



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114014326 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 08

(21) 申请号 202111187553.9

(22) 申请日 2021.10.12

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号

(72) 发明人 姜海波 李春忠 王博慧 程志敏

曹永杰 柳坤鹏

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 王卫彬 钟华

(51) Int. Cl.

C01B 33/12 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

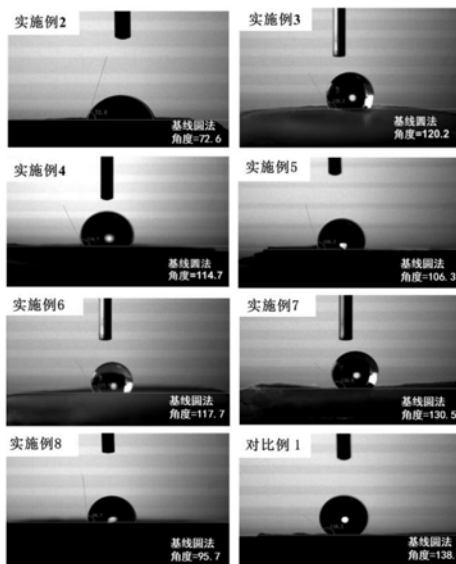
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种白炭黑改性方法及改性白炭黑

(57) 摘要

本发明公开了一种白炭黑改性方法。该方法包括下述步骤：将白炭黑进行热处理，之后进行改性；所述的热处理的温度大于120℃、且小于或等于800℃。本发明还公开了由上述方法制得的改性白炭黑。本发明的改性方法制得的改性白炭黑的机械性能有显著提升，该改性方法可有效控制白炭黑改性的程度，避免过度改性，从而根据应用需要，可更可控地制备改性白炭黑。



1. 一种白炭黑改性方法,其包括下述步骤:将白炭黑进行热处理,之后进行改性;所述的热处理的温度大于120℃、且小于或等于800℃。

2. 如权利要求1所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的热处理在真空、空气或惰性气体条件下进行。

3. 如权利要求1所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的热处理的温度为400-600℃,更佳地为600℃;

和/或,所述的热处理的时间为2-10h,更佳地为2h;

和/或,所述的热处理和/或改性在管式炉中进行。

4. 如权利要求1所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的热处理之后,先冷却至室温,再加热进行改性反应,或者,冷却至所述改性的温度进行改性反应。

5. 如权利要求1所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的改性的试剂为表面活性剂,更佳地为硅烷偶联剂,如六甲基二硅氮烷;

和/或,所述的改性的试剂的用量为白炭黑质量的5-15%。

6. 如权利要求1所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的改性的温度为200-350℃;

和/或,所述的改性的时间为2-4h。

7. 如权利要求5所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的改性方法按下述操作进行:将所述的改性的试剂经汽化后与所述热处理后的白炭黑进行改性反应,

更佳地为,用注射泵将表面活性剂与载气通入管式炉中,与所述热处理后的白炭黑进行改性反应。

8. 如权利要求7所述的白炭黑改性方法,其特征在于:所述的表面活性剂的注射速率为5-10mL/h,

和/或,所述载气为惰性气体或氮气。

9. 如权利要求1所述的白炭黑改性方法,其特征在于:其还包括将所得改性白炭黑放置于空气中,所述放置于空气中的时间更佳的大于或等于48h。

10. 如权利要求1-9任一项所述的白炭黑改性方法制得的改性白炭黑。

## 一种白炭黑改性方法及改性白炭黑

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种白炭黑改性方法及改性白炭黑。

### 背景技术

[0002] 白炭黑又名无定形二氧化硅,其具有化学热稳定性高、表面能高、多孔吸附能力强、比表面积大、颜色浅、电绝缘性和阻燃性等特性,被广泛应用于电子、医药和光学等领域。此外,在传统的加工领域,白炭黑可作为填料补强橡胶、塑料、树脂、纤维和涂料涂层等高分子材料。

[0003] 白炭黑表面含有大量的羟基和物理吸附水,使其具有较强的亲水性,且由于其较小粒子和强的分子间相互作用,使得白炭黑颗粒更趋向于聚集,不能与有机介质产生良好的浸润作用,会对产品的性能造成不良影响。例如,当它应用于补强硅橡胶时,未经改性的白炭黑很难分散在硅橡胶中,并且很难在填料和基体分子间形成偶联键,使得补强效果和硫化效率都会明显降低。因此,为了更好地提高增强效果,提高产品价值,扩大商品的应用范围,必须对白炭黑进行一定的表面改性。

