

(a. School of chemical and Environmental Engineering;

b. School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Silica was prepared by traditional chemical precipitation method using water glass as silicon source and sulfuric acid as precipitant. The modification effect of two processes the in-situ modification preparation and the post-treatment modification was studied. The morphology, size, structure and the modification effect of the modified samples were characterized by scanning electron microscopy, laser particle size analyzer, X-ray diffractometer, thermal analyzer and Fourier transform infrared absorption spectroscopy. N_2 adsorption test and DBP test were used to characterize the degree of space structure.

收稿日期 2016-12-08, 修回日期 2017-03-15。

基金项目 横向自主科研项目 编号 330123。

第一作者简介 乔志川(1990—)男,博士研究生,研究方向为矿物资源加工与利用。E-mail qiaozhichuan@qq.com。

通信作者简介 刘钦甫(1964—)男,教授,博士生导师,研究方向为矿物资源加工与利用。E-mail lqf@cumt.edu.cn。

The results show that the modification in-situ modification process is better than the post-treatment process. The average particle size of the aggregated particles after drying is $15.59\ \mu\text{m}$. The infrared spectra shows that the strength of Si—OH on the modified silica surface is decreased and the hydrophobicity is enhanced. The BET value is $112.7\ \text{m}^2/\text{g}$ and the oil absorption is $3.44\ \text{mL/g}$ which indicates that the sample has a high specific surface area and spatial structure.

Keywords: precipitated SiO_2 ; sodium silicate; in-situ reaction

沉淀法白炭黑的主要成分为非晶态二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),是一种无色无味的粉体物质。常作为补强剂填充到有机质中。白炭黑的应用领域广泛,包括轮胎等橡胶制品以及鞋类制品等。特别是在“绿色轮胎”概念兴起之后,白炭黑做为其填充剂使用,具有低滚动阻抗、高湿地抓地力、良好低温特性和长久的使用寿命等特点,但白炭黑的大填充量,使产品难于混炼,因此白炭黑的使用受到限制,由此产生了高分散白炭黑技术的研究^[1-3]。

比较典型的高分散白炭黑是 Degussa 公司开发的高活性白炭黑 Ultrasil 7000 GR,分散性优异,大大改善了有机质橡胶轮胎的耐磨性。同时一些新型白炭黑改性材料的研发和工业化生产,如新型硅烷,也为白炭黑的大量使用提供了支持。

传统化学沉淀法制备高分散白炭黑一直是该领域的一个热点。Witoon 等^[4]研究了在沉淀法制备白炭黑时,反应达到不同终点时 pH 值及改性剂几丁聚糖用量对沉淀白炭黑的粒径、比表面积及孔隙度的变化关系。Baldyga 等^[5]研究了沉淀白炭黑合成过程中 pH 值、反应温度、及电解质用量对白炭黑的团聚影响规律。Nordström 等^[6]研究了电解质 NaCl 对 SiO_2 和 Na_2O 不同比例模数的水玻璃稳定性的机理。Dang 等^[7]在合成基于纳米白炭黑粒子包覆银的研究中,常温下制备出 KH550 改性纳米级超细白炭黑。

Xiong 等^[8]利用 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇水溶液制备出木质素和白炭黑的共沉淀粉体。Ding 等^[9]利用废旧太阳能电池板作为硅源制备出高纯度高比表面积的沉淀法白炭黑,并建立影响因素的数学模型。Zulfiquar

等^[10-12]利用稻壳为硅源自制水玻璃,通过磷酸酸化改变条件特别是加水量和温度研究了粒径可控的二氧化硅粒径变化规律。之后,其研究了利用膨润土为硅源,硝酸为酸化剂,乙醇水溶液为助溶剂制备出纳米级和微米级球状二氧化硅粒子,并研究了膨润土制硅浆液浓度和乙醇水的比例作用规律,还利用三甲基一氯硅烷原位改性制备纳米超疏水二氧化硅。

