

在超重力场中实现白炭黑的原位改性

王琳 毋伟 陈智涛 郭锴*

(北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室;
北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 在超重力反应沉淀法制备白炭黑的基础上, 在沉淀反应的后期加入硅烷偶联剂, 实现沉淀法白炭黑的原位改性。对原位改性和未改性的白炭黑表面状况进行了研究, 表明原位改性过程可以使白炭黑表面向亲油性转变。原位改性技术将白炭黑的制备过程和改性过程一次完成, 大大简化了疏水化白炭黑的生产工艺。

关键词: 白炭黑; 原位改性; 超重力

中图分类号: TQ127.2

引言

作为一种重要的无机粉体材料, 白炭黑可以应用于橡胶、塑料、黏合剂等多种领域。尽管生产白炭黑的方法多种多样, 但不管用何种方法制备, 白炭黑都由于其表面羟基的存在而表现为亲水性。这就影响了其在有机相中的相容性, 限制了白炭黑的应用。而改性的目的就是通过改性剂与白炭黑表面羟基的作用, 使白炭黑表面由亲水性转变为疏水性, 改善其在有机相中的相容性, 提高其应用效果。

根据所使用的处理设备和处理过程的不同, 白炭黑的改性方法可分为干法、湿法、气相法和加工过程处理法等四种^[1], 其中以干法处理和湿法处理比较常用。干法处理便于同白炭黑生产装置连接, 实现工业化、过程简单、后处理工序少, 但是改性剂定额高, 操作条件严格, 设备要求高; 湿法处理便于工业应用, 产品质量容易稳定, 改性剂定额较低, 但是产品后处理过程复杂, 有机溶剂易造成污染^[2]。

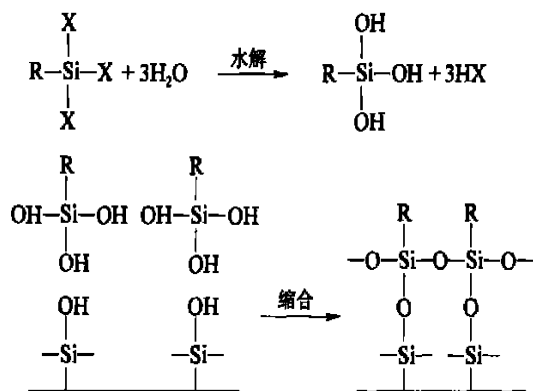
本文所采用的原位改性技术, 是一种在碳化法生产白炭黑的反应阶段, 直接向反应器中加入改性剂的方法^[3]。这种方法的优势在于, 与干法处理相比不需要高温条件, 节省能源, 不需要反应釜以外的其它设备, 生产成本较低; 与湿法处理相比不需要有机溶剂, 产品后处理简单, 没有溶剂污染。本文用红

外光谱、透射电镜、粉体悬浮液黏度比较等测试手段, 证明了这种原位改性技术能够将白炭黑由亲水性转变为疏水性。

1 实验部分

1.1 基本原理

硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物, 是最常用的白炭黑改性剂。例如, 二甲基二氯硅烷、六甲基二硅胺烷、乙烯基三乙氧基硅烷等。其通式为 RSiX_3 , 式中 R 是有机基团, 如乙烯基、环氧基、氨基、酰胺基、巯基等; X 是能够水解的基团, 如烷氧基、酰氧基、卤素等。在进行偶联时, 首先 X 基水解形成硅醇, 然后再与白炭黑表面上的羟基反应, 形成氢键并缩合成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 共价键。同时, 硅烷分子的硅醇又相互缔合齐聚形成网状结构的膜覆盖在填料表面, 使白炭黑疏水化^[4]。其化学反应的简要过程如下^[5]



1.2 实验原料、药品的性能及测试仪器

1.2.1 实验所用原料性质 水玻璃, 北京红星刨花

收稿日期: 2004-01-09

第一作者: 男, 1977 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: guok@mail.buct.edu.cn

碱厂,密度 1.3835 g/cm^3 (40°Be), SiO_2 质量分数 26%; 二氧化碳(工业级),北京普莱克斯实用气体有限公司。

1.2.2 实验所用药品 氯化钠,分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司;三乙醇胺,分析纯,天津化学试剂有限公司;盐酸,分析纯,天津市化学试剂三厂;液体石蜡,化学纯,北京益利精细化学品有限公司;乙二醇,分析纯,天津化学试剂一厂。

1.2.3 实验所用的测试仪器 H-800 透射电子显微镜,日本日立公司;STIR-210 傅立叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司;NDJ-1 旋转式黏度计,上海群旭科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

