

炭黑氧化改性的方法

李兰英,肖 英,尚书勇,戴晓雁,印永祥
(四川大学 化工学院,四川 成都 610065)

摘要:介绍炭黑氧化改性的 3 种方法——气相法、液相法和等离子法及改性后炭黑性质的变化。气相法的氧化剂主要为氧气、二氧化碳和臭氧等,反应温度一般为 200~700 ℃。液相法是目前常用的炭黑改性方法,氧化剂主要为硝酸、过氧化氢溶液、饱和过硫酸铵溶液和高氯酸等,反应温度为室温~氧化剂沸点温度。等离子法是最有前途的炭黑改性方法,氧化剂主要为氧气等离子体,反应可在室温下进行。氧化改性后炭黑的表面含氧基团增多、比表面积增大、分散性提高。

关键词:炭黑;氧化改性;气相法;液相法;等离子法
中图分类号:TQ330. 38⁺1;TQ127. 1⁺1 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)11-0698-04

炭黑由于具有着色、耐候、补强、导电、孔隙率大等优点而广泛用作高分子材料的补强剂、医药载体、催化剂载体及用于油墨、涂料的制造。在各种应用中,提高炭黑在基质中的分散性是保证材料性能的关键。近年来,多采用对炭黑表面进行改性,如氧化改性的方法来增加炭黑表面的含氧极性基团(如羟基、羧基、羰基、醌基和内酯基等)^[1],以减小炭黑粒子间吸附力、增大炭黑粒子与基质的结合力来提高炭黑的分散性。

炭黑的氧化改性方法主要有气相法、液相法和等离子法。本文简要介绍这 3 种改性方法及改性后炭黑性质的变化。

1 气相法

气相法^[2~6]是一种比较传统的炭黑氧化改性方法,其氧化剂主要为氧气、氧气加氮氧化物、二氧化碳和臭氧等。工艺过程是先在密闭条件下通入惰性气体(如氦气、氮气等),然后升温至反应温度(一般为 200~700 ℃),再通入气体氧化剂;反应完成后,通入惰性气体,冷却至室温。一般来说,随着反应温度的升高和反应时间的延长,炭黑表面的酸和氧含量增大,即 pH 值减小、含氧基团增多、亲水性增强,比表面积增大,分散性提高。

但也有试验结果与之相差较大的报道。Sosa

RC 等^[7]分别在 400 和 600 ℃下氧化改性炭黑 N326,工艺过程为:将炭黑放入反应管中,先在通氮气的条件下于 1 h 内升温至 100 ℃,然后升温至反应温度,通氧气反应 1 h,切断氧气,再通氮气,冷却至室温。反应温度对炭黑 BET 比表面积和表面氧含量的影响见表 1。从表 1 可以看出,改性后炭黑的 BET 比表面积增大,但表面氧含量减小,且反应温度越高,炭黑的 BET 比表面积越大,表面氧含量越小。分析认为,在氧化反应初始阶段,随着氧化时间的延长,炭黑表面氧含量可能增大,但反应进行到一定程度,炭黑表面的苯羧酸和酚羟基分解,生成一氧化碳和二氧化碳,因此高温过度氧化不但不会增加炭黑表面的含氧基团,反而会降低其氧含量。

表 1 反应温度对炭黑 N326 的 BET 比表面积和表面氧含量的影响

项 目	未改性	反应温度/℃	
		400	600
BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	74. 6	78. 7	82. 9
表面氧质量分数×10 ²	1. 6	0. 8	0. 4

2 液相法

液相法亦称化学氧化法,是氧化剂与炭黑反应,在炭黑表面生成羰基、羟基和羧基等的改性方法。该法是炭黑工业常用的改性方法,其相关的

作者简介:李兰英(1977-),女,四川成都人,四川大学在读硕士研究生,从事炭黑改性及改性炭黑应用的研究。

文献报道较多^[2,6,8~13],所用的氧化剂一般是强氧化性溶液,如硝酸、过氧化氢溶液、饱和过硫酸铵溶液、高氯酸、次氯酸、异氰酸盐溶液和高锰酸钾溶液等。经液相法氧化改性的炭黑表面含氧基团含量明显增大。