以往研究中几乎都是采用后处理改性工艺制备

改性白炭黑,目前尚没有使用 Si69 原位改性制备白炭黑的报道。本文中尝试使用 Si69 采用原位改性和后处理改性 2 种工艺,探索不同改性工艺硅烷偶联剂 Si69 对白炭黑产品各项性能的影响。传统沉淀法白炭黑合成基于可溶性硅酸盐和酸中和反应生成过饱和硅酸溶液,过饱和硅酸溶液中硅酸分子通过缩合成多聚体,在一定条件下沉淀成白炭黑^[8]。反应见图 1。

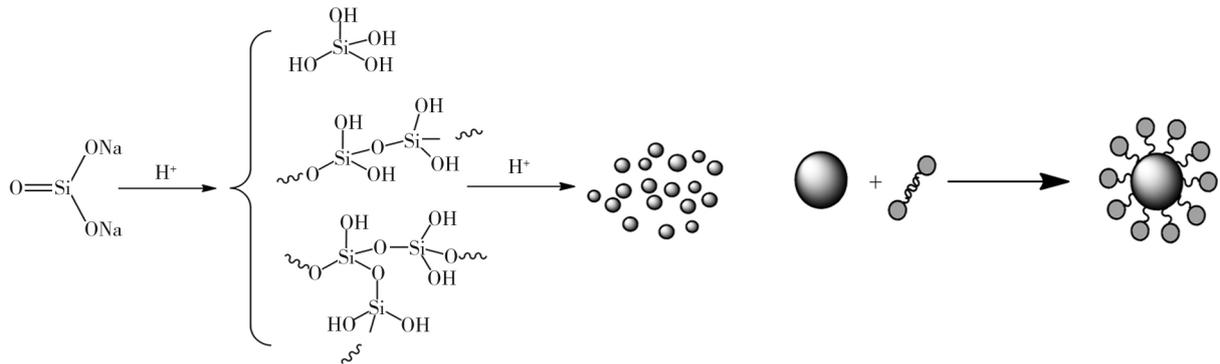


图 1 反应机理示意图

Fig. 1 Scheme of formation mechanism

反应过程中,由于刚生成初次粒子的表面具有大量活性 Si—OH,还未与相邻粒子表面的羟基结合形成氢键,此时溶液中的水解 Si69 分子与部分 Si—OH 发生脱水缩合反应,从而增加粒子表面的空间位阻,降低其表面能,减小了粒子间的团聚作用,达到改性目的。

1 实验

1.1 原料试剂

工业级水玻璃(枣庄市胜鹏泡花碱有限公司,模数 3.2,其中 SiO₂ 质量分数为 27.64%、Na₂O 质量分数为 8.78%,其余为 H₂O,硫酸、冰醋酸、体积分数为 95% 乙醇(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);双-(γ-三乙氧基硅基丙基)-四硫化物(Si69,分析纯,南京曙光化工集团有限公司产品)。

1.2 流程

实验流程见图 2。

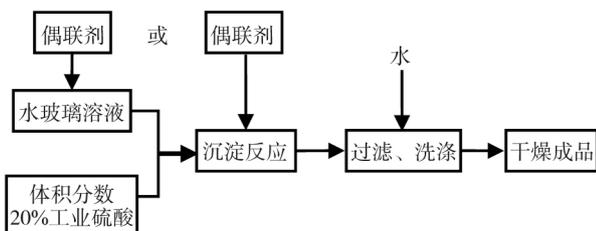


图 2 实验流程示意图

Fig. 2 Flow chart representing process

配置体积分数为 20% 的稀硫酸,取 400 mL 的浓度为 1.84 mol/L 的水玻璃溶液配置成 0.3 mol/L 的实验浓度。边搅拌边加升温至 70 °C 后,以 0.35 mL/min 的速度滴加稀硫酸,搅拌转速为 500 r/min。实验过程即时测试 pH 值,待其值达到 5 时,停止加酸。然后持续搅拌 30 min 后,将实验获得的浆液离心洗涤数次,置于(100±1) °C 的恒温干燥箱干燥 12 h。

