

炭黑表面氧化改性及其水分散性研究

韩 真 刘莲英 杨万泰*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 在水介质中利用过硫酸铵对炭黑表面进行氧化改性,考察了炭黑种类、氧化剂含量、反应时间和温度等参数对改性效果的影响。采用 XPS 和 pH 计测定分析了炭黑表面基团含量变化,通过膜过滤、激光粒度分析、透射电子显微镜(TEM)观察及炭黑水分散液离心分离等方法考察了改性炭黑的水分散性及分散稳定性。结果表明,过硫酸铵质量分数为 0.018%,反应温度为 30 ℃,反应时间为 20 h 时,炭黑粒度由 315.6 nm 降至 146.8 nm,其水分散液的分散性及稳定性最好,静置一年后无表观沉降。

关键词: 炭黑; 表面氧化改性; 分散性; 稳定性

中图分类号: O632

引 言

炭黑是由烃类化合物(液态或气态)经不完全燃烧或热裂解制成的黑色粉末状物质,由于其自身具有着色、耐候、补强、导电等优点而广泛用作高分子材料的补强剂、医药载体、催化剂载体及油墨、涂料的制造原料等^[1-3]。然而,炭黑总是以聚集体的形态存在,表面润湿性低,分散性能差,限制了炭黑在上述领域的应用,而表面改性的方法可改善炭黑的分散性能,其中在液相中进行的表面氧化改性因其过程简单、效果优良而备受关注^[4-5]。然而采用强酸等酸性介质或使用有机溶剂进行液相氧化改性,不可避免的带来溶剂处理和环境问题,而且改性过程繁琐^[6-7],不易操作。采用过硫酸盐氧化改性炭黑可避免上述问题,但目前的研究仅限于专利报道^[8],通常需要掺杂有机溶剂,对氧化机理和影响氧化改性的主要因素未进行深入研究。本文利用过硫酸铵的强氧化作用,在水中 对 炭 黑 进 行 表 面 氧 化 改 性,体 系、方 法 简 单 且 环 境 友 好。通 过 XPS 分 析、测 定 炭 黑 水 分 散 液 的 pH 值 变 化 等 探 讨 了 炭 黑 表 面 氧 化 的 机 理,系 统 研 究 了 炭 黑 种 类、反 应 时 间、反 应 温 度 等 因 素 对 炭 黑 粒 子 分 散 性 及 稳 定 性 的 影 响,获 得 了 稳 定 期 长 达 一 年 的 炭 黑 水 分 散 体 系。

收稿日期: 2009-04-23

第一作者: 女,1984 年生,硕士生

* 通讯联系人

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

1 实验部分

1.1 原材料

过硫酸铵(APS),分析纯,北京现代试剂公司;工业用炭黑 N-110 和炭黑 N-539,均购自天津海豚有限公司;去离子水,自制;中速定性滤纸,杭州特种纸业公司;混合纤维素酯微孔滤膜(0.22 μm),上海兴亚净化材料厂。

1.2 分析仪器

ESCALab220i-XL 型 X-射线光电子能谱仪(XPS),英国 VG 公司;pHS-3C 型 pH 计,上海智光仪器仪表有限公司;H-800 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司;90Plus/BI-MAS 型激光粒度分析仪(DLS),美国 Brookhaven 仪器公司;CIN-TRA20 型紫外-可见分光光度计(UV-visible),澳大利亚 GBC 公司。

1.3 改性方法

将一定量炭黑(N-110 和 N-539)与适量过硫酸铵饱和水溶液混合,超声分散 1 h,接着在一定温度下搅拌反应数小时,离心水洗,真空 80 ℃干燥。保持其他条件不变,改变过硫酸铵含量、反应时间、反应温度等进行上述反应。

1.4 分析与表征方法

采用 XPS 分析炭黑表面官能团及表面氧含量;

采用 pH 计测定改性前后炭黑水溶液的 pH 值,分析炭黑表面基团的变化;