2.1 炭黑氧含量的变化

Beck N V 等^[6]用液相法进行了氧化改性炭黑的试验。试验所用的氧化剂是质量分数分别为 0.086 25,0.172 5,0.345 和 0.69 的硝酸,浓度为 1 mol · L⁻¹ 的饱和过硫酸铵溶液以及质量分数为 0.3 的过氧化氢溶液;炭黑一是比表面积和孔隙率相对较小的熔融性炭黑(CB1,加拿大 Defense Research Establishment Suffield 公司提供),二是比表面积和孔隙率相对较大的熔融性炭黑(CB2,英国 Carbon Limited 公司提供)。试验步骤为:将 150 mL 氧化剂和 5 g 炭黑加入烧杯中,在 25 ℃ 下反应,炭黑与硝酸的反应时间为 2 h(其中质量分数为 0.69 的硝酸回流 2 h),与饱和过硫酸铵溶液的反应时间为 24 h,与过氧化氢溶液的反应时间为 96 h。反应完毕后过滤,用去离子水清洗炭黑,直到洗液的 pH 值恒定;将炭黑在温度为 120 ℃、压力为 0.3 kPa 的真空烘箱中烘至恒质量(时间 3 h)后密闭、干燥贮存。

采用元素分析法和 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)法测试的炭黑氧含量见表 2 和 3。从表 2 可以得出,比表面积和孔隙率大的 CB2 改性后氧含量远大于比表面积和孔隙率小的 CB1;从表 3 可以看出,改性后 CB1 表面氧含量大于 CB2。出现这种情况的原因是,元素分析法是测试炭黑中各元素的含量,XPS 法却是测试炭黑表面各元素的含量。据此可以得出,孔隙率和比表面积小的炭黑氧化只发生在表面,而孔隙率和比表面积大的炭黑氧化却深入到炭黑内部。从表 2 和 3 还可以看出,随着硝酸质量分数增大,炭黑的氧含量增大;过氧化氢和饱和过硫酸铵溶液也是较好的氧化剂。

2.2 炭黑比表面积的变化

Choma J 等^[13]研究了氧化改性后炭黑比表面积的变化。试验所用的氧化剂是质量分数分别为 0.3,0.3 和 0.65 的过氧化氢溶液、高氯酸和硝酸;炭黑为熔融炭黑 SAPEX 和 SAKAP。试验步

表 2 元素分析法测试结果

炭黑品种	元素(干基)质量分数×10 ²			
	碳	氧	氢	氮
CB1				
未改性	99.51	0.14	0.20	0
氧化剂改性				
硝酸(质量分数 0.086 25)	99.34	0.06	0.19	0
硝酸(质量分数 0.172 5)	99.32	0.19	0.20	0
硝酸(质量分数 0.345)	98.73	0.24	0.14	0
硝酸(质量分数 0.69)	99.32	0.29	0.18	0
饱和过硫酸铵溶液	97.94	0.92	0.21	0.14
过氧化氢溶液	99.57	0.18	0.16	0
CB2				
未改性	97.40	1.02	0.15	0.08
氧化剂改性				
硝酸(质量分数 0.086 25)	97.26	1.19	0.13	0.10
硝酸(质量分数 0.172 5)	96.60	1.22	0.09	0.09
硝酸(质量分数 0.345)	97.40	1.23	0.16	0.35
硝酸(质量分数 0.69)	96.00	1.67	0.12	0.21
饱和过硫酸铵溶液	95.38	2.10	0.13	0.28
过氧化氢溶液	97.08	1.64	0.17	0

表 3 XPS 法测试结果

炭黑品种	表面含氧基团的氧质量分数×10 ²			
	羰基	酚羟基及醚	酮基	总计
CB1				
未改性	0.81	1.19		2.00
氧化剂改性				
硝酸(质量分数 0.69)	6.61	9.09		15.70
过氧化氢溶液	2.99	4.31		7.30
饱和过硫酸铵溶液	3.13	5.26		8.39
CB2				
未改性	0	1.10	0	1.10
氧化剂改性				
硝酸(质量分数 0.172 5)	0.25	1.54	0	1.80
硝酸(质量分数 0.69)	0.33	2.00	0.07	2.40
过氧化氢溶液	1.45	1.45	0	2.90
饱和过硫酸铵溶液	1.38	4.12	0	5.50

骤是:将 100 mL 氧化剂和 10 g 炭黑加入烧杯中,室温反应 3 h,反应完毕后过滤,用去离子水清洗炭黑,直到洗液的 pH 值恒定;将炭黑在 110 ℃ 下烘 5 h。另外,再取 100 mL 质量分数 0.65 的硝酸和 10 g 炭黑在硝酸的沸点温度下反应 3 h,反应完毕冷却至室温,重复上述洗涤、干燥过程。改性炭黑的 BET 比表面积见表 4。从表 4 可以看出,氧化剂品种和反应温度对改性炭黑 BET 比表面积的影响较大。

