

色素炭黑表面氧化改性的方法

徐 强 (安徽黑钰颜料新材料有限公司, 安徽 合肥 230001)

摘 要: 本文主要介绍了色素炭黑表面氧化的改进方法, 常见的改进方法一般是液相氧化法, 催化氧化法, 气相氧化法和等离子氧化法。并提出了具有工业效应前景的相关开发方向。

关键词: 氧化法; 炭黑; 改进方法; 现状分析

1 概述

炭黑氧化有很多种方法, 但是常见的氧化处理方法主要分为三大类, 气相氧化法和液相氧化法及新型的等离子氧化法, 气相氧化法一般是分子氧, 原子氧, 臭氧, 干空气或湿空气氧化等, 液相氧化法主要是硝酸, 臭氧水溶液, 采用硝酸钠硫酸等物质。炭黑是黑色颜料的主要产品, 它主要应用于印刷, 涂料油漆, 这些行业通常的炭黑难以有效地应用于涂料着色, 这是因为, 涂料跟油漆有一个极性, 炭黑本身没有极性, 所以不能有效的使用在这些涂料中, 经过改性后炭黑带有极性, 能够更好的应用于各个领域。

2 色素炭黑氧化的方式

炭黑由于着色、导电等等优点被广泛应用在各个领域之中, 然而炭黑疏水性较弱, 亲水性较好, 在实际应用过程中阻碍到炭黑功能的发挥, 在应用过程中, 炭黑粒子容易吸附在一起, 使得高分子基体中的分散性变差, 削弱了炭黑的应用效果。因此, 当前通过物理化学改性, 能够使得炭黑的应用效果更加显著。当前相关人员可以利用炭黑包覆改性、炭黑表面吸附改性、炭黑表面接枝改性、炭黑表面氧化改性等多种改性方式赋予炭黑新的功能, 改进炭黑的分散性能, 便于在实际应用过程中大力推广。炭黑氧化是当前最常用的方法之一, 包括气相氧化法、液相氧化法以及等离子法生产氧化炭黑三种主要方式。

2.1 氧化炭黑的生产方法

第一种方法是气相氧化法来生产炭黑的工艺, 在气相氧化法应用过程种, 会利用到分子氧、原子氧、臭氧以及干空气或湿空气等氧化剂。气相氧化法是比较传统的改善炭黑氧化方式, 将炭黑放入到反应管中, 通入氮气的条件下升温至 100℃, 然后通过氧气反应 1h 再切断氧气, 通入更多的氮气冷却至室温即可, 这样得到的炭黑 pH 值比较低, 含氧性比较高, 吸水性强, 分散程度高。第二种氧化方式就是液相氧化法生产炭黑。液相氧化使用的氧化剂有硝酸、高锰酸钾、臭氧水溶液等。强酸氧化法也被称为液相氧化法, 是氧化剂与炭黑的直接反映在炭黑表面的各种基团的改进方法, 该方法一般用超强氧化溶液, 如硝酸、过氧化氢、硫酸、高锰酸钾溶液, 经过氧化改进的炭黑含氧基因团比较多, 反应时间一般为一天。第三种氧化方式就是等离子法生产氧化炭

黑, 在改进以后, 目前等离子氧化剂主要是氧气等离子体, 等离子氧化的优点是一般只发生在炭黑表面, 不影响炭黑内部的结构, 可保持炭黑的原料主体不变, 等离子氧化的温度很高, 所以炭黑表面的含氧基因团都不会被破坏掉, 氧化反应可以在各种环境下进行, 反应时间较短, 排放的废料也比较少, 改良成本比较低。

2.2 炭黑氧化后有什么好处

炭黑氧化处理是指相关人员利用氧化剂使得炭黑粒子发生氧化作用而改性的过程。经过氧化处理, 炭黑的表面积、孔隙度以及导电性等性能都会发生一定的变化。在经过氧化处理后的炭黑 pH 值一般是在强酸性 2-5 之间, 改善了炭黑的稳定性及流动性, 在处理表面有各种含氧机能团, pH 值表现为酸性。氧离子的含量比较高, 也就是炭黑的氧化之后有很大的亲水性, 比表面积增大。此外, 炭黑氧化之后其分散性能有所提高。一般情况之下, 炭黑的分散性能提高可以通过两个方面进行, 一方面通过改进炭黑在水中的分散性能, 一方面通过改进炭黑在高聚物中的分散性能。通过表面改性的方式, 能够使得炭黑在水中的团聚体尺寸降低到纳米水平, 得到透明状水分散液, 从而能够结合炭黑自身良好的导电性能, 拓宽炭黑的应用领域, 满足社会发展的实际需求。