[0004] 白炭黑的表面改性是在一定的条件下用某些化学品与白炭黑表面的硅烷醇反应,使表面活性硅羟基被消除或还原,改变了表面性质。目前最常用的是使用硅烷偶联剂来改性白炭黑。但白炭黑的表面羟基过少也会影响白炭黑在硅橡胶中的补强效果。当白炭黑表面羟基过少时,白炭黑与橡胶基体间的相互作用降低,补强效果变差。然而,传统的改性方法并没有对参与改性的白炭黑表面羟基进行控制,存在改性过度的缺陷。采用现有的白炭黑改性方法制备得到的改性白炭黑的机械性能有待进一步改善。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是为了克服现有的白炭黑改性方法改性过度、所得改性白炭黑机械性能不佳的缺陷,而提供一种可有效避免改性过度、提升改性白炭黑机械性能的白炭黑改性方法。

[0006] 本发明通过热处理使得白炭黑在改性前,表面部分羟基发生脱水反应,形成Si-O-Si键,剩余部分羟基用以后续改性反应,从而有效避免改性反应过度的问题,实现控制白炭黑改性程度的目的,并且使所制得的改性白炭黑的机械性能有显著提升。

[0007] 本发明通过下述技术方案来解决上述技术问题:

[0008] 本发明提供一种白炭黑改性方法,其包括下述步骤:将白炭黑进行热处理,之后进行改性;所述的热处理的温度大于120℃、且小于或等于800℃。

[0009] 本发明中,所述的热处理较佳地在真空、空气或惰性气体条件下进行,更佳地在真空条件下进行。

[0010] 本发明中,所述的热处理的温度较佳地为400-600℃,更佳地为600℃。

[0011] 本发明中,所述的热处理的时间可按常规热处理时间选择,较佳地为2-10h,更佳地为2h。

- [0012] 本发明中,所述的热处理可在本领域常规的热处理装置中进行,如管式炉。
- [0013] 本发明中,所述的热处理之后,可先冷却至室温,再加热进行改性反应,或者,可冷却至所述改性的温度进行改性反应。
- [0014] 本发明中,所述的改性可按本领域常规的白炭黑改性方法进行,改性条件和操作方式均可按本领域常规。
- [0015] 其中,所述的改性的试剂可为现有的白炭黑改性试剂,如表面活性剂,具体如硅烷偶联剂,更具体如六甲基二硅氮烷(HMDS)。所述的改性的试剂可按常规用量,一般为白炭黑质量的5-15%。
- [0016] 其中,所述的改性的温度较佳地为200-350℃。所述的改性的时间较佳地为2-4h。
- [0017] 其中,所述改性方法可按下述操作进行:将所述的改性试剂汽化后与所述热处理后的白炭黑进行改性反应。具体可为,用注射泵将表面活性剂与载气通入反应装置(如管式炉)中,与所述热处理后的白炭黑进行改性反应。所述的表面活性剂的注射速率较佳地为5-10mL/h。所述的载气可为惰性气体或氮气。
- [0018] 本发明的改性方法制得的改性白炭黑置于空气中,部分羟基缩合而成的硅氧烷键可发生断裂,重新水合形成两个羟基。本发明的改性方法,还可进一步包括:将所得改性白炭黑放置于空气中。所述放置于空气中的时间较佳地大于或等于48h。
- [0019] 本发明还提供如上述方法制得的改性白炭黑。
- [0020] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。
- [0021] 本发明所用试剂和原料均市售可得。
- [0022] 本发明的积极进步效果在于:本发明的改性方法制得的改性白炭黑的机械性能有显著提升,该改性方法可有效控制白炭黑改性的程度,避免过度改性,从而根据应用需要,可更可控地制备改性白炭黑。