1) 原位改性

沉淀反应之前加入水解处理的 Si69,搅拌混匀后再滴酸至体系 pH=5,制得样品用 XSi69 表示。

2) 后处理改性

反应体系 pH=5 时加入等量同样水解处理的 Si69,制得样品用 HSi69 表示,对照试验的未改性白炭黑未加 Si69,以 0Si69 表示。

Si69 加入反应体系前的处理^[14]如下:将 Si69 溶于 30 mL 乙醇,再将溶液加入 10 mL 二次蒸馏水,利用醋酸调节至 pH 值在 2~5 之间。常温磁力搅拌 30 min。

1.3 样品表征与分析

样品采用 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku D/MAX 2500 PC,日本理学公司)测定,测试条件为:CuKα 辐射,管流 40 mA,管压 150 V,扫描速度 2 (°)/min,扫描范围 2θ=2.5~50 (°)。傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6700,美国 Thermo Fisher 公司)对样品的骨架振动进行分析,采用 ATR 测试法,波数范围

为 500~4 000 cm^{-1} 。

采用 AS-6B 吸附仪(美国 Quantachrome 公司)对合成的白炭黑样品的比表面积进行测试。测试条件:样品在 1.33 Pa, 300 $^{\circ}\text{C}$ 下抽真空 4 h, 然后在 77 K 下与液氮接触, 测定吸附和脱附等温曲线, BET 法计算比表面;利用 S4800 冷场发射扫描电镜(日本日立公司)对合成的白炭黑粒子形貌进行表征。用的激光粒度仪(Malvern 2000, 英国马尔文仪器设备有限公司)测定白炭黑及改性样品的粒子的粒径分布 3 次。用同步热分析仪(TGA/DSC1/1600HT 型, 瑞士梅特勒-托利多公司)对白炭黑样品进行热性能分析。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

图 3 是实验所得白炭黑及改性白炭黑的 XRD 图谱。由图可以看出, 0Si69 和 XSi69、HSi69 图谱曲线重合, 且仅在 $2\theta=20\sim 30^{\circ}$ 有非晶相的弥散峰出现, 随后衍射强度逐渐减弱平滑, 可见所制备 3 种白炭黑样品均为非晶态相^[2]。

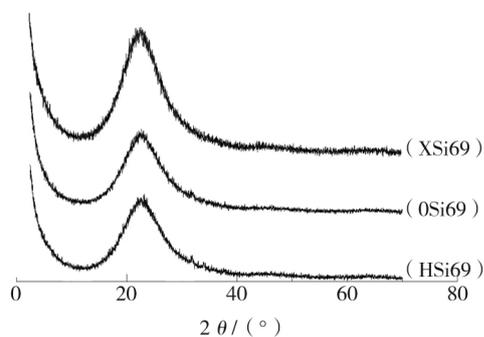


图 3 白炭黑样品 XRD 衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of precipitated SiO_2

2.2 FT-IR 分析

图 4 是实验所得 0Si69、XSi69、HSi69 的 FT-IR 图谱。在红外光谱图中, 800、1 076 cm^{-1} 处的吸收峰为 SiO_2 的特征峰, 是 Si—O—Si 键反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。961 cm^{-1} 处的峰对应于 Si—OH 键的弯曲振动吸收峰; 而 1 632 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 H—O—H 的弯曲振动吸收峰^[15]。

与 0Si69 的图谱相比, 改性样品在 961、1 076 cm^{-1} 等处的 SiO_2 特征峰均不同程度地向低波数方向偏移, Si69 的加入对硅羟基缩合形成 Si—O—Si 键的反应有所增强, 白炭黑粒子表面的部分羟基与改性剂作用生成 Si—O 键。961 cm^{-1} 左右的吸收峰减弱, 说明表面 Si—OH 减少。

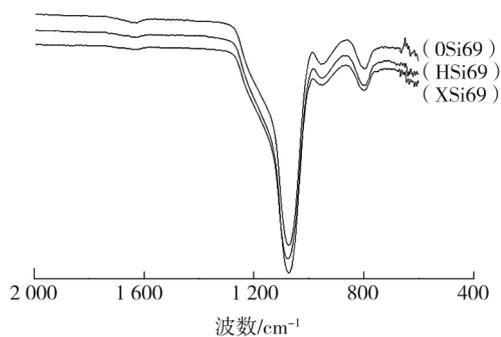


图 4 改性前后白炭黑的 FT-IR 图谱
Fig. 4 Fourier transform infrared spectrum of non-modified and modified precipitated SiO_2

