

白炭黑表面改性研究现状及进展

邱明华¹, 李强^{1,2,3}, 念保义^{1,3}, 张声河⁴, 雷金英¹, 周梦琪¹

(1. 三明学院 资源与化工学院 福建 三明 356004; 2. 福建省资源环境监测与可持续经营利用重点实验室 福建 三明 356004; 3. 三明市氟化工产业技术研究院 福建 三明 356004; 4. 福建省沙县金沙白炭黑制造有限公司 福建 三明 356004)

摘要: 白炭黑是橡胶工业中非常重要的补强剂, 目前市场上主要是采用沉淀法进行生产。但沉淀法生产的白炭黑直接应用时效果较差, 在工业应用前大多需要进行改性处理。通过分析国内外白炭黑改性技术研究现状, 归纳总结出了表面接枝改性、偶联剂改性、离子液改性、大分子界面改性及并用改性 5 种白炭黑改性技术的特点, 其中偶联剂改性为目前工业应用上的主要改性工艺, 而其他改性工艺由于生产成本、改性效果、产品稳定性等因素暂未实现大规模工业应用。

关键词: 白炭黑; 表面接枝改性; 偶联剂改性; 离子液改性; 大分子界面改性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.007

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0040-08

白炭黑即水合二氧化硅, 化学通式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 是橡胶工业中良好的补强剂^[1-2]。根据生产工艺不同白炭黑的生产方法可分为气相法和沉淀法: (1) 气相法又称干法或热解法, 是使用四氯化硅与氧气、氢气在高温条件下反应制备白炭黑, 其产品具有纯度高、分散性好和比表面积大等优势。但气相法的生产成本高、效率低、产量少, 目前主要用于电子封装材料、树脂复合材料、药物载体和化妆品等领域^[3-4]; (2) 沉淀法也称湿法, 是采用硅酸盐和强酸反应制备白炭黑。沉淀法所制备白炭黑纯度较低、表面呈亲水性且粒径较大, 但其生产成本和技术要求远低于气相法, 且原料价格低廉、易于获取, 目前更加适合大规模工业生产, 其产品已被广泛应用于橡

胶制品、农业化学制品、日用化工制品、造纸填料等领域^[5-7]。

由于技术及生产成本等原因, 目前白炭黑的工业生产以沉淀法为主, 所生产出的白炭黑表面含有大量羟基等极性基团, 导致其极易吸附水分子、分散性较差、易发生二次聚集等问题, 从而影响白炭黑的工业应用效果^[8-9]。因此白炭黑在工业应用前大多需要进行改性处理, 以提高其工业应用性能。

白炭黑的改性方法通常可分为物理改性法和化学改性法, 其中物理改性法主要是通过超声波或物理吸附等方式对白炭黑粒子的表面进行改性处理。由于物理改性法所获产品的稳定性较差、性能指标不易控制等原因, 目前其相关研究及工

收稿日期: 2019-03-07; 改回日期: 2019-03-17

基金项目: 三明市科技项目 (2017-G-4); 福建省矿山生态修复工程研究中心开放基金项目 (MECERC20131008); 福建省大学生创新训练项目 (201911311047)

作者简介: 邱明华 (1997-), 男, 学生, 研究方向为白炭黑制备及改性。

通讯作者: 李强 (1988-), 男, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为资源综合利用, 电话: 18065980136; Email: 850128678@qq.com。

业应用均很少^[10-11]；而化学改性法主要是通过添加有机或无机改性剂与白炭黑粒子反应，从而改变其表面结构来达到改性的效果。化学改性法具有稳定性高、易于控制、产品性能好等特点，是目前白炭黑改性研究及工业应用的主要方向^[12-14]。

1 普通白炭黑存在的问题

由沉淀法制备出的普通白炭黑粒子是由一个硅原子和四个氧原子通过共价键结合而成，其表面的氧原子易与氢原子键合形成羟基基团，且单个白炭黑粒子的粒径非常小，通常在 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 左右。由于这种特殊的物理化学结构，普通白炭黑粒子在形成聚集体时易产生表面大量吸附水分子、分子间易发生二次聚集、比表面积过大等问题，从而影响其工业应用的效果^[15-16]，具体表现如下：