## 附图说明

- [0023] 图1是本发明实施例2-8以及对比例1的接触角测试结果。
- [0024] 图2是本发明实施例2-8以及对比例1的活化度测试结果。

## 具体实施方式

[0025] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0026] 实施例1晶种法制备白炭黑

[0027] 配置1mol/L硅酸钠溶液和质量分数25%的硫酸放置于储槽中备用。在反应釜中加入配置好的硅酸钠溶液和适量去离子水,料液浓度控制在 $0.1 \pm 0.005$ mol/L,温度控制在40℃,加入晶种硫酸,加酸后期经常测试pH值,使pH控制在6.5。加完后,晶种成凝胶状老化40分钟。上述晶种搅拌30分钟,同时升温到90℃,然后同时加入硅酸钠和硫酸,控制流速使得pH控制在8,之后进行酸化,pH降到3。反应完毕后,过滤、洗涤、干燥,获得纳米沉淀 $\text{SiO}_2$ ,即白炭黑。

[0028] 实施例2制备改性白炭黑

[0029] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取5g(白炭黑质量的10%)的表面活性剂六甲基二硅氮烷(HMDS)。白炭黑先在管式炉中进行600℃,2h的真空热处理。随后降至室温后升温至200℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应2h后,将所得白炭黑在空气中放置48h,即得改性白炭黑。

[0030] 实施例3制备改性白炭黑

[0031] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取5g(白炭黑质量的10%)的表面活性剂六甲基二硅氮烷(HMDS)。白炭黑先在管式炉中进行600℃、2h的真空热处理。随后降至室温后升温至300℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应2h后,将所得白炭黑在空气中放置48h,即得改性白炭黑。

[0032] 实施例4制备改性白炭黑

[0033] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取5g(白炭黑质量的10%)的表面活性剂HMDS。白炭黑先在管式炉中进行600℃、2h的真空热处理。随后降至室温后升温至350℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应2h后,将所得白炭黑在空气中放置48h,即得改性白炭黑。

[0034] 实施例5制备改性白炭黑

[0035] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取2.5g(白炭黑质量的5%)的表面活性剂HMDS。白炭黑先在管式炉中进行400℃,2h的真空热处理。随后降温至改性的温度300℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随惰性气体一起输入管式炉中,通过转子流量计控制惰性气体流速保持一致,反应2h后,将所得白炭黑在空气中放置48h,即得改性白炭黑。

[0036] 实施例6制备改性白炭黑

[0037] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取7.5g(白炭黑质量的15%)的表面活性剂HMDS。白炭黑先在管式炉中进行600℃,10h的空气热处理。随后降至室温后升温至350℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以10mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应4h后,将所得白炭黑在空气中放置60h,即得改性白炭黑。

[0038] 实施例7制备改性白炭黑

[0039] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取5g(白炭黑质量的10%)的表面活性剂HMDS。白炭黑先在管式炉中进行121℃,2h的惰性气体热处理。随后降温至改性的温度350℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应2h后,将所得白炭黑在空气中放置48h,即得改性白炭黑。

[0040] 实施例8制备改性白炭黑

[0041] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取7.5g(白炭黑质量的15%)的表面活性剂HMDS。白炭黑先在管式炉中进行800℃,2h的真空热处理。随后

降至室温后升温至300℃,在此条件下用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应2h后,将所得白炭黑在空气中放置72h,即得改性白炭黑。

[0042] 对比例1

[0043] 称取50g实施例1制得的白炭黑粉末加入管式炉内,然后用注射器吸取5g(白炭黑质量的10%)的表面活性剂HMDS。升温至350℃,用注射泵将表面活性剂HMDS以5mL/h的速度随N<sub>2</sub>一起输入管式炉中,通过转子流量计控制N<sub>2</sub>流速保持一致,反应2h后,即得改性白炭黑。

[0044] 效果实施例1补强硅橡胶机械性能测试

[0045] 测试方法及条件:用实施例2-8及对比例1所得白炭黑补强硅橡胶。硅橡胶的机械性能通过SUNS公司的电子万能拉力机测试,用哑铃裁刀裁出5个样条进行拉伸强度测试;用直角裁刀裁出3个样条进行撕裂强度测试。其中,拉伸强度是根据GB/T528-2009得到,撕裂强度是根据GB/T 529-1999得到,如表1所示。

[0046] 表1实施例2-8及对比例所得白炭黑补强硅橡胶的机械性能

[0047]

