

文章编号:1674-2869(2011)09-0016-04

# 正辛醇改性白炭黑的表面工艺

辛高峰,何寿林<sup>\*</sup>,王火力,徐 玮

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以正辛醇为改性剂,对沉淀白炭黑表面进行改性. 探讨改性剂用量、改性温度、改性时间对改性白炭黑粘度的影响. 通过数据处理,综合分析得出改性的优化工艺条件为改性温度为 120 ℃,改性时间为 2 h,每 6.0 g SiO<sub>2</sub> 的改性剂正辛醇用量为 50 mL. 在该优化条件下,白炭黑的分散性增强,粘度明显降低,表面改性率达到 35.72%.

**关键词:**沉淀白炭黑;表面改性;正辛醇

**中图分类号:**TQ171.4<sup>+</sup>11

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.005

## 0 引 言

白炭黑的主要用途是在橡胶中起交联作用,作补强剂,其用量约占总产量的 80%~90%<sup>[1]</sup>. 然而,由于白炭黑内部的聚硅氧和外表面存在的活性硅醇基及其吸附水,使其呈亲水性,在有机相中难以湿润和分散,因而产品的应用性能受到影响. 因此,需要对其进行改性,使二氧化硅表面由亲水性变为疏水性,改善与有机物分子之间的相容性,拓宽其应用领域,提高材料的综合性能和产品的附加值<sup>[2]</sup>.

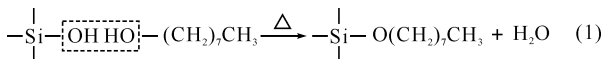
在工业生产中硅烷类偶联剂用于改性二氧化硅已得到广泛的应用,但它们存在的共同问题是难以控制副反应的发生,且修饰表面的性质对反应条件十分敏感,难以得到均一的功能化表面<sup>[3]</sup>. 而用醇类酯化法对二氧化硅进行表面改性是得到功能化表面的较好的选择,而且改性剂价格低廉. 笔者采用常规回流法,以正辛醇为改性剂,对苯磺酸为催化剂,对沉淀白炭黑进行表面改性,通过正交实验和数据处理得出优化改性条件,提高产品在橡胶中的应用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 表面改性机理

本实验采用正辛醇做为改性剂对白炭黑进行改性,反应过程中白炭黑颗粒均匀分散在正辛醇溶液中,正辛醇的—OH 与白炭黑表面的一OH 之间发生缩聚反应失去一分子 H<sub>2</sub>O,有机基团—O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>接枝到白炭黑的表面,其改性机

理如式(1).



### 1.2 主要原料和仪器

沉淀白炭黑为自制;正辛醇、对甲苯磺酸均为分析纯;液体石蜡,为化学纯. DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;101-2A 数显电热鼓风干燥箱;AR1140 电子分析天平;80-2 离心机;乌氏粘度计(毛细管内径 1.1~1.2 mm).

### 1.3 实验步骤

先用移液管取改性剂加入到三口烧瓶中,再加入催化剂. 将三口烧瓶放入到水浴锅中预热,当到达反应温度时,向三口烧瓶中加入 6.0 g 二氧化硅. 采用常规回流进行反应. 反应在恒温及恒速搅拌的情况下反应一定时间后,将三口烧瓶取出,迅速冷却结束反应. 将产品在离心机中用无水乙醇洗涤 3~4 次. 将洗涤后的产品放在表面皿上,放入 150 ℃ 的烘箱中烘烤 2~3 h. 将烘干的产品放入干燥器中,冷却至室温,即得产品.

### 1.4 分析方法

采用粘度测定法测定改性后白炭黑的改性效果. 未改性的白炭黑与有机溶剂相溶性很差,用超声振荡仪振荡后,白炭黑在液体石蜡中基本呈悬浮态,静止一段时间后会沉淀出来,但改性后的白炭黑根据改性效果的好坏和液体石蜡会出现不同程度的互溶. 用乌氏粘度计测定混合物的粘度,改性后白炭黑与液体石蜡的混合物的粘度均小于未改性白炭黑与液体石蜡混合物的粘度,粘度的减少量与改性效果

收稿日期:2011-07-09

作者简介:辛高峰(1986-),男,河南周口人,硕士研究生. 研究方向:分离工程与工艺.