将少量改性前后的炭黑分散于水中制成分散液,分别通过中速定性滤纸和 0.22 μm 滤膜,观察炭

黑的截留情况；

将少量炭黑水分散液滴在有碳膜支撑的铜网上,采用 TEM 观察炭黑形貌,加速电压 100 kV；

取少许炭黑水分散液稀释数倍,超声后用 DLS 测定炭黑的分散粒径；

将炭黑水分散液离心,取上层液稀释数倍,采用 UV-Visible 在 720 nm 附近测量其吸光值,分析炭黑悬浮液的分散稳定性；

分别将定量改性及未改性炭黑分散于水中配成悬浮液,静置,观察分散液的分层情况。

2 结果与讨论

2.1 不同种类炭黑改性效果对比

2.1.1 氧化机理及表面基团含量

炭黑表面通常含有 H、O、S 等元素,在过硫酸盐的强氧化作用下,炭黑表面 H 与过硫酸根水解生成的·OH 或·SO₄结合,形成—OH 或苯环自由基,再与

溶液中的 O₂ 结合生成羰基,使改性后炭黑表面的氧含量增加(见图 1),同时羟基增多使炭黑水分散液中 H⁺ 数目增多,导致 pH 值发生变化,XPS 分析两种市售炭黑(N-110 和 N-539)经过硫酸铵氧化改性后的表面氧含量变化(见图 2,表 1)证实了这一点。