(1) 表面呈亲水性：由于白炭黑聚集体表面含有大量极性的羟基，会对外界水分子产生极强的吸附作用，使其表面吸附大量水分子。在橡胶制品加工过程中白炭黑粒子表面吸附的大量水分子在混炼胶硫化时会使混炼胶体出现气泡和空洞从而影响胶体的性能。同时，橡胶制品表面一般不具有极性，而白炭黑表面含有大量的极性羟基，导致两者的相容性较差，从而影响白炭黑的补强效果。

(2) 分散性差：白炭黑的结构是链枝状聚集体，沉淀法生产出的普通白炭黑在形成聚集体时易发生二次聚集且结构不易被破坏。相比于气相法制备的白炭黑粒子，沉淀法生产的普通白炭黑粒子在聚集时经常交联成一个整体，从而导致白炭黑粒子的分散性变差。作为工业补强剂使用时，分散性较差不利于白炭黑与补强基体结合，会降低其补强效果。

(3) 比表面积过大：白炭黑粒子粒径较小比表面积大，虽然较大的比表面积在橡胶补强过程中通常起促进作用，但过大的比表面积会增强白

炭黑粒子间内聚力，导致其在橡胶基体中不易分散，且在橡胶制品的加工过程中容易产生吸附大量促进剂、延迟硫化时间、产生过高的热量、烧焦基体等问题。

2 白炭黑改性机理及改性效果评价参数

普通白炭黑由于自身物理化学结构的问题，导致其在工业应用过程中受到诸多限制，而经过改性处理后，白炭黑的工业应用效果将得到大幅提升。目前工业应用上的白炭黑改性大多采用化学改性法。

2.1 白炭黑改性机理

白炭黑的化学改性机理是通过化学反应改变白炭黑表面基团的结构和分布来改善其物理化学性质从而达到改性的效果^[17]。改性后白炭黑粒子表面基团的结构和分布将发生变化，见图1。

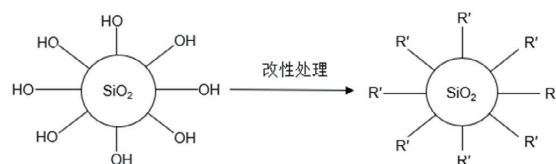


图1 白炭黑改性机理

Fig. 1 Modification mechanism of precipitated silica

从而导致白炭黑性能的提升：(1) 白炭黑表面吸附的水分子减少，使其由亲水性表面转变为疏水性表面；(2) 白炭黑表面接枝的官能团之间存在相互作用，从而降低白炭黑粒子间的内聚力，提高其分散性；(3) 白炭黑表面接枝的官能团更容易与其他有机基体相互作用，从而提高白炭黑粒子和有机基体的相容性，增强其补强效果。

2.2 白炭黑改性效果评价参数

白炭黑经过改性处理后，其工业应用性能大幅提升，可采用DBP值、接触角、粒径范围等参数对其改性效果进行衡量^[18-19]，各表征参数及其影响效果见表1。

表 1 白炭黑改性效果评价参数

Tab 1 Property-evaluating parameters of precipitated silica modification

参数	含义	影响效果
DBP 值	白炭黑所能吸收邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 的体积与白炭黑质量的比值	由白炭黑的结构性、比表面积、平均粒径等多种因素共同决定, 在一定范围内 DBP 值越高表面各项指标越好
接触角	水液滴在涂层表面所形成的角度	接触角越大表明白炭黑疏水性越强。
比表面积	1g 白炭黑所具有的总面积	比表面积大有利于白炭黑和橡胶基体结合。
粒径范围	白炭黑粒子的粒径大小区间	粒径范围越小表明白炭黑分散性越高, 改性效果越好。
剩余羟基数	白炭黑改性前后的羟基数比值	可直观表征改性反应进行的程度。
FI-IR 图谱	傅里叶红外光谱仪 (FI-IR) 分析	根据 FI-IR 图谱的官能团吸收峰处是否有峰值, 判断改性是否成功

3 白炭黑的改性工艺

白炭黑化学改性工艺主要可以分为表面接枝改性、偶联剂改性、离子液改性、大分子界面改性及并用改性, 各改性工艺的特点见表 2。

表 2 各白炭黑改性工艺的特点

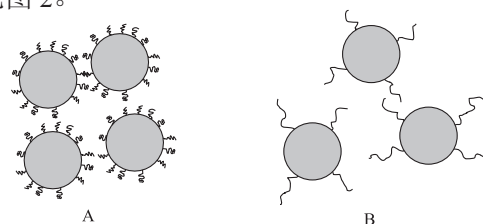
Tab 2 Characteristics of precipitated silica modification technology

