

# 十二醇改性沉淀白炭黑工艺研究

崔益顺, 赵勇

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 选用十二醇作为改性剂对沉淀白炭黑进行表面处理。讨论了改性剂用量、改性时间和改性温度等因素对改性效果的影响, 用极差分析及方差分析得出优化工艺条件为: 改性剂用量 30 mL 十二醇 / 10 g 二氧化硅, 改性时间 70 min, 改性温度 70 °C, 在此条件下改性后产品的沉降体积为 3.55 mL/g, 活化度为 92.85%, 吸油值为 2.53 mL/g, 具有很好的疏水性。

**关键词:** 十二醇; 改性; 白炭黑

**中图分类号:** TQ 127.2

**文献标识码:** A

## 引言

沉淀白炭黑 (即沉淀二氧化硅) 是具有高韧性、耐高温、耐腐蚀、耐磨、红外吸收和电绝缘性好等优异性能的重要无机硅化合物, 是目前世界上大规模工业化生产产量最高的一种纳米粉体材料, 用途十分广泛, 它作为橡胶补强原材料主要用于鞋类、轮胎和其它浅色橡胶制品。全世界 70% 的白炭黑用于橡胶工业, 是优良的橡胶补强剂, 能改善胶接性和抗裂性<sup>[1-5]</sup>。然而, 由于二氧化硅内部的聚硅氧和外表面存在的活性硅羟基及其吸附水, 使其呈亲水性, 在有机相中难以湿润和分散, 与有机基体之间结合力差, 易造成界面缺陷, 使复合材料性能降低<sup>[6]</sup>。需要对二氧化硅进行表面改性, 减弱二氧化硅表面的极性, 降低二氧化硅表面的能态, 以提高纳米粒子与有机基体间的相容性, 以改善其应用效果, 提高产品的附加值, 拓展产品的应用领域。

本研究采用十二醇为改性剂, 二甲苯为辅助溶剂, 对甲苯磺酸为催化剂, 讨论改性温度、时间和改性剂用量等因素对产品性能指标的影响。通过正交实验和数据处理得出优化改性条件, 以提高产品在橡胶中的应用性能。

## 1 实验部分

### 1.1 工艺流程

实验流程如图 1 所示。

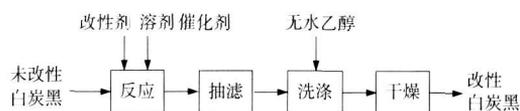


图 1 工艺流程

### 1.2 实验原料与仪器

沉淀白炭黑取自自贡中皓化工有限公司。十二醇、二甲苯、对甲苯磺酸和无水乙醇均为分析纯。

电子恒速搅拌机 (R-S 型)、电热恒温水浴锅 (DK-S22 型)、电子天平 (AR/140)、电热鼓风干燥箱 (101A-1E)、循环水式多用真空泵 (SHB-III) 等。

### 1.3 分析测试方法

沉降体积的测定: 称取白炭黑粉体  $W_1$  (1.00g), 置于带磨口塞的 10 mL 刻度量筒中, 加入无水乙醇至 10 mL, 上下振动 3 min, 在室温下静置 3 h, 记录沉降物所占容积  $V_1$ , 以每克白炭黑所占容积表示白炭黑的沉降体积。则: 沉降体积 =  $V_1 / W_1$  (mL/g)。

活化度的测定: 取白炭黑粉体  $W_2$  加入装有去离子水的漏斗中, 用璃棒搅拌 2 min 以上, 然后静置 2 h, 取出漂浮部分的白炭黑, 放入已烘至恒重  $W_3$  的玻璃砂芯漏斗中过滤, 烘干, 称重  $W_4$ 。则: 活化度 = 样品中漂浮部分质量 / 样品总质量 =  $(W_4 - W_3) / W_2$ 。

采用邻苯二甲酸二丁酯法测定吸油值。Fourier 变换红外光谱仪测定颗粒的物质组成, 比较表面成分。按

HG/T2402测定定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率。

## 2 实验结果与分析讨论

根据单因素实验的结果, 选择改性温度、时间和改性剂用量等作为因素, 讨论其对产品沉降体积、活化度和吸油值等指标的影响, 对改性条件进行优化实验。各因素选取三个水平, 选用  $L_9(3^4)$  正交表。

实验固定条件: 10 g 待改性的沉淀白炭黑, 十二醇与辅助溶剂二甲苯的总量为 50 mL, 1 g 对甲苯磺酸催化剂, 搅拌速度为 350 r/min, 实验数据见表 1。