指导教师:何寿林,副教授. 研究方向:分离工程与工艺. \* 通信联系人

的好坏成正比.这主要由于相容性好时,其相对运动产生的摩擦力就小,粘度就小;否则,粘度就大.粘度测定方法:将经表面改性后的白炭黑 0.10 g 与 10 mL液体石蜡混合;超声分散 30 min,用乌氏粘度计测定其在一定温度下的粘度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂用量的影响

在固定改性条件(白炭黑 6 g,改性剂的用量为 50 mL,改性时间为 3 h,改性温度为 110 ℃,搅拌速度为 50 r/s)下讨论催化剂的用量,结果如图 1.

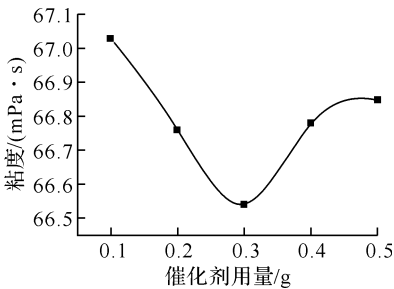


图 1 催化剂用量对实验结果的影响

由图 1 可知,随着催化剂用量的增加,改性效果出现先变好后变差的趋势,催化剂的用量为 0.3 g时,改性效果最好,这可能由于正辛醇改性白炭黑是一个可逆反应,加入少量的催化剂,同时提

高正负反应的反应速率,但正反应反应速率的增加量大于负反应反应速率的增加量,反应有利于正反应的进行,但达到一定值后,再增加催化剂的用量,由于反应生成的 H<sub>2</sub>O 量的增加,催化剂对反应的促进作用已经小于 H<sub>2</sub>O 对反应的抑制作用,出现改性效果变差的现象,因此确定实验条件催化剂用量为 0.3 g.

### 2.2 正交实验

采用 L<sub>16</sub>(5<sup>4</sup>)正交表,每个实验固定二氧化硅的质量为 6.0 g,催化剂用量 0.3 g.选取改性时间、改性温度、改性剂用量、搅拌速度作为正交实验的因素,因素水平见表 1.

表 1 因素水平表

Table 1 The level of factors

水平	因素			
	A 改性	B 改性	C 改性剂	D 搅拌速
	时间/h	温度/℃	用量/mL	度/(r/min)
1	1	90	20	20
2	2	100	30	30
3	3	110	40	40
4	4	120	50	50

正交实验数据及结果见表 2,由正交实验分析得出的优化条件:改性时间 2 h,改性温度 120 ℃,改性剂用量 50 mL,搅拌速度 50 r/s.方差分析见表 3.

表 2 正交试验结果

Table 2 The results of orthogonal test

实验号	因素				指标	
	A	B	C	D	e	粘度/(mPa·s)
1	1	1	1	1	1	73.73
2	1	2	2	2	2	79.24
3	1	3	3	3	3	71.61
4	1	4	4	4	4	67.8
5	2	1	2	3	4	68.22
6	2	2	1	4	3	66.1
7	2	3	4	1	2	66.53
8	2	4	3	2	1	65.68
9	3	1	3	4	2	69.07
10	3	2	4	3	1	67.8
11	3	3	1	2	4	67.38
12	3	4	2	1	3	66.95
13	4	1	4	2	3	68.22
14	4	2	3	1	4	68.65
15	4	3	2	4	1	72.88
16	4	4	1	3	2	66.95
K <sub>1</sub>	292.38	279.67	274.16	280.09		
K <sub>2</sub>	266.53	281.79	287.30	281.79		
K <sub>3</sub>	271.20	278.40	275.01	272.89		
K <sub>4</sub>	276.70	267.38	270.35	272.04		
k <sub>1</sub>	73.10	69.92	68.54	70.02		
k <sub>2</sub>	66.63	70.45	71.82	70.45		
k <sub>3</sub>	67.80	69.60	68.75	68.22		
k <sub>4</sub>	69.18	66.85	67.59	68.01		
R	6.46	3.60	4.24	2.44		