2.3 N_2 吸附测试分析

表 1 所示为 3 种制备样品的比表面积及孔径数据。

表 1 白炭黑改性前后比表面积
Tab. 1 BET surface area of non-modified and modified precipitated SiO_2

| 样品 | $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-------|---|
| 0Si69 | 112.70 |
| XSi69 | 104.97 |
| HSi69 | 72.97 |

由表 2 知, 0Si69 和 XSi69 的比表面积值相差不大。按《淀法白炭黑的技术指标》比表面积分类, 属于国家 D 类沉淀白炭黑, 而 HSi69 的值却远小于前 2 者, 接近 F 等级。从测试比表面积数据来看, Si69 后处理沉淀白炭黑的孔隙度减小明显。

图 5、图 6 分别是对样品 XSi69 的氮气吸脱附等温线及孔径分布曲线。

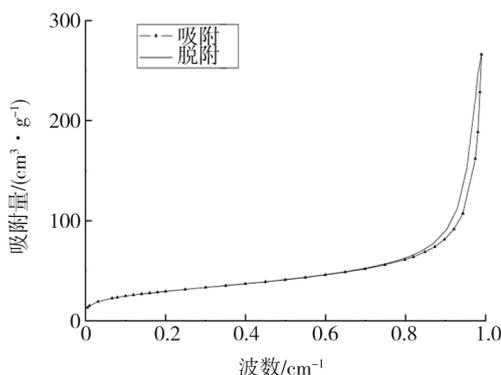


图 5 XSi69 样品的氮气吸脱附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of XSi69 sample

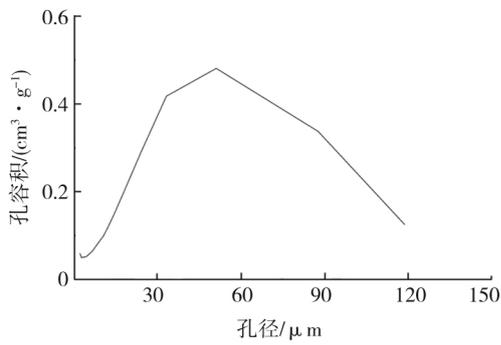


图 6 XSi69 样品的孔径分布曲线

Fig. 6 Pore size distribution curves of XSi69 sample

此等温线属 IUPAC 分类中的 IV 型 H3 滞后环。从图 5 中可看出,在低压段(相对压力为 0~0.1)吸附量平缓增加,此时 N₂ 分子以单层吸附在介孔的内表

面。相对压力为 0.1~0.8 时 N₂ 分子以多层吸附在介孔的内表面。当相对压力超过 0.8 时,开始发生毛细孔凝聚,曲线较陡,说明白炭黑介孔分布均一。

图 5 由 BJH(Barrett-Joiner-Halenda)模型计算出的 XSi69 样品的孔径分布曲线看出,主峰位于 58 nm 的位置,孔径主要是分布在 2~120 nm 的介孔和大孔区域,小于 2 nm 的微孔含量非常少,如此孔径分布的白炭黑在与橡胶有机质混炼过程中,橡胶大分子极易与其均匀分散。

2.4 SEM 测试分析

图 7 分别是样品 0Si69、HSi69 及 XSi69 的 SEM 图像。通过对比发现, XSi69 的可以清楚地看到白炭黑初次粒子的轮廓,且粒子间没有 0Si69、HSi69 中粒子与粒子间的粘连部分,粒子大小均一,分散程度最好,反应程度更加完全。