改性工艺	工艺特点	工艺应用
表面接枝改性	通过在粒子表面接枝与基体性质相似的聚合物来改善粒子和基体相容性。	适合接枝分子量较小的聚合物, 接枝的聚合物分子量较高时条件苛刻。
偶联剂改性	通过偶联剂上的官能基团和粒子表面的亲水性基团反应, 改变粒子表面结构。	改性效果较好, 应用广泛。
离子液改性	离子液与白炭黑粒子反应产生以氢键连接的聚合物, 降低粒子间聚集能力、提高分散性。	改性剂不挥发、低污染、性质稳定, 但改性效果较差。
大分子界面改性	大分子界面改性剂与白炭黑通过偶极键和氢键相互结合。	能够和偶联剂相互协同补强基体, 但单独使用时补强效果较低。
并用改性	通过白炭黑与其他材料并用改性, 结合各自优势以提高橡胶制品整体性能。	能够结合两种改性剂的优势增强基体的综合性能, 但改性效果与改性剂配比密切相关。

3.1 表面接枝改性

表面接枝改性法的原理是通过化学接枝法在白炭黑的表面接枝与基体聚合物 (如橡胶) 性质

相同的大分子聚合物, 一方面能够增强粒子与基体之间的作用力并改变粒子表面的极性, 另一方面也能提高白炭黑自身的分散性^[20-21]。表面接枝法根据接枝的方法不同可分为“Grafting from” (主链接枝法) 和“Grafting to” (接枝到主链法), 前者可以精准的控制接枝的分子量和接枝密度, 但后期位阻大, 接枝的分子量较小; 后者能够接枝较高分子量的分子链且位阻效应相对较低但条件较为苛刻^[22]。表面接枝改性后的接枝结构示意图见图 2。



(A 为主链接枝法, B 为接枝到主链法)

图 2 接枝结构

Fig. 2 Structures of grafting

Natarajan 等^[23]研究发现, 白炭黑与有机聚合物基体 (如橡胶) 相结合时由于白炭黑的焓不相容导致结合效果降低。通过提高白炭黑的接枝密度和降低分子量可以提高白炭黑粒子的分散性, 但相容性会降低; 通过提高白炭黑接枝的分子量, 降低其接枝密度可以提高白炭黑粒子相容性, 但分散性会降低; 若将二者组合使用可以结合二者优势, 提高白炭黑粒子结合的综合性能。

尹启彦等^[24]研究了表面接枝改性白炭黑对溶聚丁苯橡胶 (SSBR) 的裂纹生长的影响。结果表明, 经过改性白炭黑补强处理后的 SSBR 裂纹生长速率明显降低, 裂纹韧带变细且分布更加均匀, 抗开裂性能提高。

3.2 偶联剂改性

偶联剂改性的原理是利用偶联剂上的部分官能基团与白炭黑表面的羟基发生化学反应, 以此改变白炭黑表面的基团结构和分布来提高与基体的相容性以及自身的分散性^[25-26], 见图 3。

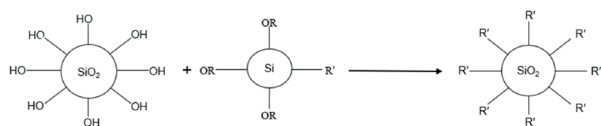


图3 偶联剂改性基本原理

Fig.3 Rationale of coupling agent modification

偶联剂改性具有改性效果好、反应可控性高等优点，是目前应用最广的改性方法之一。目前使用较为广泛的偶联剂有硅烷偶联剂、硅氧烷偶联剂和硅氮烷偶联剂等。在实际应用中偶联剂改性的主要工艺分为混合反应、冷却分离、重复洗涤和沉淀四个步骤，见图4。