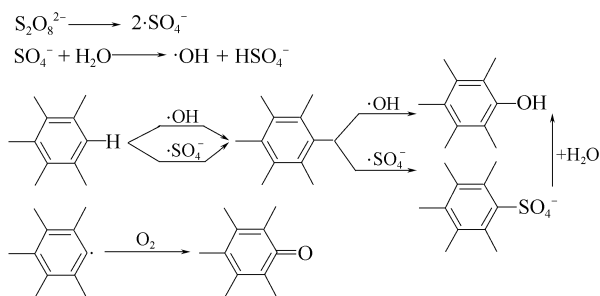


图 1 炭黑的氧化机理

Fig. 1 Mechanism of oxidation of carbon black

两种改性炭黑的表面氧含量均有明显增加,其中 N-110 的表面炭灰比由 14.63 降至 7.18,远大于

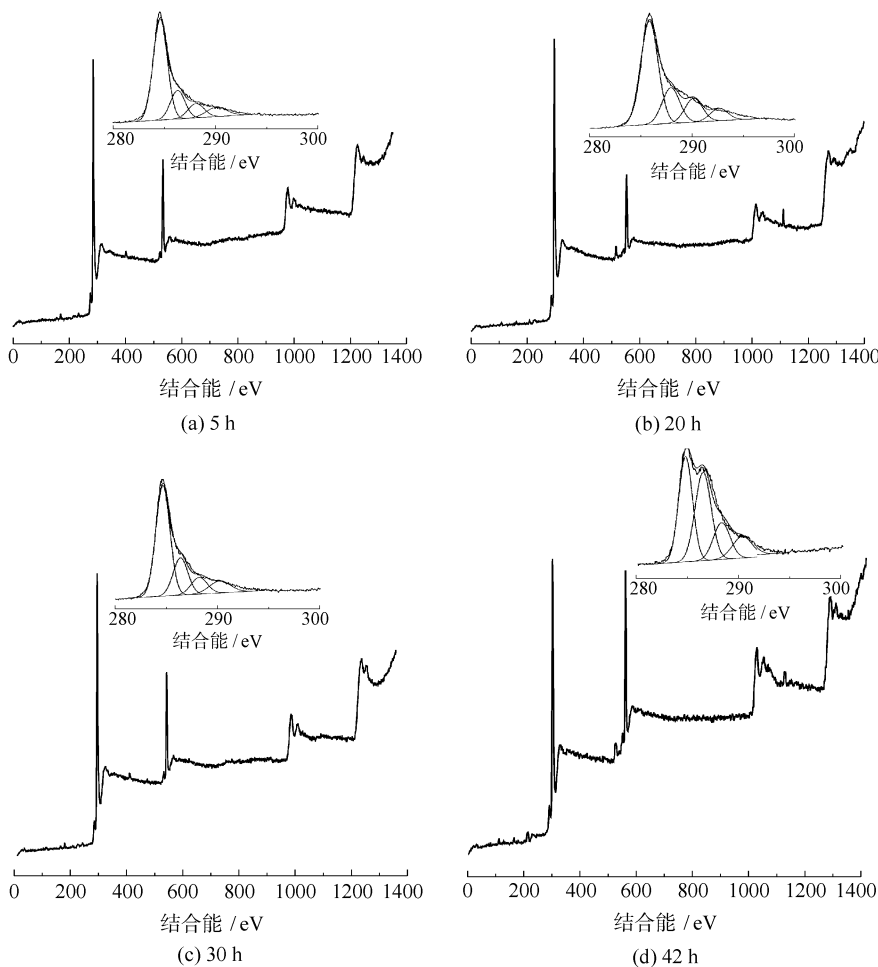


图 2 不同反应时间改性炭黑 N-110 表面 XPS 分析谱图

Fig. 2 XPS spectra of modified carbon black N-110 at different times

表1 不同炭黑表面元素含量

Table 1 Element content on different carbon black surfaces

炭黑	w(C)/%	w(O)/%	m(C)/m(O)
N-110 改性前	93.18	6.37	14.63
N-110 改性后	87.04	12.11	7.18
N-539 改性前	92.08	7.92	11.63
N-539 改性后	89.92	10.08	8.92

N-539 的表面炭氧比变化,说明同样条件下所用方法对 N-110 的改性效果较好。这是由于原料炭黑 N-110 的粒径较 N-539 的小,具有较大的比表面积^[9],表面易于与氧化剂反应而获得较明显的改性效果。对 APS 质量分数 0.018%、反应温度 30℃ 时不同改性时间所得炭黑 N-110 的 XPS 分析(如图 2)表明,改性过程中炭黑的表面组成没有改变,只是表面基团含量增加。改性时间延长,C—O 基团峰面积明显增加。

2.1.2 分散性

将改性前后炭黑的分散液流过中速定性滤纸和 0.22 μm 滤膜,可观察到改性炭黑水分散液的过滤速度较快(见表 2);未改性炭黑的水分散液经过滤后,滤纸上留下颗粒状炭黑,而改性后炭黑即使通过

0.22 μm 滤膜后仍无截留,说明氧化改性后炭黑的聚集体尺寸变小,分散性变好。改性炭黑 N-110 的过滤速度较 N-539 大,也说明对炭黑 N-110 的改性效果较好。

表2 改性前后炭黑水分散液的过滤速度

Table 2 Filtration rate of aqueous dispersions of different carbon black samples

炭黑	过滤速度/mL·s ⁻¹		现象
	中速定性滤纸	0.22 μm 滤膜	
N-110 改性前	0.0268	0	过滤速度慢,滤纸上留明显颗粒
N-110 改性后	0.068	0.0189	滤纸上无颗粒,不可截留;用 0.22 μm 滤膜过滤亦无截留
N-539 改性前	0.0344	0	下层滤液呈灰色,滤纸上有明显颗粒
N-539 改性后	0.0459	0.0112	滤纸上无颗粒,不可截留;用 0.22 μm 滤膜过滤亦无截留

由图 3 的 TEM 照片可清楚观察到未改性炭黑即使经过超声分散,其重新聚集的趋势还是非常强,形成了厚层炭黑,电子束难以穿过,照片中出现明显黑色大团阴影(图 3a,c);而改性炭黑的黑色阴影明显减少(图 3b,d),炭黑粒子呈分散的浅色珠粒状,

