



光棒废料中提取的白炭黑的疏水化改性

石从云¹, 欧廷雄¹, 钱凡¹, 陈炎¹, 强敏¹, 柯昌美¹, 余高奇¹, 郭飞²

(1. 武汉科技大学 化学工程与技术学院, 湖北 武汉 430081;

2. 长飞光纤光缆股份有限公司 光纤光缆制备技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要 为找出光纤预制棒废料中提取的白炭黑的改性效果好的硅烷偶联剂, 用 KH-560、KH-151、KH-171、KH-602 和 CG-551 等 10 种硅烷偶联剂对该白炭黑进行改性。白炭黑在 140 °C 下活化 20 h, 将活化的白炭黑 3 g 分别与 10 种不同的偶联剂 0.3 mL 在 45 mL 二甲苯溶剂中 130 °C 加热搅拌 13 h, 离心分离后, 固体样品加适量的无水乙醇洗涤烘干后即得到改性的白炭黑。改性后样品的沉降性、亲油化度、表面羟基数等实验结果表明, 10 种硅烷偶联剂都能对白炭黑进行改性, 其中 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-171、KH-172、KH-570 对白炭黑的改性效果优于含氨基或巯基的 KH-602、KH-792、CG-551、KH-550 等。

关键词 硅烷偶联剂; 改性; 白炭黑; 光纤预制棒废料

中图分类号 TQ 127.2 **文献标志码** A

文章编号 1008-5548 (2016) 06-0050-04

Hydrophobic modification of white carbon black obtained from optical fiber preform waste

SHI Congyun¹, OU Tingxiong¹, QIAN Fan¹,
CHEN Yan¹, QIANG Min¹, KE Changmei¹,
YU Gaoqi¹, GUO Fei²

(1. Institute of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. State Key Laboratory of Optical Fibre and Cable Manufacture Technology, Yangtze Optical Fibre and Cable Joint Stock Limited Company, Wuhan 430073, China)

Abstract: In order to find the silane coupling agents with good modification effect to the white carbon black recycled from the optical fiber preform waste, the modification was studied by using

收稿日期 2015-06-17, 修回日期 2016-07-06。

基金项目: 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室开放基金, 编号: WKDM201306; 湖北省大学生创新创业训练计划, 编号: 201410488032; 光纤光缆制备技术国家重点实验室开放基金, 编号: SKLD1501。

第一作者简介 石从云 (1970—), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为环境化学。E-mail: shicongyun@qq.com。

10 kinds of silane coupling agent such as KH-151, KH-171, KH-172 and CG-551. The modification processes are as follows: the white carbon black was activated under the condition of temperature 140 °C for 20 h, then 3 g white carbon black and 0.3 mL coupling agent was heated in 45 mL xylene under 130 °C for 13 h, after centrifugation, the solid sample was washed by using the right amount of anhydrous ethanol, and the modified white carbon black was gotten after the sample was dried. By comparing the test results of the sedimentation, the lipophilic degree and the surface hydroxyl number, it is shown that 10 kinds of silane coupling agents can all modify the white carbon black, and the modification effects of KH-560, CG-8030, KH-8030, KH-171, KH-172, KH-570 are better than that of silane coupling agents (KH-602, KH-792, CG-551, KH-550) containing amino or sulfhydryl group.

Keywords: silane coupling agent; modification; white carbon black; optical fiber preform waste

气相白炭黑可作为补强剂、增稠剂和触变剂等广泛用于橡胶、造纸、塑料、涂料、染料、油漆、农药和日用化工等众多领域^[1]。光纤预制棒制备是光纤制造的最重要的一环, 但气相沉积法生产光纤预制棒的过程中会产生大量的废料。本课题组通过烘干、研磨、煅烧和酸洗等工艺成功地从该废料中提取出了白炭黑。其技术指标与市售白炭黑标准见表 1。

表 1 光棒废料中提取的和市售的白炭黑技术指标

Tab. 1 Technical index of white carbon black obtained from optical fiber preform waste and white carbon black commercially available

白炭黑	灼烧减量/ %	质量分数/%			45 μm 筛余物/%	水悬浮液 pH 值
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
提取	2.28	97.3	100	5	2.79	4.5~5.0
市售	≤2.5	≥99.8	≤500	≤30	≤0.05	3.6~4.5