表 3 方差分析表

Table 3 The range analysis

指标	方差来源	偏差平方和	自由度	均方差	F 值	F 临界值	显著性
粘度/ (mPa·s)	因子 A	94.9	3	31.63	20.95	5.67	* *
	因子 B	31.11	3	10.37	6.87	5.67	*
	因子 C	40.49	3	13.50	8.94	5.67	*
	因子 D	18.4	3	6.13	4.06	5.67	
	误差	4.53	3	1.51			
	总偏差	189.43	15				

注:正交实验的置信度  $\alpha=0.01$ .

通过极差分析得出:影响改性后白炭黑粘度值大小的因素主次为  $A>C>B>D$ ;通过方差分析得出:改性时间对白炭黑粘度值影响最显著,改性剂用量次之,搅拌速度的影响效果最差,综合分析得出优化工艺方案为:A2,B4,C4,D4.

2.3 验证实验

在综合分析得出的优化工艺方案下进行验证实验,重复 4 组实验结果如表 4. 由表 4 可知 4 组实验结果重复性好,优化条件下改性白炭黑的粘度小于正交实验中改性白炭黑粘度的最小值.

表 4 验证实验结果

Table 4 The verification of experimental results

序号	1	2	3	4	平均值
粘度/(mPa·s)	63.48	63.75	63.14	63.36	63.52

3 白炭黑改性效果评价

采用 TI-IR 检测改性白炭黑效果. 改性前后图谱如图 2,3.

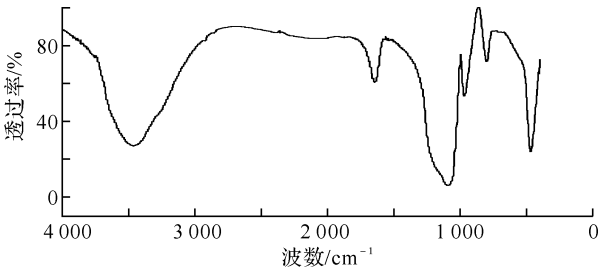


图 2 未改性白炭黑红外光谱图

Fig. 2 The infrared spectrum of unmodified silina

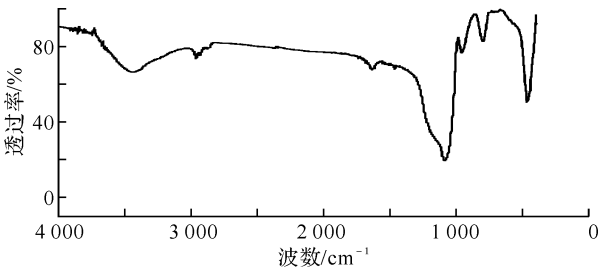


图 3 改性后白炭黑红外光谱图

Fig. 3 The infrared spectrum of Modified silina

从红外光谱图 2,3 对照中可知,475、804、960 和  $1\,107\text{ cm}^{-1}$  处分别对应白炭黑中 Si—O—Si 弯曲振动峰、Si—O—Si 对称伸缩振动峰、Si—O—H 弯曲振动峰和 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰,  $3\,451.91\text{ cm}^{-1}$  附近的宽峰是—OH 反对称伸缩振动峰, $1\,633.44\text{ cm}^{-1}$  附近的峰则是水的 H—OH 弯曲伸缩振动峰. 改性前后的红外光谱图的峰位置比较吻合. 改性前后谱图中在  $3\,451.91\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,633.44\text{ cm}^{-1}$ 、 $960\text{ cm}^{-1}$  附近的峰都明显减少,而且在  $2\,926.5\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,859.6\text{ cm}^{-1}$  处左右出现甲基、亚甲基特征峰,说明白炭黑表面成功接枝上有机基团.