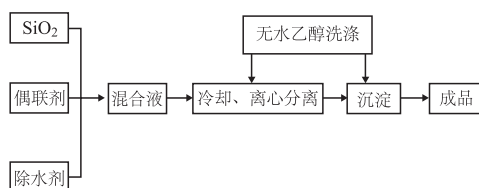


图4 偶联剂改性工艺流程

Fig.4 Process of coupling agent modification

崔凌峰等^[27]对比了三种比较常用的偶联剂Si 69、KH 570和11-100对白炭黑的改性效果。结果表明，经过偶联剂处理后白炭黑样品的平均粒径、吸油值、疏水性等参数均明显的提升。若以改性产品表面所剩余的羟基数量作为标准，则Si 69的改性效果最好，其样品表面羟基数相比改性前减少了63.77%，KH 570和11-100的羟基数减少量分别为49.21%和38.40%。

乔志川等^[28]研究了偶联剂Si 69对白炭黑的改性效果。结果表明，偶联剂Si 69与白炭黑二者成功通过共价键结合，表面羟基数减少，且经过偶联剂处理后的白炭黑比表面积和吸油值均明显增大，改性效果显著。

3.3 离子液改性

离子液体也称室温离子液体，是由有机阳离子与有机或无机阴离子构成，在100℃以下呈液态的熔盐。离子液改性是采用离子液体改性剂代替传统的有机相改性剂来改性白炭黑，离子液相较于传统有机相改性剂具有室温下呈液态、导电性

强、稳定性高和溶解性好等优势，且其不挥发、不易产生污染，更加符合绿色生产的要求^[29]。离子液改性的作用原理目前尚不明确，类延达等^[30]经过研究，推测其原因可能是离子液和白炭黑粒子发生化学反应，产生了以氢键连接的聚合物和接枝物改变了白炭黑的表面结构，使其表面羟基数目减少，降低了白炭黑粒子间的聚集能力，从而提高白炭黑的分散性。离子液改性工艺流程较为简单，在白炭黑和离子液的混合体系中加入一定量的无水乙醇后再放入恒温水浴箱中反应，待反应充分后干燥即可得到改性白炭黑，见图5。

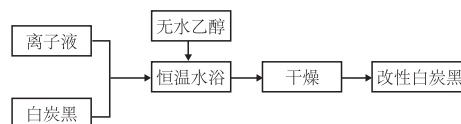


图5 离子液改性工艺流程

Fig.5 Process of ionic liquid modification

王兵辉等^[31]研究了离子液改性剂氯化-1-烯丙基-3-甲基咪唑（AMI）对白炭黑/天然橡胶的改性效果。结果表明，AMI成功负载到白炭黑表面，白炭黑样品的分散性和吸附基体能力均有所提高，橡胶基体的力学性能和硫化性质也有不同程度的提升。

孙雪洋等^[32]用丁苯橡胶作（SBR）作为补强基体，比较了两种离子液改性剂氯化-1-烯丙基-3-甲基咪唑（AMI）和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐（BMI）的改性效果。结果显示，添加离子液改性剂后SBR的硫化特性、物理性能和动态物理特性均有不同程度的提升，其中硫化特性的提升效果最为明显；通过对比，BMI的综合改性效果更好，但AMI的结合胶含量略高于BMI。

3.4 大分子界面改性

大分子界面改性所用的改性剂是一种含有极性基团的大分子聚合物，在与白炭黑粒子的改性反应过程中，大分子界面改性剂的分子主链能够在引入较多极性环氧基团的同时保持基本的主链结构，以此提高白炭黑粒子与基体之间的相容性，

达到较好的界面改性效果^[33]。廖禄生等^[34]通过研究发现,大分子界面改性剂可与偶联剂协同作用改善胶体在混炼过程中的抗絮凝效果,推测其原因可能是大分子界面改性剂与偶联剂在混炼过程中相互作用形成了新型界面结构。

王彦等^[33]用大分子界面改性剂环氧化杜仲胶、表面接枝改性剂马来酸酐和偶联改性剂 KH-550 分别对丁苯橡胶/白炭黑复合材料中的白炭黑进行改性处理,并对改性后产品的硫化特性、力学性能、分散性等进行了分析测试。结果表明,三种改性剂都能大幅提高复合材料的性能,其中大分子界面改性剂环氧化杜仲胶对耐磨性、力学性能及动态力学性能的提升效果优于其他两种改性剂。