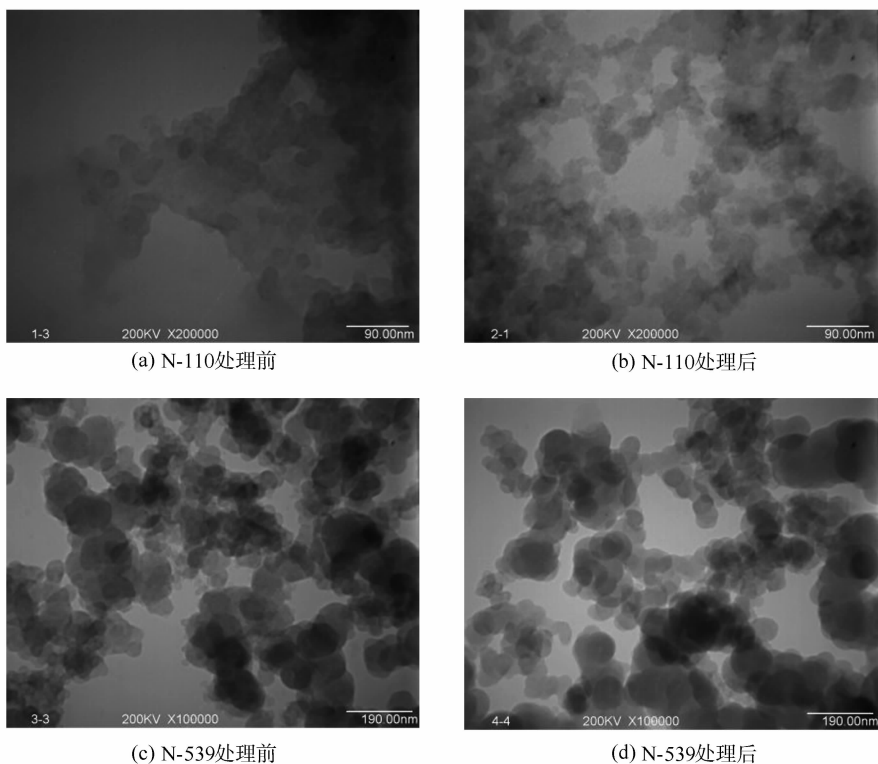


图3 改性前后炭黑的分散状况

Fig. 3 Water dispersion of different modified carbon black samples

炭黑层变薄,分散性明显提高。此外,图 3(b)中的炭黑分散较为均匀,图 3(d)中的炭黑叠加较严重,进一步说明 N-539 的改性效果没有 N-110 好。

2.1.3 分散稳定性

表征炭黑改性效果的另一重要参数是炭黑水分散液的稳定性,可用炭黑水分散液高速离心分离的难易程度来定性说明。测定离心后上清液在 $\lambda = 720 \text{ nm}$ 处的吸光值可知分离的难易,吸光值越高,说明上清液中分散的炭黑粒子越多,炭黑水分散液越不易分离,稳定性越好。由表 3 可知,由于改性后炭黑表面生成更多的亲水性基团,与水分子的结合更稳定,其分离上清液的吸光值明显高于改性前的,在 5000 r/min 以上情况下,未改性炭黑水分散液完全分层;改性炭黑水分散液离心后上清液的吸光值随离心速度增大而减小,其中 N-110 的吸光值远高于 N-539 的,其吸光值的变化量也较大,说明改性 N-110 水分散液的稳定性优于 N-539,这主要是由于前者具有更大的比表面积,改性过程中能生成更多的亲水基团,因此稳定性更好。

表 3 N-110 和 N-539 处理前后吸光值的变化

Table 3 Absorbance of N-110 and N-539 before and after modification

炭黑	不同离心速度下的吸光值		
	5000r/min	7000r/min	10000r/min
N-110(改性前)	0.0210	0	0
N-110(改性后)	1.3620	1.2683	0.7792
N-539(改性前)	0.7728	0	0
N-539(改性后)	0.2677	0.0538	0.0211