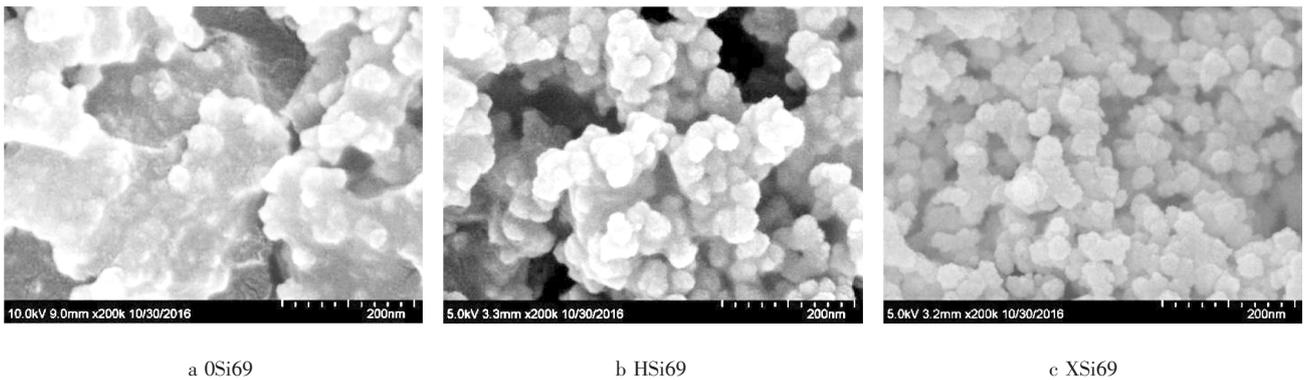


图 7 样品 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of samples

2.5 激光粒度测试分析

利用激光粒度仪测试样品的聚合物(三次粒子)的粒径分布,测试前样品悬浮液于 600 W 外部超声 10 min,结果见表 2。

表 2 白炭黑改性前后粒径分布

Tab. 2 Particle size distribution values of non-modified and modified precipitated SiO₂

| 样品 | d_{10} | d_{50} | d_{90} |
|-------|----------|----------|----------|
| 0Si69 | 4.83 | 12.04 | 27.18 |
| XSi69 | 3.25 | 7.68 | 15.59 |
| HSi69 | 5.12 | 15.85 | 39.58 |

从表 2 可以看出,样品 XSi69 粒径分布较样品 0Si69 和 HSi69 分布更窄,颗粒粒径更加均一,三次粒子粒径最小。其中样品 0Si69 与 HSi69 的 d_{10} 与 d_{50} 差别不大, d_{90} 都在 30 μm 左右。

2.6 TGA 测试分析

图 8 为沉淀白炭黑样品 TGA 曲线图。从室温加热到大约 120 °C 左右,第 1 阶段的 0Si69 和 XSi69 大约失质量 4%,而 HSi69 失质量为 5%,这一部分损失主要为吸附水,而 HSi69 吸附水含量略大于 0Si69 和 XSi69。第 1 阶段之后,改性白炭黑 XSi69 和 HSi69 的失质量

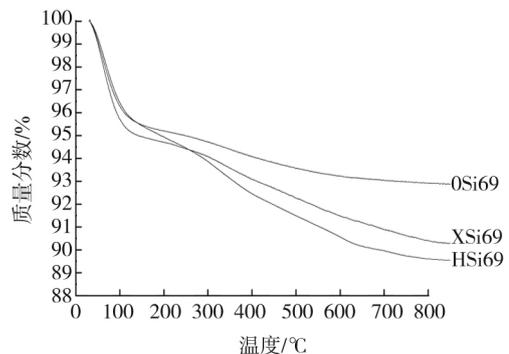


图 8 白炭黑样品的 TGA 曲线

Fig. 8 TG curves of precipitated SiO₂

明显大于未改性白炭黑 0Si69, 0Si69 大约在 600 °C 失质量速率变化不再明显, 此时失质量主要是白炭黑表面的硅羟基的缩合脱水, 而改性白炭黑 XSi69 和 HSi69 一直持续失质量在 9% 和 10% 左右 (温度大约 850 °C), 因此认为失质量比 0Si69 明显的主要原因就是除了硅羟基缩合脱水以外, 同时还包括白炭黑表面改性接枝的 Si69。同时进一步说明 Si69 和白炭黑通过共价键连接, 在高温下 (大约 800 °C 以上) 才可以破坏, 配合 FT-IR 图谱分析, 进一步表明 XSi69 表面改性是成功的。