将水玻璃过滤后稀释至适合质量浓度 ($1.044 \sim 1.070 \text{ g/cm}^3$),加入适量絮凝剂(氯化钠 $100 \sim 300 \text{ g}$)和表面活性剂(三乙醇胺 $100 \sim 300 \text{ mL}$)混合均匀后置于超重力反应器内。选择这样的水玻璃浓度主要是因为水玻璃的浓度过高会导致溶液黏度和硅酸盐阴离子聚合度的升高,不利于离子的扩散,使白炭黑胶体粒子的晶核形成速度小于晶体的长大速度,难以制备出稳定的、细微的胶体粒子;而过低的浓度会导致设备的利用率降低,生产成本提高和收率的下降。因此适宜的水玻璃浓度是制备白炭黑的先决条件。加入絮凝剂的主要作用是降低碱性硅溶胶胶团的电势,使胶团的稳定性下降,提高白炭黑粒子的生成速度,但是加入量过多会导致粒子的粒径增大。加入表面活性剂的目的主要是通过构筑双电层和空间保护层使颗粒的分散性提高,以利于改性剂和白炭黑表面的均匀结合,但出于降低成本的考虑,加入量也不宜过多。开启循环热水泵,待反应料液达到反应温度 ($85 \sim 95$) 后,开启超重力旋转床和料液循环泵。应注意反应温度不能过低,否则易生成硅酸钠凝胶,使反应器堵塞。待料液温度稳定后,通入二氧化碳气体开始反应。在反应的过程中通过循环管路上的 pH 探头监测料液的 pH 值,待 pH 值变化趋缓后,加入用有机溶剂(乙二醇)溶解并预先水解的硅烷偶联剂,待 pH 值变化再次趋缓后停止通气,当料液 pH 值不再升高时停止反应。取出料液后,用盐酸调节 pH 值至适宜范围 ($4 \sim 6$) 后,保温陈化 $60 \sim 120 \text{ min}$,然后进行过滤、洗涤、干燥、粉碎、过筛,最终得到疏水化白炭黑。其中硅烷偶联剂选择可以在水相中使用的品种,用量为 $2\% \sim 5\%$,用 95% 乙二醇水溶液溶解,预先水解的时间控制在 $20 \sim$

30 min 。过短的水解时间导致水解不完全,改性剂的利用率降低,而水解时间超过半小时,偶联剂会发生自聚,同样达不到好的改性效果。工艺流程图如图 1 所示。

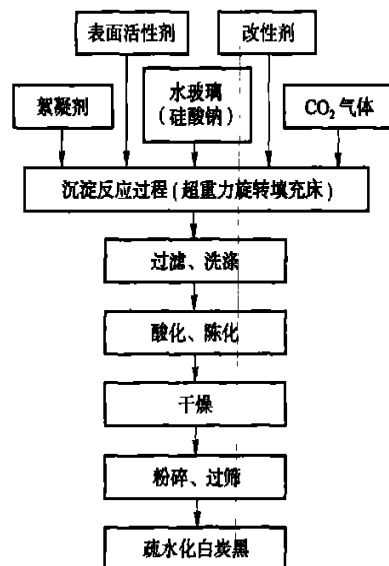


图 1 原位改性工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of in-situ modification of silica

2 实验结果及讨论

2.1 原位改性过程中料液 pH 值变化

本实验反应过程中,反应料液的 pH 值变化如图 2 所示。

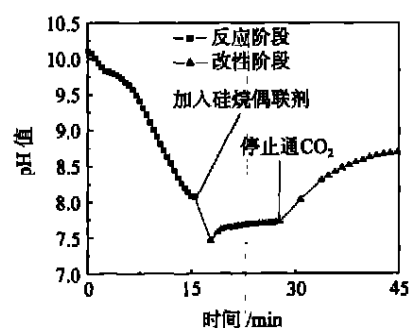


图 2 反应过程中料液 pH 值变化曲线

Fig. 2 pH curve of liquid during reaction process

从图 2 可以看出反应过程明显分为两个阶段:碳化反应阶段、改性反应阶段。碳化反应阶段 pH 值变化趋势基本和通常的碳化反应阶段相同,首先是 pH 值变化较慢的诱导期,然后是 pH 值下降很快的沉淀反应阶段。但是在碳化反应进入结束阶段的时候由于加入了预先水解的硅烷偶联剂, pH 值出现突然下降,然后缓慢升高并趋于平缓,当停止通入