3.5 并用改性

炭黑和白炭黑都是橡胶工业良好的补强剂,其中炭黑是橡胶工业最常用的补强剂之一,炭黑的特殊结构可以增强橡胶材料的拉伸和撕裂强度并改善其耐磨、耐寒等性能;而白炭黑作为补强剂可以显著提高橡胶制品的滚动阻力和抗湿滑性等,但其单独使用效果不如炭黑。

大量研究表明,炭黑和白炭黑并用作为补强剂可以结合二者优势提高橡胶制品的整体性能。邵光谱等^[35]研究了不同配比的炭黑/白炭黑填料改性前和改性后对补强溶聚丁苯橡胶(SSBR)的补强效果差异。结果表明,并用改性补强处理能够提高 SSBR 的综合性能且效果优于单一改性。

林静等^[36]通过溶胶-凝胶法用白炭黑(Silica)和埃洛石纳米管(HNTs)成功制备出一种新型的纳米材料 Silica-g-HNTs,并利用扫描电子显微镜和傅里叶红外光谱等分析方法对 Silica-g-HNTs 进行分析,结果表明:绝大部分的白炭黑颗粒都结合在埃洛石纳米管表面,且二者是通过化学键结合的方法形成一种具有特殊结构的纳米杂化粒子。用改性后的纳米杂化粒子(Silica-g-HNTs)补强

丁苯橡胶(SBR)并与 HNTs 单一补强效果进行对比,结果表明:Silica-g-HNTs 的补强效果优于 HNTs,且 SBR/Silica-g-HNTs 复合材料的动态性能优越、发展潜力较高。

4 白炭黑改性的生产实践

福建省三明市是我国白炭黑的重要生产地,其白炭黑产量占全国白炭黑总产量的近六分之一。目前,三明市内已具有三明市丰润化工有限公司、沙县金沙白炭黑制造有限公司、三明正元化工有限公司、三明同晟化工有限公司等多家国内知名的白炭黑生产企业,其中沙县金沙白炭黑制造有限公司和三明市丰润化工有限公司的高性能改性白炭黑产品均获得“福建名牌产品”称号。据调查,沙县金沙白炭黑制造有限公司和三明市丰润化工有限公司的高性能改性白炭黑主要是采用目前技术比较成熟、改性效果较好的偶联剂改性方法进行生产,其改性白炭黑产品的主要质量指标见表 3。

表 3 企业改性白炭黑产品主要质量指标
Tab 3 The main quality index of modified precipitated silica products

质量指标	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	DBP 吸收值 / (mlg ⁻¹)	二氧化硅 (干基) / %	加热 减量 / %	灼烧 减量 / %	pH 值
沙县金沙白炭黑	260~300	3.0~3.3	≥ 98	4.0~6.0	≤ 5.0	5.0~8.0
三明市丰润化工	220~260	3.3~3.5	≥ 92	4.0~6.0	≤ 6.0	6.0~7.0
HG/T 3061-2009	≥ 191	2.00~3.50	≥ 90	4.0~8.0	≤ 7.0	5.0~8.0

(备注:HG/T 3061-2009 标准为:橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅)

目前,国内白炭黑质量标准主要是采用化工行业标准:橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅(HG/T 3061-2009),此标准首先根据白炭黑的比表面积大小分为:A、B、C、D、E、F 六个等级,其中最高等级 A 级要求比表面积 ≥ 191 m²/g。由表 3 可知,沙县金沙白炭黑与三明市丰润化工的改性白炭黑产品均达到 A 级,且沙县金沙白炭黑的产品比表面积远高于 A 级标准;此外,DBP 吸收值是白炭黑改性效果的另一重要衡量指标,在一定范围内 DBP 值越高表面各项指标越好。沙县金沙

白炭黑与三明市丰润化工的改性白炭黑产品 DBP 值均在标准范围内的较高区间,表明其各项指标均比较优异。因此,企业生产实践表明:目前偶联剂改性是一种技术比较成熟、改性效果较好、产品质量较高、改性成本合理的白炭黑改性方法,也是目前工业应用上最主要的白炭黑改性方法。