2.7 DBP 吸收值测试分析

单位质量白炭黑吸收邻苯二甲酸二丁酯的体积数来表征白炭黑的聚集结构度, 吸油值越大其结构度越大, 聚集体空隙容积越大, 其初次粒子分散度越大, 在橡胶有机质的分散就均匀。按国标 HG/T 3072—2008《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 吸收值的测定》进行测试, 样品 0Si69、XSi69、HSi69 的 DBP 值分别为 2.62、3.44、2.50 mL·g⁻¹。样品 XSi69 的吸油值比未改性的样品 0Si69 吸油值明显增大。样品 HSi69 后加改性剂改性与未改性样品 0Si69 吸油值差别不明显。样品 XSi69 的结构度最高, 介孔孔隙度最大, 更适合在有机相中的分散。

3 结论

1) Si69 的加入在一定程度上抑制了白炭黑粒子之间的粘连与团聚, 提高了白炭黑初次粒子的分散性及三次聚集体的结构度。

2) XSi69 样品制备过程表明, 整个反应过程中体系中水解好的改性剂在白炭黑一次粒子生成时表面的硅羟基就可以与 Si69 水解活性基团进行结合, 减小了初次粒子的极性和初次粒子与水之间的氢键作用力。

3) 样品 HSi69 白炭黑粒子已经是团聚状态的三次粒子, 改性效果没有 XSi69 直接对初次粒子改性的效果明显。

参考文献 (References):

- [1] 于欣伟, 陈姚. 白炭黑的表面改性技术[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2002, 1(6):12-16.
- [2] 郑丽华, 刘钦甫, 程宏飞. 白炭黑表面改性研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(1):12-15.
- [3] 周军, 陈新民. 橡胶用沉淀法白炭黑的现状与发展趋势[J]. 橡胶科技, 2014(5):9-13.
- [4] WITTOON T, TEPSARN S, KITTIPOKIN P, et al. Effect of pH and chitosan concentration on precipitation and morphology of hierarchical porous silica[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(19/20): 3513-3519.
- [5] BAŁDYGA J, JASIŃSKA M, JODKO K, et al. Precipitation of amorphous colloidal silica from aqueous solutions-aggregation problem[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 77(1):207-216.
- [6] NORDSTRÖM J, SUNDBLOM A, JENSEN G V, et al. Silica/alkali ratio dependence of the microscopic structure of sodium silicate solutions[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 397(5):9-17.
- [7] DANG V Q, SARAWADE P B, HILONGA A, et al. Facile route for preparation of silver nanoparticle-coated precipitated silica[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(9):4250-4256.
- [8] XIONG W, YANG D, ZHONG R, et al. Preparation of lignin-based silica composite submicron particles from alkali lignin and sodium silicate in aqueous solution using a direct precipitation method[J]. Industrial Crops & Products, 2015, 74:285-292.
- [9] DING H, LI J, GAO Y, et al. Preparation of silica nanoparticles from waste silicon sludge[J]. Powder Technology, 2015, 284:231-236.
- [10] ZULFIQAR U, SUBHANI T, HUSAIN S W. Synthesis and characterization of silica nanoparticles from clay [J]. Biomacromolecules, 2015, 4(1):91-96.
- [11] ZULFIQAR U, HUSSAIN S Z, AWAIS M, et al. In-situ synthesis of bi-modal hydrophobic silica nanoparticles for oil-water separation[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 508:301-308.
- [12] ZULFIQAR U, SUBHANI T, WILAYAT HUSAIN S. Towards tunable size of silica particles from rice husk[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 429:61-69.
- [13] DRUMMOND C, MCCANN R, PATWARDHAN S V. A feasibility study of the biologically inspired green manufacturing of precipitated silica[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244(1):483-492.
- [14] 张先亮, 唐红定, 廖俊. 硅烷偶联剂—原理、合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011:16-19
- [15] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010:357-358.