CO₂ 气体后, pH 值继续升高, 并最终稳定下来。

2.2 改性产品的透射电子显微镜照片

通过对比普通碳化法产品(见图 3)和原位改性产品(见图 4)的透射电子显微镜照片可以看出, 原位改性产品的一次粒子的粒径和同样制备条件的普

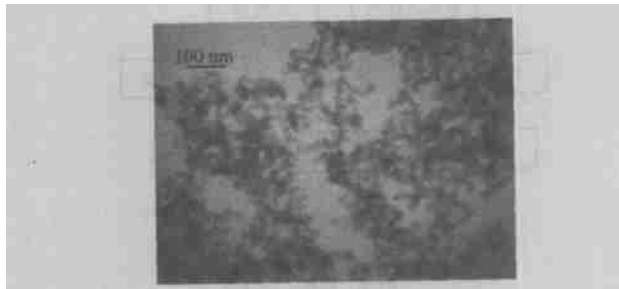


图 3 普通碳化法产品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photo of carbonized product

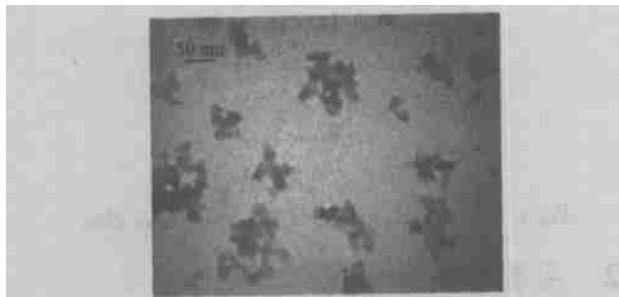


图 4 原位改性产品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photo of in situ modified production

通碳化法产品的粒径基本相同, 为 20 ~ 30 nm。出现这样的结果主要是因为本实验所使用的硅烷偶联剂相对分子质量较小, 并且用量很少, 因此即使是白炭黑表面结合了硅烷偶联剂, 对其颗粒的大小都影响不大。但是原位改性产品的颗粒团聚程度明显小于普通碳化法产品, 并且产品的二次结构大小均匀, 大都趋近于球形。而普通碳化法产品的二次结构呈较为密集的网状结构, 大小达到 1 μm 以上。这表明原位改性过程具有抑制白炭黑在后处理过程(主要为干燥过程)中团聚的作用。这种作用主要是由于结合在白炭黑表面的硅烷偶联剂的有机分子链端起到了空间位阻的作用, 使白炭黑的颗粒不能彼此靠得很近, 从而失去了相互间的羟基缩合反应的发生, 最终抑制了白炭黑颗粒的团聚现象。

2.3 改性产品的红外光谱图

本实验所用的改性剂为氨基硅烷偶联剂, 其有机基团以氨基为主, 其红外光谱图如图 5 所示。图 5 中 1 577 cm⁻¹ 处的峰值是 N—H 键的弯曲振动引起的。