将炭黑 N-110 改性前(图 4 中 1)、N-110 改性后(图 4 中 2)、N-539 改性前(图 4 中 3)、N-539 改性后(图 4 中 4)的水分散液长时间放置,可以观察到,未改性炭黑 N-539 的水分散液最不稳定(图 4 a3, b3, c3),静置 1 d 即开始分层,而未改性炭黑 N-110 经超声处理的分散液则要稳定的多(图 4 a1, b1, c1),静置 13 d 后才开始出现沉降(图 4 c1),这主要是由于炭黑 N-110 的粒径比 N-539 小很多,经超声均匀分散后,粒径小的炭黑颗粒由于比表面积较大,导致表面张力较大,与水分子的相互作用较强,因此易稳定悬浮于水中。改性炭黑表面接上了很多亲水基团,与水的作用进一步增强,因而使其水分散液的稳定性大大提高(图 4 a2, b2, c2 及 a4, b4, c4),静置 13 d 后外观上无任何变化(图 4 c2, c4),静置

1 年后外观亦无变化(同图 4 c2, c4)。

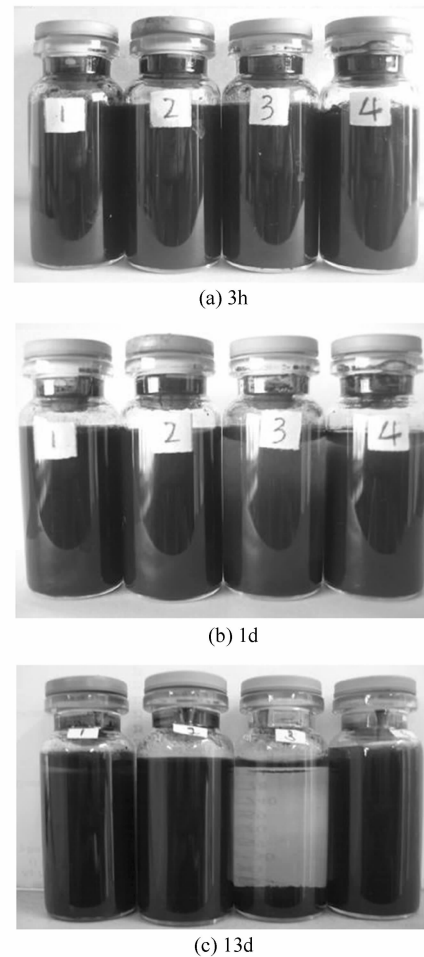


图 4 静置不同时间后两种炭黑改性前后水分散液的情况
Fig.4 Aqueous dispersions of different carbon black samples after being kept undisturbed for different times

2.2 不同改性条件下 N-110 改性效果对比

2.2.1 氧化剂浓度

提高氧化剂过硫酸铵的含量,改性后炭黑水分散液粒径呈先减小后增大的趋势(图 5a),过硫酸铵质量分数为 0.018% 时,改性炭黑的粒径最小。在一定氧化剂浓度范围内,氧化处理可使炭黑粒径变小,但采用较大氧化剂含量氧化炭黑会导致炭黑的表面能升高,易产生团聚和吸附现象,使粒径增大。

随着氧化剂含量增加,改性炭黑水分散液的 pH 值逐渐降低(图 5b),氧化剂质量分数大于 0.018% 后,pH 值保持在 3.64 ~ 2.96 之间,变化不再明显。炭黑表面的单个氢原子经过硫酸铵氧化可形成羟基(见图 1),使炭黑水分散液中 H^+ 数目增多,pH 值下降。由于表面氢原子的数目有限,继续提高氧化剂含量,生成羟基的量不会大幅增加,pH 值降低的趋