表 4 BET 比表面积 $\text{m} \cdot \text{g}^{-1}$

炭黑品种	数值
SAPEX	
未改性	31
氧化剂改性	
过氧化氢溶液	31
高氯酸	32
硝酸(室温反应)	37
硝酸(沸点反应)	36
SAKAP	
未改性	140
氧化剂改性	
过氧化氢溶液	126
高氯酸	129
硝酸(室温反应)	127
硝酸(沸点反应)	191

3 等 离 子 法

等离子法^[14~17]属物理氧化法,是近年来新兴的炭黑改性方法。目前,等离子法的氧化剂主要为氧气等离子体。等离子法改性炭黑的主要优点为:①氧化一般只发生在炭黑表面,不影响炭黑内部结构,可保持炭黑主体结构不变;②等离子体的电子温度很高,但气流温度为常温,炭黑表面的含氧基团不会分解;④反应可以在氧化、还原、惰性气氛下进行;⑤反应时间短;⑥与液相法相比,等离子法避免了大量废液的排放,且无固、液相分离工序,改性成本较低。

Xu Li 等^[16]采用氧气等离子体对炭黑进行改性。试验条件为:乙炔炭黑用量 100 mg,等离子体 射频(RF)等离子体,氧气压力 200 MPa,输入功率 15 W,输入频率 13.56 MHz。试验结果见表 5 和 6。

从表 5 和 6 可以看出,随着反应时间延长,炭黑质量和炭黑表面含氧基团含量增大,这是由于反应温度低,炭黑表面原有的含氧基团不分解,而新含氧基团增多的缘故。

表 5 等离子氧化过程中乙炔炭黑质量的变化

反应时间/min	乙炔炭黑质量变化率 $\times 10^3$
0	0
1	+4.9
2	+6.5
5	+12.1
10	+15.2

表 6 等离子氧化过程中乙炔炭黑
表面含氧基团含量的变化

反应时间/min	表面含氧基团质量分数 $\times 10^2$			$M_{\text{O}}/M_{\text{C}}$
	羟基	羰基	羧基	
0	0.24	0.10	0.05	0.04
2	0.24	0.16	0.07	0.12
5	0.26	0.17	0.07	0.14
10	0.26	0.19	0.08	0.16

注: $M_{\text{O}}/M_{\text{C}}$ 为乙炔炭黑表面氧与碳元素摩尔比。

4 结 语

氧化改性炭黑以增加其表面含氧基团是提高炭黑粒子与基质结合力从而提高炭黑在基质中分散性的有效途径。其中,等离子法是最有前途的炭黑改性方法,但其工业化应用还有待进一步研究和改进。

参考文献:

[1] 王利军,宋 哲,吴 立,等. 炭黑表面的接枝聚合改性方法[J]. 化工进展,1997,15(6):27-32.

[2] Frysz C A, Chung D D L. Improving the electrochemical behavior of carbon black and carbon filaments by oxidation[J]. Carbon,1997,35(8):1 111-1 127.

[3] Puri B R, Sehgal K C, Singh D D. Studies in formation and properties of carbon-oxygen surface complexes. Part IV. Chemisorption kinetics of oxygen on charcoal and nature of the complexes formed[J]. Indian Chem. Soc.,1971,48:513-519.

[4] Gomez-Serrano V, Alvarez P M, Jaramillo J, *et al.* Formation of oxygen complexes by ozonation of carbonaceous material prepared from cherry stones. I. Thermal effects[J]. Carbon, 2002,40(4):513-522.

[5] Wang Weidong, Kevin Cann. Carbon black used as a fluidization aid in gas phase elastomer polymerization. I. Carbon black-monomer interactions[J]. Carbon, 2002, 40(2): 221-224.

[6] Beck N V, Meech S E, Norman P R, *et al.* Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption[J]. Carbon,2001,39(4):531-540.

[7] Sosa R C , Parton R F, Neys P E , *et al.* Surface modification of carbon black by oxidation and its influence on the activity of immobilized catalyse and iron-phthalocyanines[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,1996,110(2):141-151.

[8] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000. 104-106.

[9] Zhihong Wu, Pittman C U, Gardner S D. Grafting isocyanate-terminated elastomers onto surfaces of carbon fibers;reaction of isocyanate with acidic surface functions[J]. Carbon,1996,

34(1):57-59.