	拉伸强度 (MPa)	撕裂强度 (kN/m)
实施例2	6.95±0.12	18.78±0.34
实施例3	7.29±0.15	19.87±0.35
实施例4	7.26±0.14	19.22±0.32
实施例5	6.86±0.12	18.32±0.32
实施例6	7.13±0.13	19.22±0.35
实施例7	6.14±0.12	17.95±0.34
实施例8	7.03±0.12	19.47±0.36
对比例	5.26±0.13	16.30±0.3

[0048] 效果实施例2接触角测试

[0049] 测试方法及条件:将实施例2-8和对比例1所得的白炭黑样品采用压片法制备光滑表面,并用哈克接触角仪器测试样品接触角,如图1所示。

[0050] 效果实施例3活化度测试

[0051] 测试方法及条件:将实施例2-8及对比例所得的白炭黑样品5g和去离子水放入250mL烧杯中,搅拌30min后静置24h,利用250mL分液漏斗过滤,取滤液烘干得样品溶解部分质量,称重,根据公式计算得到样品活化度:

[0052] 活化度=[样品总质量-样品溶解部分质量]/样品总质量×100%

[0053] 实施例2-8,对比例1的活化度测试结果,如图2所示。

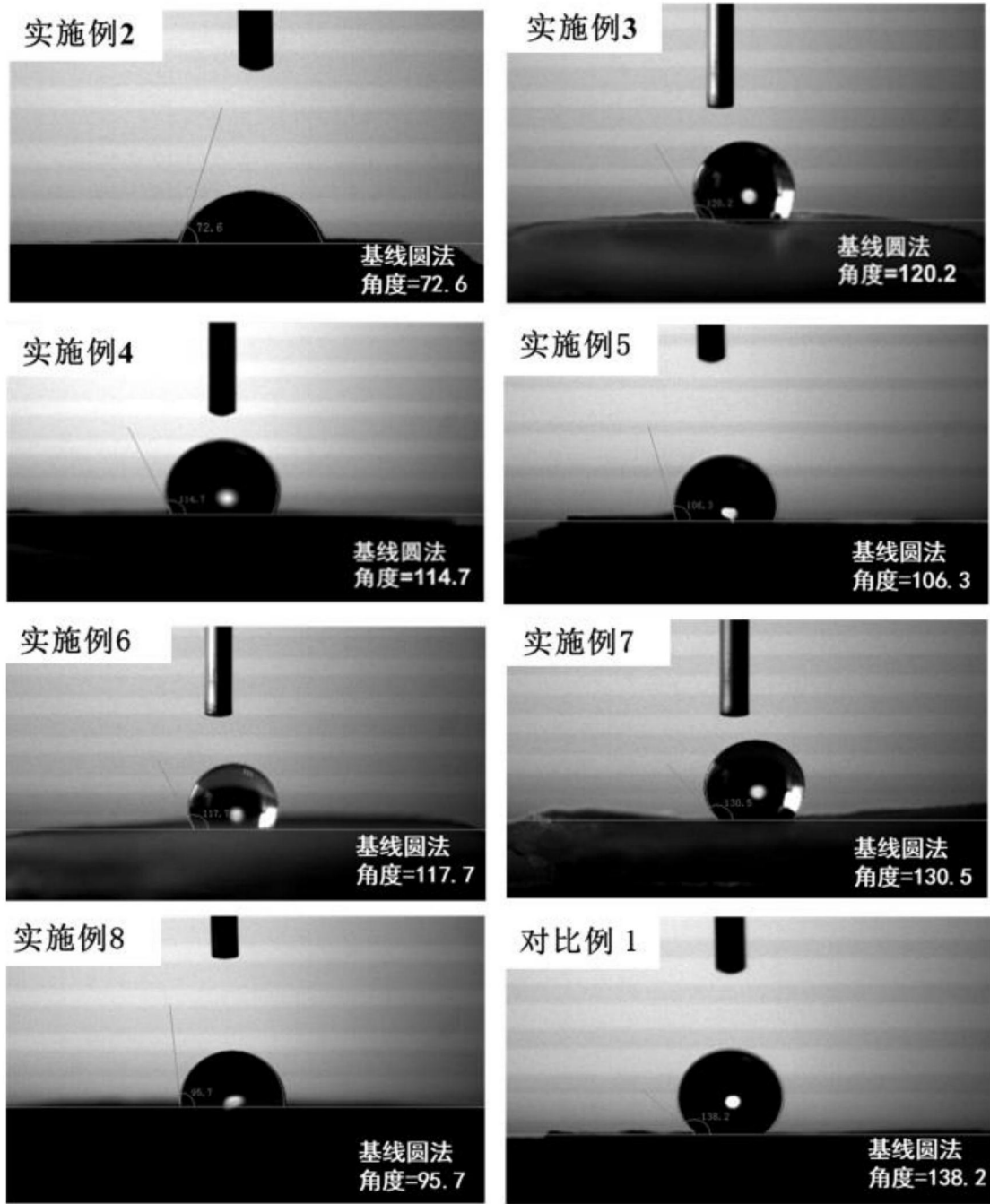


图1

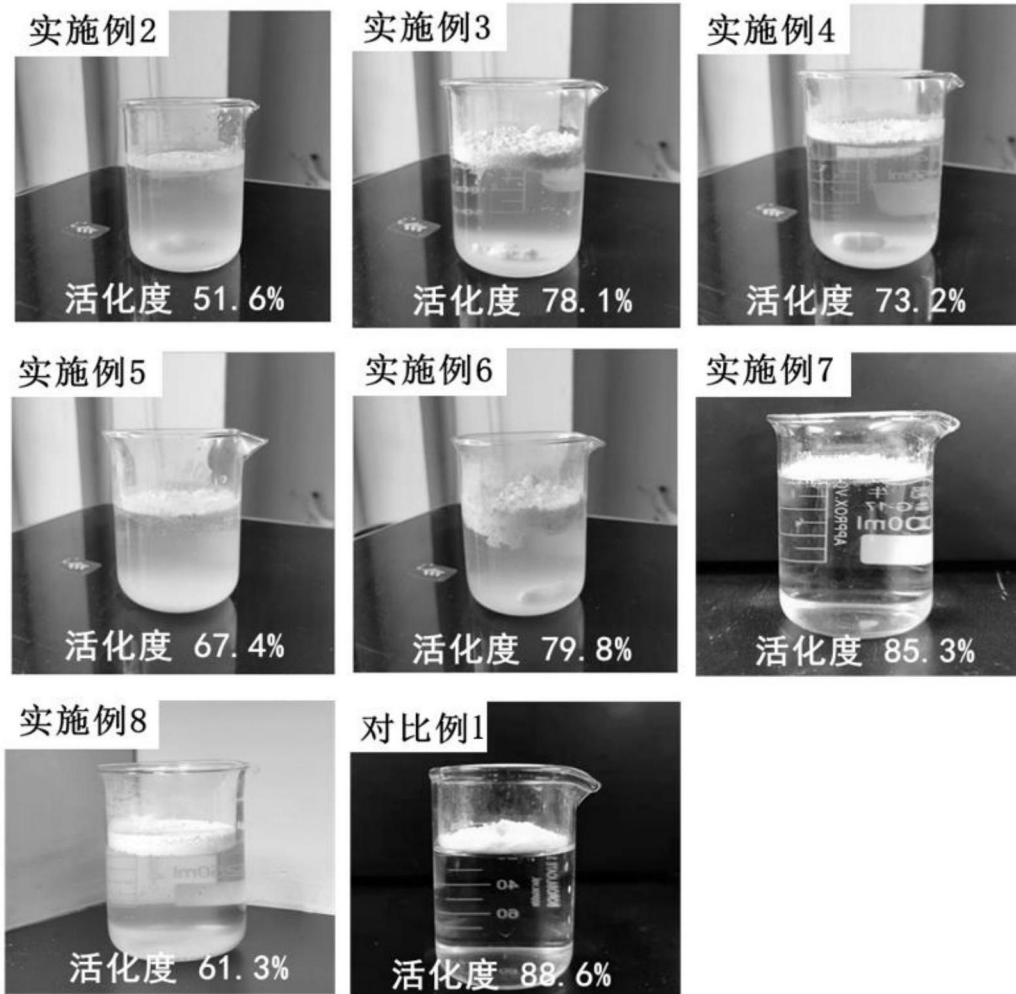


图2