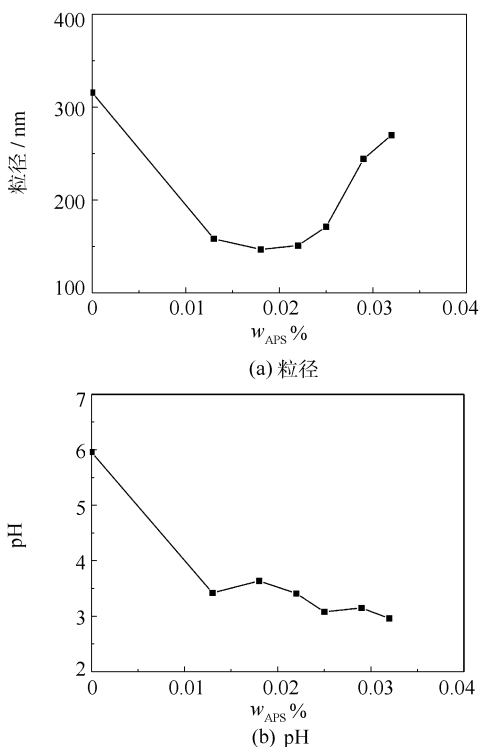


图 5 APS 含量对改性炭黑水分散液粒径和 pH 值的影响

Fig. 5 Effect of content of APS on particle size and pH value

势变缓。

2.2.2 反应时间

保持 APS 质量分数为 0.018%, 温度 30 °C, 延长炭黑的氧化处理时间, 所得改性炭黑的粒径先减小后增大(图 6a), 反应时间约为 20 h 时粒径最小, 由 TEM 照片(图 7)可更直观的观察到这一点。反应时间延长, 炭黑表面亲水基团数量增多(图 2), 分散性变好; 但随着表面官能基团数目进一步增多, 颗

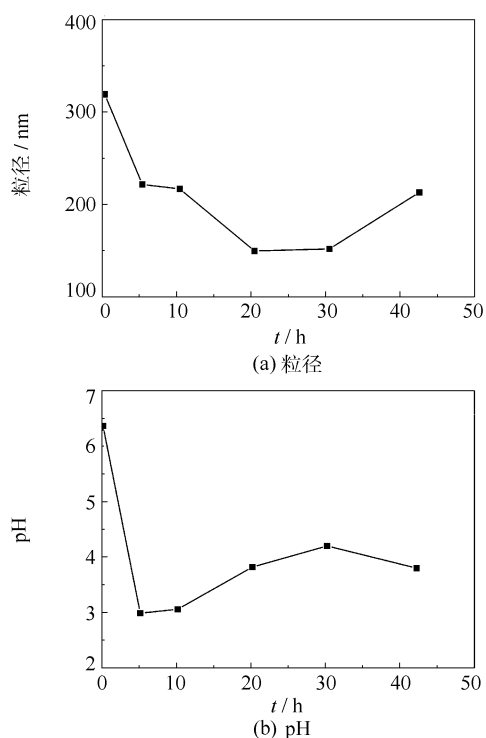


图 6 改性时间对改性炭黑水分散液粒径和 pH 值的影响

Fig. 6 Effect of time on particle size and pH value

粒相互作用力增加, 重新团聚而导致粒径变大。

反应时间延长, 改性炭黑水分散液的 pH 值明显降低(图 6b), 反应 5 h 时达最低点, 之后分散液 pH 值又有所上升。由于分散液中同时存在着羟基的水解平衡和水的电离平衡, 炭黑表面羟基增多时分散液中的 H^+ 含量增加, 但水的电离平衡又会消耗 H^+ , 2 种因素作用的结果使炭黑水分散液的 pH 值呈现降低又升高的趋势。