根据白炭黑表面  $1\,107\text{ cm}^{-1}$  处出现的 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰改性前后不会发生变化,而  $960\text{ cm}^{-1}$  处出现的 Si—O—H 弯曲振动峰改性后会随着改性效果的好坏会出现不同程度的减小,假设峰高与浓度成线型关系,按图 4 取交点为基准,重点讨论  $960\text{ cm}^{-1}$  处(Si—O—H)峰高相对于  $1\,107\text{ cm}^{-1}$  处(Si—O—Si)峰高减少量来定义改性率.

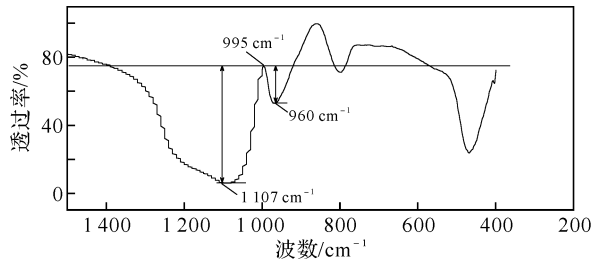


图 4 白炭黑表面 Si—O—Si 和 Si—O—H 透过率区的红外光谱

Fig. 4 The infrared spectrum of Si—O—Si and Si—O—H transmittance on silina surface

设图谱  $960\text{ cm}^{-1}$  处改性前、后峰高为 A、a;图谱  $1\,107\text{ cm}^{-1}$  处改性前、后峰高为 B、b,改性率  $y$  定义如式(1). 实验改性率及表面—OH 减少率为 35.72%.

$$y=\frac{b/B}{a/A}\times 100\%$$
 (2)

4 结 语

- a. 选用正辛醇作为改性剂,采用正交实验,通过极差和方差分析得出改性的优化条件为改性温度为 120 ℃,改性时间为 2 h,每 6.0 g SiO<sub>2</sub> 的改性剂正辛醇用量为 50 mL. 在该改性条件下,改性后的沉淀白炭黑产品的粘度为 63.52 mPa·s,而未改性的白炭黑的粘度为 84.37 mPa·s.
- b. 通过红外光谱分析,改性后由谱图上 2 926.5 cm<sup>-1</sup>和 2 859.6 cm<sup>-1</sup>处左右的甲基、亚甲基特征峰可知,白炭黑表面成功接枝上了正辛醇的烷基基团.
- c. 改性后白炭黑表面—OH 减少量按(2)式计

算改性率为 35.72%.

参考文献:

[1] 杨瑾. 白炭黑的市场应用及生产技术的发展趋势[J]. 化工科技市场,2007,30(1):27-30.

[2] 孙亚君,杨海琨. 气相法白炭黑的表面改性[J]. 有机硅材料及应用,1999(5):15-18.

[3] Vallant T, Kattner J, Brunner H, et al. Investigation of the formation and structure of self-assembled alkylsiloxane monolayers on silicon using in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy [J]. Langmuir, 1999,15(16):5339-5346.

[4] 李爱元,徐国财,邢宏龙. 纳米粉体表面改性技术及应用[J]. 化工新型材料,2002,30(10):25-28.

Surface modification of silica by n-octyl alcohol

XIN Gao - feng , HE Shou - lin , WANG Huo - li , XU Wei

(Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The precipitated silica's surface was modified with n-octyl alcohol. The effects of the dosage of modifier, modification temperature and time on modified silica viscosity were discussed. Through data processing and comprehensive analysis, the optimum modification conditions were obtained as follows: modified temperature was 120 ℃, modified time was 2 h, modifier dosage was 50 mL per 6.0 g SiO<sub>2</sub>. Under this optimized condition, the silica's dispersibility enhanced and the viscosity reduced obviously, The modification rate achieved 35.72%.

**Key words:** precipitated silica; surface modification; n-octyl alcohol

本文编辑:张瑞