表 1 正交实验数据表

试验号	因素				指标		
	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	空列	十二醇用量 /mL	改性时间 /min	沉降体积 / (mL/g)	活化度 /%	吸油值 / (mL/g)
1	1(70)	1	1(20)	1(50)	3.70	92.52	2.55
2	1	2	2(25)	2(70)	3.58	93.65	2.50
3	1	3	3(30)	3(90)	3.60	90.54	2.60
4	2(80)	1	2	3	3.80	12.45	2.80
5	2	2	3	1	3.58	89.26	2.60
6	2	3	1	2	3.80	88.35	2.65
7	3(90)	1	3	2	4.00	91.14	2.80
8	3	2	1	3	4.20	25.41	3.00
9	3	3	2	1	4.00	69.35	2.65

极差分析和方差分析结果分别见表 2 表 3 通过表 2 得出: 影响沉降体积的因素主次为: 改性剂用量 > 改性时间 > 改性温度; 影响活化度的因素主次为: 改性时间 > 改性剂用量 > 改性温度; 影响吸油值的因素主次为: 改性温度 > 改性时间 > 改性剂用量。通过表 3 得出: 改性温度对沉降体积影响最显著, 对吸油值影响较显著; 改性剂用量对沉降体积影响较显著; 改性时间对活化度影响较显著。

通过综合分析得出十二醇改性沉淀白炭黑的优化条件为: 改性温度  $70^{\circ}\text{C}$ , 十二醇用量 30 mL, 改性时间 70 min, 由此优化条件下改性后, 产品的沉降体积 3.55 mL/g, 活化度 92.85%、吸油值 2.53 mL/g。

由白炭黑改性前的红外光谱图 2 可看出, 改性前在波数为  $3403.4\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Si-OH 的吸收峰, 在波数为  $1102.3\text{ cm}^{-1}$ 、 $471.7\text{ cm}^{-1}$  处出现了 Si-O-S 的吸收峰。由白炭黑改性后的红外光谱图 3 可看出, 改性后在波数为  $3430\text{ cm}^{-1}$  处出现的 Si-OH 的吸收峰明显减弱, 波数为  $1103.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $471.7\text{ cm}^{-1}$  的 Si-O-S 的吸收峰明显减弱, 在波数为  $2925.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $2855.1\text{ cm}^{-1}$  均出现了由改性剂接枝上去的 C-H 吸收峰。通过红外光谱图可以表明白炭黑表面一部分羟基被十二醇的有机基团甲基所取代。

表 2 极差分析表

指标	项目	A	e	B	C
沉降体积 (mL/g)	$K_1$	10.90	11.40	11.20	10.90
	$K_2$	10.70	10.30	10.80	10.60
	$K_3$	10.80	10.90	10.40	11.90
	$K_1/3$	3.633	3.800	3.733	3.633
	$K_2/3$	3.567	3.433	3.600	3.533
	$K_3/3$	3.600	3.633	3.467	3.633
	R	0.066	0.367	0.266	0.100
	较优水平	A2		B3	C2
	因素主次	B, C, A			
	活化度 (%)	$K_1$	276.71	196.11	206.28
$K_2$		190.06	208.32	175.45	273.14
$K_3$		185.90	248.24	270.94	128.40
$K_1/3$		92.24	65.37	68.76	83.71
$K_2/3$		63.35	69.44	58.48	91.05
$K_3/3$		61.97	82.75	90.31	42.8
R		30.27	17.38	31.83	48.25
较优水平		A1		B3	C2
因素主次		C, B, A			
吸油值 (mL/g)		$K_1$	7.60	8.15	8.2
	$K_2$	8.05	8.05	7.9	7.9
	$K_3$	8.45	7.90	8.0	8.4
	$K_1/3$	2.533	2.717	2.733	2.600
	$K_2/3$	2.683	2.717	2.633	2.633
	$K_3/3$	2.817	2.683	2.677	2.800
	R	0.283	0.083	0.100	0.200
	较优水平	A1		B2	C1
	因素主次	A, C, B			