本实验的原位改性产品和普通碳化法制备的产品的红外光谱图如图 6 所示。

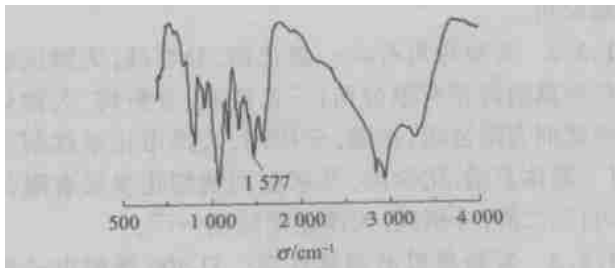


图 5 本实验所用偶联剂的红外光谱图

Fig. 5 IR chart of silicane coupling agent used in this study

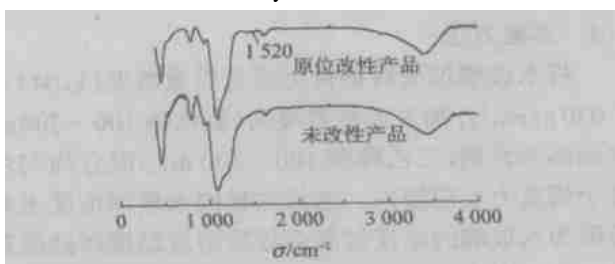


图 6 改性和未改性产品的红外光谱图

Fig. 6 IR chart of modified and unmodified products

从图 6 中可以看出, 除 1 520 cm⁻¹ 处的微小峰值外, 改性和未改性的产品的红外光谱图基本相同。图中 1 095, 955, 796, 466 cm⁻¹ 处是水合二氧化硅的特征峰。955 cm⁻¹ 处的峰值对应于 Si—OH 键的弯曲振动, 1 095 cm⁻¹ 峰值对应于 Si—O—Si 反对称收缩振动, 796 cm⁻¹, 467 cm⁻¹ 分别对应于 Si—O 对称收缩振动和弯曲振动。1 633 cm⁻¹ 和 3 415 cm⁻¹ 处是水分子(毛细孔水, 表面吸附水, 结构水)的吸收峰, 前者对应于 H—O—H 的弯曲振动, 与游离水(毛细孔水和表面吸附水)有关; 后者对应于 O—H 反对称伸缩振动, 与结构水和游离水都有关。所以可以认为原位改性对产品的表面硅醇基基本没有改变, 只是少部分硅醇基与硅烷偶联剂结合, 形成 Si—O—Si 键。而这些新的 Si—O—Si 键引起的反对称收缩振动, 又与二氧化硅本身的 Si—O—Si 键的反对称收缩振动重合, 因此水合二氧化硅的特征峰基本没有发生改变。至于 1 520 cm⁻¹ 处的微小峰值, 可以认为是硅烷偶联剂的 N—H 键的弯曲振动引起的, 并且由于与二氧化硅的硅醇基结合, 该振动发生了偏移。而该峰值之所以比较微小, 主要是由于本实验的原位改性过程使用的硅烷偶联剂的剂量较小, 大大小于最终产品质量的 10%, 红外光谱的测试仪器较难捕捉到结合在二氧化硅表面的硅烷偶联

剂的信息。

2.4 改性产品的液体石蜡悬浮液黏度测试

由于一定含量的固液悬浮体的黏度与粉体颗粒表面和液体之间的亲和作用有关,因此将粉体的液体石蜡悬浮液黏度作为改性效果的一项评价指标。将原位改性的产品和普通炭化法生产的产品分别加入液体石蜡中,分散均匀后测定其液体石蜡悬浮液的黏度。从图 7 中可以看出,随着粉体的加入,液体

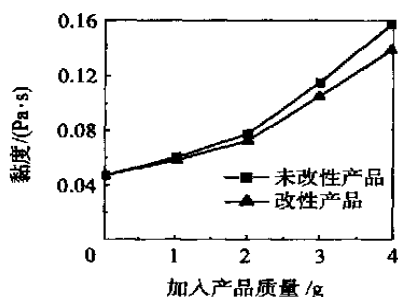


图 7 改性和未改性产品的液体石蜡悬浮液黏度比较

Fig. 7 Comparison of viscosity of the liquid paraffins filled with modified and unmodified products

石蜡悬浮液的黏度不断增大,在加入质量相同的情况下,改性产品的悬浮液黏度较小,并且改性产品的悬浮液黏度的增大趋势也较小。这是因为改性后的白炭黑粉体与油性介质的相亲相容性增大,减少了其在液体中的流动阻力,因而其黏度小于未改性产品的悬浮液黏度。

3 结论

(1)原位改性过程可以抑制沉淀法白炭黑在后处理过程中的团聚现象,使其二次结构粒径降低并且形状趋近与球形,提高了其分散性能。

(2)原位改性后的白炭黑表面的亲油性大大增加,更易分散于有机介质中,应用领域得到了扩展。

(3)原位改性的工艺使疏水化白炭黑的生产过程大大简化,并且反应的时间大大缩短,有望大幅度降低生产成本,在工业应用上有很大潜力,有必要进行更加深入的研究工作。

参 考 文 献

- [1] 刘英俊,刘伯之. 塑料填充改性[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998
- [2] 杨海,孙亚君. 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] Teofil Jesionowski, Andrzej Krysztafiewicz. Comparison of the techniques used to modify amorphous hydrated silicas[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 277: 45-57
- [4] 胡义,姚国萍. 泡沫硅橡胶用白炭黑的改性[J]. 有机硅材料,2000,14(6):32-34
- [5] 任丽,王立新,张福强,等. 硅烷偶联剂改性 PPy/SiO₂ 纳米导电复合材料的研究[J]. 河北工业大学学报,2000,29(6):101

In-situ modification of silica carried out in a rotating packed-bed reactor

Wang Lin Wu Wei Chen Zhi-tao Guo Kai

(1. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education; Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on the preparation of silica in a rotating packed-bed reactor (RPBR), an in-situ modification of silica is carried out by addition of silane coupling agent during the final stage of carbonization reaction. By comparison of the surface status of the silica which is modified or unmodified, shows that the surface of silica changes from hydrophilic to hydrophobic by the in-situ modification. The modification process achieves the preparation and the modification of silica in one process, which can simplify the production technology of hydrophobic silica.

Key words: silica; in-situ modification; rotating packed bed

(责任编辑 云志学)