5 结 语

白炭黑是橡胶工业中一种非常重要的补强剂,目前受技术及生产成本等因素的限制,在工业应用上主要以沉淀法生产为主。但沉淀法制备的白炭黑直接进行工业应用时效果较差,通常需要进行化学改性处理。现阶段白炭黑化学改性处理的主要工艺包括表面接枝改性、偶联剂改性、离子液改性、大分子界面改性及并用改性,各改性工艺虽然均具有各自的优势及特点,但目前在工业应用上主要是以偶联剂改性为主,而其他改性工艺由于生产成本、改性效果、产品稳定性等因素暂未实现大规模工业应用。随着科技发展和国际社会对绿色生产的重视,高性能白炭黑在橡胶工业中的地位将变得越来越重要,因而白炭黑改性除了偶联剂改性工艺外,其他如具有低污染特征的离子液改性、产品具有高性能特征的并用改性以及其他一些新的改性工艺也将得到开发完善,从而实现白炭黑工业生产的高性能绿色发展。

参考文献:

- [1] 李至秦,武莉莉,李保山,等.氟硅酸钠为原料制备纳米白炭黑及高含氟溶液[J].无机盐工业,2014,46(12):29-33.
Li Z Q, Wu L L, Li B S, et al. Sodium Fluorosilicate Used as the Raw Material to Prepare Nano-silica and High-fluorine Solution[J]. Inorganic salt Industry, 2014, 46 (12): 29-33.
- [2] 郭轶琼,朱春雨.绿色轮胎用高分散白炭黑发展现状[J].无机盐工业,2018,50(4):1-5.
Guo Y Q, Zhu C Y. Development status of highly-dispersed silica for green tire[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(4): 1-5.
- [3] Lee DW, Yoo BR. Advanced silica/polymer composites:

Materials and applications[J]. JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 2016, 38: 1-12.

- [4] 戴文忠,吴钰娟,戴超,等.一种气相-溶胶凝胶法制备纳米白炭黑的方法[P].中国,107697919A.2018-02-16.

Dai W Z, Wu Y J, Dai C, et al. The invention relates to a method for preparation of nano-silica by aerosol - sol-gel method[P] China, 107697919A.2018-02-16.

- [5] Wehmeier A, Ochendusko A, Maschke, D, et al. Precipitated Silica - Morphology Control[J]. Kgk-Kautschuk Gummi kunststoffe, 2018, 71(6): 56-58.

- [6] 张周赫,张忆,李春山,等.白炭黑合成工艺研究[J].无机盐工业,2016,48(11):49-51.

Zhang Z H, Zhang Y, Li C S, et al. Study of preparation process of white carbon black[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(11): 49-51.

- [7] 陈南飞,卢爱平,王明贺,等.一种高分散沉淀白炭黑的制备方法及其得到的沉淀白炭黑[P].中国,108069430A,2018-05-25.

Chen N F, Lu A P, Wang M H, et al. The invention relates to a method for preparing highly dispersed precipitated silica and the precipitated silica obtained from it[P]. China, 108069430A, 2018-05-25.

- [8] Zhong BC, Jia Z X, Hu D C, et al. Reinforcement and reinforcing mechanism of styrene-butadiene rubber by antioxidant-modified silica [J]. composites part a-applied science and manufacturing, 2015, 78: 303-310.

- [9] 高中飞,王明贺,陈南飞,等.硅烷偶联剂 A171 湿法改性白炭黑及其应用[J].现代化工,2018,38(2):79-82,84.

Gao Z F, Wang M H, Chen N F, et al. Modification of silica by silane A171 via wet method and applications[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(2): 79-82, 84.

- [10] Crucho CIC, Baleizao C, Farinha JPS. Functional Group Coverage and Conversion Quantification in Nanostructured Silica by ^1H NMR[J]. analytical chemistry, 2017, 89(1): 681-687.

- [11] 范宗青.白炭黑表面构筑高分子刷及其应用研究[D].绵阳:西南科技大学,2016.

Fan Z Q. Study on building polymer brush on silica surface and its application [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.

- [12] Boyd D A, Frantz J A, Bayya S S, et al. Modification of nanostructured fused silica for use as superhydrophobic, IR-transmissive, anti-reflective surfaces[J]. optical materials, 2016, 54: 195-199.

- [13] Kang T, Jang I, Oh S G, et al. Surface modification of

silica nanoparticles using phenyl trimethoxy silane and their dispersion stability in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects,2016,501:24-31.

[14] 王慧慧,朱炳龙,童霏,等.PEG 改性制备高分散白炭黑的研究[J].硅酸盐通报,2015,34(12):3717-3720,3725.