从表中可以看出, 灼烧减量、杂质 Al₂O₃ 的含量 (质量分数, 下同) 等指标达到市售白炭黑标准, SiO₂ 含量、杂质 Fe₂O₃ 含量、45 μm 筛余物及水悬浮液的

pH 值等与市售标准非常接近。

很好地被表面改性是白炭黑应用的重要前提。改性剂种类繁多,主要有硅烷、钛酸酯、铝酸酯、双金属、磷酸酯、硼酸酯和铬络合物等偶联剂及其他高级脂肪酸、醇、酯等,目前应用范围最广的是硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂^[2]。硅烷偶联剂比钛酸酯偶联剂更适用于纳米 SiO₂ 粉体的表面改性^[3-4],可以极大地改进材料的机械性能、电气性能、耐候性、耐水性、难燃性、粘接性、分散性、成型性以及工艺操作性等,是材料工业必不可少的助剂之一^[5-6]。人们对市售白炭黑的硅烷偶联剂表面改性开展了很多研究工作^[3-18],然而这些研究的结论可能不适合本产品。SiO₂ 含量、杂质成分、水悬浮液 pH 值等这些指标的细微改变都可能对改性效果有很大影响,且产品在提取过程中经过煅烧、酸洗等工艺,可能使白炭黑表面结构发生改变。硅烷偶联剂结构通式为 R—Si—X₃, 其中的有机基团 R 对聚合物的反应有选择性,用不同的偶联剂改性后的白炭黑可作不同用途。为了确定该产品适宜的应用领域,有必要研究其疏水化表面改性。本文中使用 KH-560、KH-151、KH-171、KH-602 和 CG-551 等共 10 种偶联剂改性从光纤预制棒废料中回收的白炭黑,通过比较改性后样品的沉降性、亲油化度、表面羟基数等,找出改性效果较佳的硅烷偶联剂。

1 实验

1.1 试剂及仪器

试剂:白炭黑(从藤仓烽火光电材料科技有限公司的光棒废料中提取);无水乙醇(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);二甲苯(分析纯,武汉联碱厂);NaOH(分析纯,天津市博迪化工有限公司);盐酸(分析纯,信阳化学试剂厂);NaCl(分析纯,洛阳化学试剂厂);环己烷(分析纯,天津市百世化工有限公司);KH-602、KH-792、CG-551、KH-550、KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570(优级纯,南京辰工有限公司)。

设备:101-2A 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);SRJX 4-9 型马弗炉(长沙市华光电机厂);LD-3 型离心机(金坛市科析仪器有限公司);DF-101S 型磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司);手工微量滴定管。

1.2 方法

1.2.1 表面改性

将从废料中提取出来的白炭黑置于真空干燥箱中,在 140 ℃下活化(高温干燥) 20 h,减少其表面的吸附水^[17]。称取 3 g 的活化白炭黑置于三口烧瓶中,再加入 45.0 mL 二甲苯作溶剂,最后加入 0.3 mL 改性剂,

在 130 ℃下进行反应,13 h 后停止,冷却后转移至离心管中,去掉上清液,再用无水乙醇进行 2 次洗涤,然后离心分离,最后在 80 ℃下干燥 20 h 得改性后的白炭黑。

1.2.2 沉降实验

沉降实验参考文献^[19]。采用环己烷和水作为溶剂,取未改性的白炭黑以及改性的白炭黑各 0.10 g 分别置于洁净干燥的试管中,每只试管注入 5.0 mL 环己烷和 10.0 mL 二次蒸馏水,振荡,观察沉降现象。

1.2.3 亲油化度测定

亲油化度用乙醇法来测定^[18],此参数可以表征白炭黑疏水性。将 0.1 g 白炭黑置于 50.0 mL 二次蒸馏水中,向其中加入无水乙醇直至粉体完全浸润,记录无水乙醇的加入量 V (mL),亲油化度由公式(1)计算,

$$\text{亲油化度} = \frac{V}{V+50} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 表面羟基数测定