表 3 方差分析表

指标	方差来源	偏差平方和	自由度	F 值	F 临界值	显著性
沉降体积 (mL/g)	A	0.319	2	106.333	9	*
	B	0.046	2	15.333	9	*
	C	0.018	2	6.000	9	
	e	0.003	2			
活化度 (%)	A	1752.440	2	3.536	9	
	B	1583.310	2	3.195	9	
	C	4571.725	2	9.225	9	*
	e	495.580	2			
吸油值 (mL/g)	A	0.121	2	11.000	9	*
	B	0.016	2	1.455	9	
	C	0.069	2	6.273	9	
	e	0.011	2			

对产品进行物理性能测试, 结果见表 4。从硫化过程加料现象观察到, 改性后的产品加料速度比改性前的更快, 更容易进料, 表示改性白炭黑与橡胶的相容性提高了。从前面验证实验产品的活化度和沉降体积指标也可以看出, 通过改性, 产品的亲油性 (疏水性) 和分散性得到明显改善。

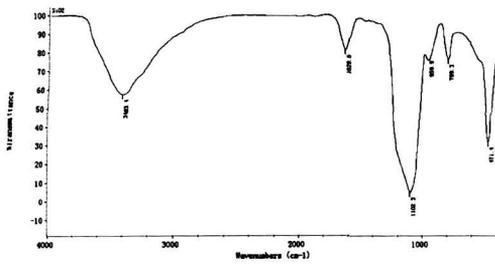


图2 白炭黑改性前的红外光谱图

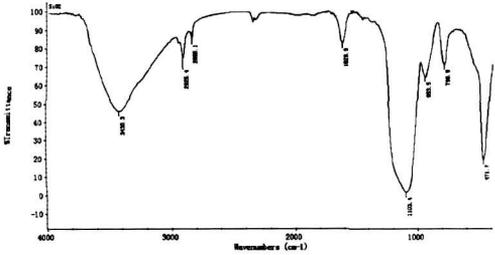


图3 白炭黑改性后的红外光谱图

表4 物理性能指标测定

名称	500% 定伸应力 MPa		拉伸强度 MPa		扯断伸长率 %	
	7m in	10m in	7m in	10m in	7m in	10m in
硫化时间	7m in	10m in	7m in	10m in	7m in	10m in
改性产品	5.7	6.0	18.7	18.8	706.4	708.0

### 3 结论

(1) 选用十二醇作为改性剂, 采用正交实验, 通过极

差和方差分析得出该沉淀白炭黑的改性优化条件为: 改性剂用量 (十二醇) 30 mL / (10gSiO<sub>2</sub>), 改性时间 70 min, 改性温度 70 ℃。

(2) 改性前白炭黑的分散性及疏水性能较差, 沉降体积 4.6 mL/g, 活化度 0%, 吸油值 3.1 mL/g, 改性后白炭黑的沉降体积降至 3.55 mL/g, 活化度升到 92.85%, 吸油值 2.53 mL/g。改性后的白炭黑在疏水性和分散性方面均得到较好的改善。与橡胶的相容性也提高了。

(3) 通过红外光谱分析知道改性白炭黑表面接枝上了十二醇的烷基, 表明十二醇改性沉淀白炭黑是有效的。

### 参考文献:

- [1] 李 株. 白炭黑应用的新领域 [J]. 当代化工, 2001, 30(2): 114-116
- [2] 焦志民, 白英杰, 孙 玉, 等. 白炭黑对轮胎胶料性能的影响 [J]. 轮胎工业, 2008, 28(9): 548-550
- [3] 李 株. 气相法白炭黑的应用 [J]. 化工新型材料, 2001, 9(7): 22-25
- [4] 李炳炎. 白炭黑生产应用现状和趋势 [J]. 炭黑工业, 2000(4): 33-36.
- [5] 周良玉, 尹荔松, 周克省, 等. 白炭黑的制备表面改性及应用研究进展 [J]. 材料导报, 2003, 17(11): 56-59.
- [6] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

## Study on Modification of Precipitated Silica with Dodecanol

CUI Yi-shun, ZHAO Yong

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract** Dodecanol is selected out as surface modifier on silica surface modification. The effects of dodecanol's dosage, concentration of modifier, time of modification, temperature of modification on modification purpose were researched. By using direct observation and variance analysis, the optimum process condition were as following: dosage of modifier 30mL dodecanol/(10gSiO<sub>2</sub>), time of modification 70min, and temperature of modification 70℃, under these conditions, settlement volume of product is 3.55mL/g, the degree of activation is 92.85%, the capacity of oil absorption is 2.53mL/g, hydrophobic property of product is very good.

**Key words** dodecanol, modified, precipitated silica