Wang H H, Zhu B L, Tong F, et al. Modification of Polyethylene Glycol on the High Dispersed White Carbon Black During the Preparation Process[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015,34(12): 3717-3720, 3725.

[15] 张娟,杨保俊,王超,等.高分散纳米沉淀白炭黑的制备[J].无机盐工业,2018,50(5):25-29.

Zhang J, Yang B J, Wang C, et al. Preparation of highly dispersed nanometer silica[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018,50(5): 25-29.

[16] 邵水源,鲁杰,杜珣涛,等.气相法白炭黑表面改性及对发泡硅橡胶的性能影响[J].化工新型材料,2018,46(2):238-241.

Shao S Y, Lu J, Du X T, et al. Fumed silica surface modification and the influence on the performance of foam silicone rubber[J]. New Chemical Materials, 2018,46(2): 238-241.

[17] 穆晓东,崔雨果,方庆红,等.白炭黑的功能化改性及其改性橡胶基复合材料的制备与表征[J].复合材料学报,2017,34(1):67-74.

Mu X D, Cui Y G, Fang Q H, et al. Preparation and characterization of functionalization of silica and its rubber matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017,34(1): 67-74.

[18] 王苗捷,郝雅娟,杨恒权,等.碳化法制备高比表面积白炭黑工艺研究[J].无机盐工业,2016,48(3):59-62.

Wang M J, Hao Y J, Yang H Q, et al. Preparation technology of white carbon black with high specific surface area by carbonation[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016,48(3): 59-62.

[19] 顾珊,常艳,张江林,等.高压均质-沉淀法制备高分散纳米白炭黑研究[J].无机盐工业,2018,50(2):66-69,74.

Gu S, Chang Y, Zhang J L, et al. Preparation of highly dispersed nanosilica from rice husk by a precipitation method combined with high pressure homogenization[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018,50(2): 66-69, 74.

[20] 张小兵,张洪影,闫发辉,等.白炭黑改性及其对橡胶应用性能的影响[J].科学通报,2016,61(31):3338-3347.

Zhang X B, Zhang H Y, Yan F H, et al. Modification of silica and its effect on the performance of rubber[J]. Chinese Science Bulletin, 2016,61(31): 3338-3347.

[21] 戴文忠,吴钰娟,戴超,等.一种利用粉煤灰制备乙烯基接枝改性白炭黑的方法[P].中国:107804853A.2018-03-16.

Dai W Z, Wu Y J, Dai C, et al. The invention relates to a square method for preparing vinyl graft modified silica by using fly ash[P]. China: 107804853A.2018-03-16.

[22] Benkova Z, Cordeiro M N D S. Molecular Dynamics Simulations of Poly(ethylene oxide) Grafted onto Silica Immersed in Melt of Homopolymers[J]. langmuir, 2015,31:1254-10264.

[23] Natarajan. Thermomechanical Properties of Bimodal Brush Modified Nanoparticle Composites [J]. macromolecules, 2013,46(12): 4909-4918.

[24] 尹启彦,王丽婷,曹喜娟,等.接枝改性白炭黑对溶聚丁苯橡胶裂纹生长行为的影响[J].高分子材料科学与工程,2017,33(2):167-171.

Yin Q Y, Wang L T, Cao X J, et al. Influence of Grafted Silica Particles on the Crack Growth Behavior of Solution Polymerized Butadiene Styrene Rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017,33(2): 167-171.

[25] 谷亨达,韩聪,荆莹,等.一种改性白炭黑及其制备方法[P].中国:107973935A.2018-05-01.

Gu H D, Han C, Jing Y, et al. The invention discloses a modified silica and a preparation method thereof [P]. China: 107973935A, 2018-05-01.

[26] 石从云,朱梦宇,杨健,等.KH-550 对光棒废料中提取的白炭黑疏水化改性研究[J].无机盐工业,2015,47(10):41-44.

Shi C Y, Zhu M Y, Yang J, et al. Study on modification of silica obtained from optical fiber preform waste by KH-550[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015,47(10): 41-44.

[27] 崔凌峰,熊玉竹,戴骏,等.改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(5): 158-163.

Cui L F, Xiong Y Z, Dai J, et al. Preparation and Characterization of Modified Silica/Natural Rubber Composite Material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017,33(05): 158-163.