表面羟基数测定参考文献^[16]。称取 1.0 g 白炭黑放于 100.0 mL 烧杯中,加入 12.5 mL 无水乙醇,然后加入质量分数为 20% 的 NaCl 溶液 37.5 mL。用磁力搅拌器搅拌使其均匀分散,然后用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液和 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 值调整到 4.0。然后缓慢加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液,使 pH 值升到 9.0,保持 20 s,并维持 pH 值不变。依公式(2)计算得到每平方纳米白炭黑表面积上羟基的个数 (N),

$$N = \frac{c V_{\text{NaOH}} N_A \times 100\%}{S m} \quad (2)$$

式中 c 是 NaOH 的浓度, mol/L; V_{NaOH} 是 pH 值从 4.0 升到 9.0 时所消耗的 0.1 mol/L 的 NaOH 的体积, mL; N_A 是阿佛加得罗常数; S 是该白炭黑样品的比表面积, $9.372 \times 10^{19} \text{ nm}^2/\text{g}$; m 是该白炭黑的质量, g。

2 结果与讨论

通过测定样品的沉降性、亲油化度、表面羟基数等比较不同硅烷偶联剂对白炭黑的改性效果,找出在一定实验条件下改性效果较佳的偶联剂。

2.1 沉降实验

沉降实验是在试管中加入互不相溶的极性溶剂和非极性溶剂,再加入白炭黑,振荡,若白炭黑分散在极性溶剂中,说明白炭黑表面含有较多羟基,具有亲水性,改性效果不好;反之则说明白炭黑具有亲油性,改性效果良好。

图 1 为改性前后沉降实验现象图。通过实验发现,未改性的白炭黑很快沉降到水层(见图 1 的 1 号试管)。经 KH-602、KH-792、CG-551、KH-550 改性后的 4 个样品,上层呈悬浊液,下层略为浑浊;经 KH-

560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 改性后的 6 个样品,上层为悬浊液而下层都澄清。图 1 中 2 和 3 号试管分别为 KH-602 和 KH-560 改性的样品的沉降实验现象。

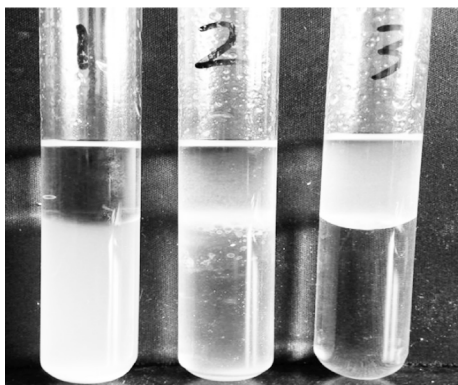


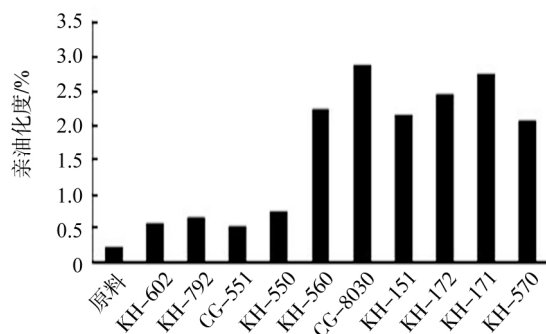
图 1 改性前后沉降实验现象

Fig. 1 Sedimentation experiment result of unmodified sample and modified sample

沉降实验现象表明,经 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 (不含氨基或巯基)改性的产品疏水性明显优于 KH-602、KH-792、CG-551、KH-550 (含氨基或巯基)改性的产品。

2.2 亲油化度测定

产品亲油化度表征产品的疏水性,可通过滴加无水乙醇的量计算亲油化度,比较亲油化度可知不同硅烷偶联剂对白炭黑改性后产品的疏水性,疏水性越好改性效果越好,从而找出改性效果最佳的偶联剂。分别将样品加入到盛水烧杯,样品颗粒浮于水面上,在样品上滴加乙醇直至粉体完全浸润时,记录乙醇滴加量,根据公式 (1) 计算亲油化度。亲油化度测定所得的实验结果如图 2 所示。



未改性的样品和用不同硅烷偶联剂改性后样品

图 2 未改性样品和改性样品的亲油化度

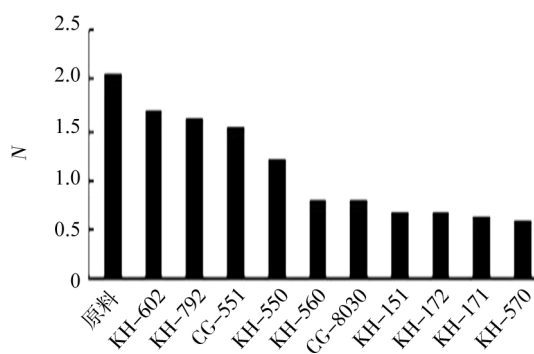
Fig. 2 Lipophilic degree of unmodified and modified samples