2.2.3 反应温度

保持 APS 质量分数为 0.018%, 反应 20 h, 提高

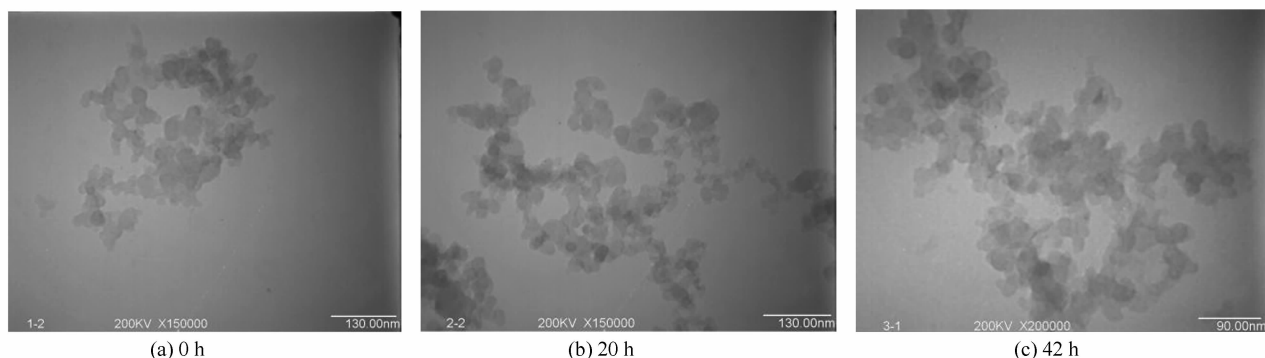


图 7 不同改性时间炭黑 N-110 的分散状况

Fig. 7 Water dispersion of different modified carbon black

炭黑氧化处理温度, 炭黑粒径呈现先减小后又稍增大的趋势(图 8a), 反应温度为 30 °C 时所得炭黑的粒径最小, 过低反应温度下不能达到很好的改性效果, 反应温度高于 30 °C 时炭黑粒径略微增大, 但变化不明显, 说明较高温度下改性炭黑颗粒易发生团聚, 导致粒径增大, TEM 照片清楚显示了这种粒径