[10] Katsumi Kamegawa, Keiko Nishikubo, Masaya Kodama, *et al.* Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid. II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds[J]. Carbon, 2002, 40(9): 1 447-1 455.

[11] Katsumi Kamegawa, Keiko Nishikubo, Hisayoshi Yoshiida. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid (I)——Changes in pore and crystallographic structures [J]. Carbon, 1998, 36(4): 433-441.

[12] Bradley R H, Sutherland I, Sheng E. Carbon surface: area, porosity, chemistry, and energy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 179(2): 561-569.

[13] Choma J, Burakiewicz W, Jaroniec M, *et al.* Monitoring changes in surface and properties of porous carbons modified by different oxidizing agents[J]. Journal of Colloid and

Interface Science, 1999, 214(2): 438-446.

[14] Soo-Jin Park, Ki-Sook Cha, Seung-Kon Ryu. Filler-elastomer interactions; influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites[J]. Carbon, 2003, 41(8): 1 442-1 473.

[15] Cascrinide Torre L E, Bottani E J, Martinez A, *et al.* Effects of oxygen plasma treatment on the surface of graphitized carbon black[J]. Carbon, 1998, 36(3): 277-282.

[16] Xu Li, Kiyoshi Horita. Electrochemical characterization of carbon black subjected to RF oxygen plasma[J]. Carbon, 2000, 38(1): 133-138.

[17] Takada T, Nakahara M, Kumagai H, *et al.* Surface modification and characterization of carbon black with oxygen plasma[J]. Carbon, 1996, 34(9): 1 087-1 091.

收稿日期: 2004-05-02

胶粉/粉煤灰铺路板材的研制

中图分类号: TQ336.4⁺1 文献标识码: B

为了减少环境污染, 充分利用资源, 本工作研制了胶粉/粉煤灰铺路板材。现将研制情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

鞋底胶粉, 重庆茂林工贸有限公司产品; 粉煤灰, 黑龙江省富拉尔基发电厂提供; 硅烷偶联剂 KH-550, 透明液体, 南京曙光化工总厂产品; 铝酸酯偶联剂 DL-441, 蜡状固体, 福建师范大学高分子实验厂产品。

1.2 设备与仪器

Φ160 型开炼机, XLB-D 型平板硫化机, GRH-70-II 型高速混合机, 202-3 型电热恒温干燥箱, CSS-2200 型电子万能实验机, 401B 型热老化箱, MN-74 型阿克隆磨耗机, LX-A 型橡胶硬度计。

1.3 试样制备

胶粉与粉煤灰(过 325 目筛后在 125 ℃ 下干燥 2 h, 冷却)先在高速混合机中初混, 胶料的混炼在开炼机上进行, 工艺为: 胶粉和粉煤灰混合物

45~50 ℃ 50~55 ℃
5 min 30 min

→小料→下片。试样硫化条件为: 150 ℃/7.5 MPa×25 min。

1.4 性能测试

各项性能均按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

2.1.1 粉煤灰用量

粉煤灰用量对板材性能的影响见表 1。从表 1 可以看出, 随着粉煤灰用量的增大, 板材的邵尔 A 型硬度呈增大趋势, 拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势, 耐磨性能降低, 耐热老化性能变化不大。粉煤灰用量超过 30 份后, 胶料混炼很难成片, 硫化时流动性差, 板材内气泡多。综合考虑, 粉煤灰的用量确定为 25 份。

表 1 粉煤灰用量对板材性能的影响

性 能	粉煤灰用量/份				
	10	15	20	25	30
邵尔 A 型硬度/度	86	87	91	89	92
拉伸强度/MPa	2.4	1.9	1.5	1.9	1.5
拉断伸长率/%	327	261	231	188	162
阿克隆磨耗量/cm ³	1.3	2.1	2.3	2.5	2.9
100 ℃×24 h 老化后					
拉伸强度保持率/%	91	90	90	90	90

注: 基本配方为胶粉 100, 硫黄 2, 促进剂 M 1.5, 硬脂酸 4。

2.1.2 偶联剂

(1) 种类

根据偶联剂及胶粉和粉煤灰的特性, 选用液体硅烷偶联剂 KH-550 和固体铝酸酯偶联剂 DL-441 进行试验, 结果见表 2。试验发现, 采用铝酸酯偶联剂时, 混炼胶成片慢, 但成片后有一定强度, 不散落成块; 采用硅烷偶联剂时, 混炼胶成片快, 但成片后强度极小, 易散落成块, 从而导致板