由图可知,改性前白炭黑亲油化度较小,经 KH-602、KH-792、CG-551、KH-550 改性的白炭黑的亲油

化度有小幅增大;经 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 改性的白炭黑亲油化度明显增大。说明 10 种偶联剂都能对该种白炭黑进行表面改性,不含氨基或巯基的偶联剂 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 对样品改性更好。这一结论与上述沉降实验所得结论一致。

2.3 表面羟基数测定

产品表面羟基数的变化是表征白炭黑是否改性和改性效果好坏的重要依据之一。研究改性的主要目的是降低白炭黑的羟基数,提高其亲油性。改性后白炭黑表面羟基数越小,改性效果越好。分别测定未改性样品和改性后样品的羟基数,所得结果如图 3。



未改性的样品和用不同硅烷偶联剂改性后样品

图 3 未改性样品和改性样品的表面羟基数

Fig. 3 Surface hydroxyl number of unmodified and modified samples

由图可知,白炭黑经 10 种偶联剂改性后,样品的羟基数减少,表明这 10 种偶联剂都能对该白炭黑进行表面改性。经 KH-602、KH-792、CG-551、KH-550 改性后的样品表面羟基数明显多于 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 等改性的样品,说明含氨基或巯基的 4 种偶联剂改性效果差些,且含氨基或巯基 4 种偶联剂改性效果也有明显差异,由好到差的次序为 KH-550、CG-551、KH-792、KH-602。经 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 改性后样品的表面羟基数目差不多,都比原料的表面羟基数有明显减少,说明该 6 种偶联剂有非常好的改性效果,这与前面两个实验检测结果一致。

3 结论

10 种硅烷偶联剂都能改性白炭黑,不含氨基或巯基的 KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 对光棒废料中提取的白炭黑的疏水化改性效果优于含氨基或巯基的 KH-602、KH-792、CG-551、KH-550 的改性效果。

KH-560、CG-8030、KH-151、KH-172、KH-171、KH-570 等改性剂含烯基、烷氧基等基团,改性的白炭黑可应用于聚乙烯、聚丙烯、不饱和聚酯、硅橡胶、环氧树脂等有机高分子材料领域。

参考文献 (References) :

- [1] 李玉芳, 伍小明. 白炭黑的生产及国内外发展前景[J]. 化学工业, 2010, 30 (7) : 25-29, 37.
- [2] 郭云亮, 张涑戎, 李立平. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50 (11) : 692-696.
- [3] 吴海燕, 周莉, 臧树良. 纳米二氧化硅表面改性的研究 [J]. 矿冶, 2010, 19 (4) : 49-52.
- [4] 葛明桥, 陈红霞, 李永贵. 纤维用纳米二氧化硅粉体的表面改性及表征[J]. 合成纤维, 2007, 36 (5) : 19-22.
- [5] 高红云, 张招贵. 硅烷偶联剂的偶联机理及研究现状[J]. 江西化工, 2003 (2) : 30-34.
- [6] 郭继荣, 陈利民, 许文东. 新型硅烷偶联剂研究进展[J]. 化工生产与技术, 2009, 16 (4) : 48-50.
- [7] BARTHEL H. Surface interactions of dimethylsiloxy group-modified fumed silica [J]. Colloids Surf A Physicochem and Eng Asp, 1995, 101 (2/3) : 217-226.
- [8] YANG F, NELSON G L. PMMA/silica nanocomposites studies:

synthesis and properties[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91 (6) : 3844-3850.