增大的趋势(图 9), 温度为 80 °C 时改性炭黑的聚集形态发生了明显变化(图 9c)。

反应温度高于 20 °C 后, 所得炭黑水分散液的 pH 值变化不大, 说明这一温度范围内表面基团含量变化不明显(图 8b)。

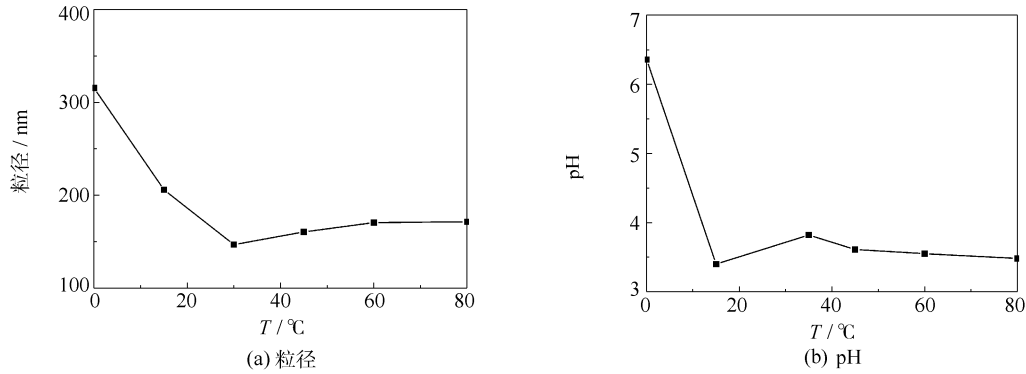


图 8 改性温度对改性炭黑水分散液粒径和 pH 值的影响

Fig. 8 Effect of temperature on particle size and pH value

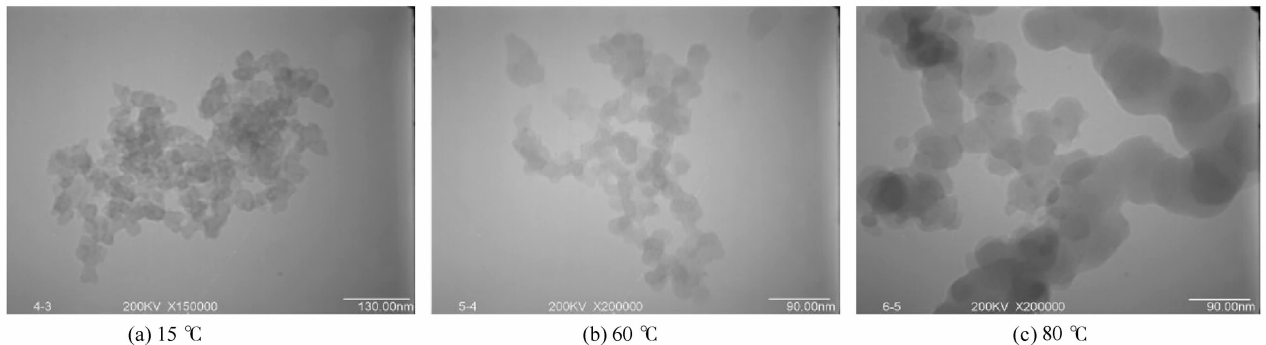


图 9 不同改性温度炭黑 N-110 的分散状况

Fig. 9 Water dispersions of different modified carbon black samples

3 结论

使用过硫酸铵对炭黑进行表面氧化改性, 增加炭黑表面亲水性官能团, 获得了水分散性和分散稳定性均大幅提高的改性炭黑。改性炭黑 N-539 的分散性没有 N-110 好, 但稳定性二者并无显著区别。反应条件为: 过硫酸铵质量分数为 0.018%, 反应温度 30 °C, 反应时间 20 h 时改性效果最佳。

参考文献:

[1] 李炳炎, 于宝林, 刘敏. 炭黑技术讲座第 2 讲: 炭黑的结构和性质(续完)[J]. 橡胶工业, 2007, 54(6): 382 - 383.

Li B Y, Yu B L, Liu M. China Rubber Industry, 2007, 54(6): 382 - 383. (in Chinese)

[2] 王道宏, 徐亦飞, 张继炎. 炭黑的物化性质及表征[J]. 化学工业与工程, 2002, 19(1): 76 - 82.

Wang D H, Xu Y F, Zhang J Y. Chemical Industry and Engineering, 2002, 19(1): 76 - 82. (in Chinese)

[3] Lin C G, Chung D D L. Effect of carbon black structure on the effectiveness of carbon black thermal interface pastes[J]. Carbon, 2007, 45: 2922 - 2931.

[4] 李兰英, 肖英, 尚书勇, 等. 炭黑氧化改性的方法[J]. 橡胶工业, 2004, 51(11): 698 - 701.

Li L Y, Xiao Y, Shang S Y, et al. China Rubber Industry, 2004, 51(11): 698 - 701. (in Chinese)

[5] Kamegawa K, Nishikubo K, Masaya K, et al. Oxidative

- degradation of carbon blacks with nitric acid. II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds [J]. Carbon, 2002, 40 (9):1447 - 1455.
- [6] Frysz C A, Chung D D L. Improving the electrochemical behavior of carbon black and carbon filaments by oxidation[J]. Carbon, 1997, 35(8): 1111 - 1127.
- [7] Chomas J, Burakiewicz-Mortka W, Jaroniec M, et al. Monitoring Changes in Surface and Structural Properties of Porous Carbons Modified by Different Oxidizing Agents [J]. J Colloid Interf Sci, 1999, 214: 438 - 466.
- [8] 户田繁美, 关山宁. 炭黑水性分散体及其制造方法: 中国, 101198658A [P]. 2008 - 06 - 11.
- Toda Shigemi, Guan S N. China, 101198658A [P]. 2008 - 06 - 11. (in Chinese)
- [9] 于清溪. 橡胶原材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- Yu Q X. Beijing: Chemical Industry Press, 1995. (in Chinese)

Study of surface oxidation of carbon black and its water dispersion

HAN Zhen LIU LianYing YANG WanTai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A simple and environmentally friendly method for the oxidization of carbon black in water, using ammonium persulfate (APS) as an oxidant, has been proposed. The parameters affecting the dispersity and stability of carbon black samples were studied systematically. The functional groups present on the surface of carbon black samples were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and pH value measurement. The dispersity was examined by determining the degree of retention of carbon black on filter paper and the stability was examined by measuring the absorbance of the decantate after separation by centrifugation. Furthermore, the particle size of oxidized carbon black was measured with a laser light scattering system and the morphology of the particles was observed by transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that the optimum oxidation conditions are an APS content of 0.018%, an oxidation temperature of 30 °C and an oxidation time of 20 h; under these conditions, the modal particle size of the carbon black decreased from 315.6 nm to 146.8 nm.

Key words: carbon black; surface oxidation modification; dispersity; stability