[28] 乔志川,余力,刘迪,等.不同改性方式对沉淀白炭黑性能的影响[J].中国粉体技术,2017,23(5):68-72.

Qiao Z C, Yu L, Di Liu, et al. Effect of different modification methods on properties of precipitated silica[J]. China Powder Science and Technology, 2017,23(5): 68-72.

[29] 张训龙.一种橡胶制品用离子液体-防老偶联剂改性纳米白炭黑的方法[P].中国:109135345A.2019-01-04.

Zhang X L. The invention relates to a method for the

modification of nano-silica by ionic liquid - anti-aging coupling agent for rubber products[P]. China: 109135345A, 2019-01-04.

[30] 类延达. 室温离子液体改性橡胶 / 填料复合材料 [D]. 广东: 华南理工大学, 2011.

Lei Y D. Rubber/filler composite modified by room temperature ionic liquids[D]. Guangdong: South China University of Technology, 2011.

[31] 王兵辉, 熊玉竹, 吴胜学, 等. 离子液体改性白炭黑 / 天然橡胶复合材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 84-90, 98.

Wang B H, Xiong Y Z, Wu S X, et al. Preparing and Property of Ionic Liquid Modified SiO₂/Natural Rubber Composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(05): 84-90, 98.

[32] 孙雪洋, 刘涛, 杜爱华, 等. 离子液体改性白炭黑补强丁苯橡胶性能的研究 [J]. 橡胶工业, 2018, 65(41): 416-420.

Sun X Y, Liu T, DU A H, et al. Properties of Ionic Liquids Modified Silica Reinforced SBR[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(4): 416-420.

[33] 王彦, 夏琳, 辛振祥, 等. PEG 环氧化杜仲胶改性丁苯橡胶 / 白炭黑复合材料的制备与性能 [J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(2): 115-119.

Wang Y, Xia L, Xin Z X. Preparation and properties of epoxide

eucommia gum modified styrene-butadiene rubber/silica composites[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2018, 41(02): 115-119.

[34] 廖禄生, 张福全, 王兵兵, 等. 环氧化天然橡胶对天然橡胶 / 白炭黑湿法母炼胶性能的影响 [J]. 热带作物学报, 2016, 37(7): 1387-1393.

Liao S L, Zhang Q F, Wang B B, et al. Effect of epoxide natural rubber on the properties of natural rubber/silica hydrometallurgy[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2016, 37(7): 1387-1393.

[35] 邵光谱. 改性炭黑 _ 白炭黑补强国产溶聚丁苯橡胶的性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.

Shao G P. Study on the properties of modified carbon black / silica reinforced domestic ssbr [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018.

[36] 林静. 新型 HNTs-Silica 杂化材料及其多功能负载型橡胶助剂与丁苯橡胶复合材料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.

Lin J. The Study of A Novel Hybrid Material HNTs-Silica and Its Multi-functional Supported Rubber Additives and Styrene Butadiene Rubber Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.

Research Status and Development of Precipitated Silica Surface Modification

Qiu Minghua¹, Li Qiang^{1,2,3}, Nian Baoyi^{1,3}, Zhang Shenghe⁴, Lei Jinying¹, Zhou Mengqi¹

(1. Resources and Chemical Engineering of San Ming University, Sanming, Fujian China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Resources and Environment Monitoring & Sustainable Management and Utilization, Sanming, Fujian, China; 3. Science and Technology on Sanming Academy of Fluoric Chemical Industrial Technology, Sanming, Fujian, China; 4. Fujian Jinsha Precipitated Silica Manufacturing Co., Ltd., Sanming, Fujian, China)

Abstract: Silica was a very important reinforcing agent in rubber industry and it was produced by precipitation method principally at present. Because of the direct application effect was unsatisfactory, the precipitated silica needed modification treatment before industrial application. By analyzing the domestic and international research status of the precipitated silica modification, the features of surface grafting modification, coupling agent modification, ionic liquid modification, macromolecule interfacial modification and blend modification were summarized. In these modification technologies, the coupling agent modification was the most widely used at this stage, while other modification technologies had yet to achieve large-scale industrial applications because of production cost, modification effect, product stability and so on.

Keywords: Precipitated silica; Surface grafting modification; Coupling agent modification; Ionic liquid modification; Macromolecule interfacial modification