- [9] 母伟, 陈建峰, 屈一新. 硅烷偶联剂的种类与结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (5) : 570-575.
- [10] 李莹, 于建, 郭朝霞. 纳米 SiO₂ 粒子表面官能团对尼龙 6 原位聚合的影响[J]. 高分子学报, 2003 (2) : 235-240.
- [11] 徐伟, 崔益顺, 陈利秀. 白炭黑湿法改性研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42 (12) : 40-43.
- [12] 董方清, 周宏斌. 不同硅烷偶联剂对胶料物理机械性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44 (1) : 12-14.
- [13] 贾红兵, 金志刚. 不同硅烷偶联剂对纳米白炭黑填充胶料性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46 (10) : 590-593.
- [14] 曹奇, 崔蔚, 贾红兵, 等. 白炭黑表面改性对 NR/BR 硫化胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2001, 48 (7) : 389-392.
- [15] 李峰, 李红强, 赖学军, 等. γ -疏丙基三甲氧基硅烷对纳米二氧化硅表面接枝改性的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46 (4) : 33-36.
- [16] 汪齐方, 李春忠, 王志庭, 等. 六甲基二硅胺烷对气相法白炭黑的表面改性[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27 (6) : 626-630.
- [17] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 等. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用研究进展[J]. 应用科技, 2004, 31 (6) : 64-66.
- [18] 王惠玲, 宁延生. 新型疏水二氧化硅的制备[J]. 无机盐工业, 2002, 34 (2) : 33-34.
- [19] 钱晓静, 刘孝恒, 陆路德, 等. 辛醇改性纳米二氧化硅表面的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20 (3) : 335-338.

(上接第 41 页)

浓度 (3~50 mg/m³) 和空气湿度 (36%~90%) 条件下, 甲醛室温完全催化氧化净化率始终保持在 90% 以上, 表现出优越的室温甲醛净化活性和适用性; 而且 50 h 催化剂稳定性测试中甲醛室温催化净化率维持在 95% 以上。

参考文献 (References) :

- [1] YAN, Z X, et al. Enhanced formaldehyde oxidation on CeO₂/AIOOH-supported Pt catalyst at room temperature [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 199: 458-465.
- [2] MA Y, ZHANG G. Sepiolite nanofiber-supported platinum nanoparticle catalysts toward the catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature: efficient and stable performance and mechanism [J]. Chemical engineering Journal, 2016, 288 (2) : 70-78.
- [3] AN N H, ZHANG W L, YUAN X L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over different silica supported platinum catalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215 (1) : 1-6.
- [4] XU Z, YU J, JARONIEC M. Efficient catalytic removal of formaldehyde at room temperature using AIOOH nanoflakes with deposited Pt [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 163: 306-312.
- [5] CHEN D, QU Z P, SUN Y H, et al. Adsorption desorption behavior of gaseous formaldehyde on different porous Al₂O₃ materials [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 441 (3) : 433-440.
- [6] WANG F, YANG L, SUN G, et al. The hierarchical porous structure of substrate enhanced photocatalytic activity of TiO₂/cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64: 488-495.
- [7] FU P, ZHANG P. Characterization of Pt-TiO₂ film used in three

formaldehyde photocatalytic degradation systems: UV 254 nm, O₃+UV 254 nm, and UV 254+185 nm, via X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35 (2) : 210-218.

- [8] LIN Y H, HUNG W C, CHEN Y C, et al. Photocatalytic degradation of 1, 2-dichloroethane by V/TiO₂: the mechanism of photocatalytic reaction and byproduct [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2014, 14 (1) : 280-292.
- [9] CHEN Y, HUANG W, HE D, et al. Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6 (16) : 14405-14414.
- [10] HAN Y L, ZHENG Z, YIN C H, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde on iron ore tailing[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 66: 217-221.
- [11] FAN Z, ZHANG Z, FANG W, et al. Low-temperature catalytic oxidation of formaldehyde over Co₃O₄ catalysts prepared using various precipitants [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37 (6) : 947-954.
- [12] ZHANG C, ZHANG J, LI Y, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5 (4) : 2305-2313.
- [13] CHEN Y, HE J, TIAN H, et al. Enhanced formaldehyde oxidation on Pt/MnO₂ catalysts modified with alkali metal salts [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2014, 428 (1) : 1-7.
- [14] AN N, WU P, LI S, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over Pt/Fe₂O₃ catalysts prepared by different method [J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 805-809.
- [15] ZHANG J, LI Y, WANG L, et al. Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5 (4) : 2305-2313.
- [16] MA L, WANG D, LI J, et al. Ag/CeO₂ nanospheres efficient catalysts for formaldehyde oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148: 36-43.