3 炭黑的改进

色素炭黑表面氧化改性之后, 能够有效增强炭黑的稳定性及流动性, 因此在改进炭黑过程中, 首先要求相关人员需要选择一定的炭黑, 然后利用氧化反应开展实验, 使得炭黑能够发生氧化作用, 在此之后利用表面氧化改性使得炭黑的性能能够得到改善, 进而拓宽其应用领域。

3.1 炭黑的制备

炭黑主要是由石油或煤焦油等烃类化合物, 经过不完全燃烧而产生的黑色粉状固态物体, 其中还含有少量的氧, 按生产方式不一样, 可分为多种名字的炭黑和多种工艺。炭黑具有优异的导电性, 也被广泛应用于行业的着色剂。一般是纳米级别, 但是表面性能很高, 因此炭黑常以聚集的形式存在, 在各种溶液中, 难以分散。在不同领域, 对炭黑的要求也不一样的。汽车涂料领域, 要求炭黑的颗粒大小比较小, 分散性能好。在油墨领域, 要求炭黑的吸油量不高, 润滑剂润滑性能比较高。在密封类要求炭黑能够密封物品并有吸水性。在橡胶领

域,要求碳黑颗粒尽量变小,具有分散的能力。我们首先可以取用 30 克的氧化剂,比如说过氧化氢或者硝酸来放入烧瓶中,用机械搅拌水浴加热到 100℃以后完成蒸馏,将蒸馏剩下的产物倒入烧瓶中,机械搅拌水浴加热,继续过滤去离子水,将溶液 pH 值调成 7。表面即可改善的改性炭黑。

3.2 炭黑的氧化分析过程

炭黑在氧化的时候,首先的条件就是需要氧气,气体跟炭黑的充分接触,这样使氧化气体才能均匀地传到固体炭黑表面,使炭黑被进行吸附,需要探究炭黑氧化时的热工艺情况。在炭黑的氧化过程中,尽量保证炭黑容器内停留时间均匀,防止减少其余杂质的进入,保证产品质量。其余的还有新型的滚筒法,就是滚筒将氧气跟氧化过的碳黑颗粒进行高速旋转,此工艺缺点就是气固接触不充分,使产品质量不稳定,而且会有较多的杂质需要进行排除,另一种就是风送氧化法,以臭氧空气为主,强氧化性气体对炭黑进行氧化方式,使粉状的碳黑颗粒进入到管线中,由臭氧发生氧化,经氧化的炭黑由高速分离进行收集。该工艺的优点就是简单,但是尾气中有臭氧的带出,使氧化效率低,成本过高,另外碳黑粉末为纳米级原材料,普通的操作很难将其氧化,必须借助外界能量臭氧才能与碳黑的充分接触,在此过程中,将气体与臭氧同时放在一个物体上,迅速震动,使其相互结合,气体会随后从过滤器中排放出。工艺的优点就是气固充分接触,这款方式的效率很高,缺点就是设备投资花销过大,工艺复杂,在炭黑内容易产生反接触,产品质量不好。

3.3 炭黑的改性

炭黑的改性,在制作过程中,有一种接枝改性,这是炭黑表面接枝上聚合的低分子化合物,使其牢固地固定在炭黑表面,分子粒子间的相互分散以达到目的,炭黑的接枝改性引发结合反应,直接使碳黑除了基础性之外,还具备一些特殊的性质,比如说抗光性,生物活性,亲水性,亲油性。从表面的官能团出发,应用化学和物理变化将聚合物的单体复制到炭黑表面,赋予炭黑新的性能,在最近这些年中的深入研究,对炭黑内部结构有了新的想法,使炭黑基团改性新领域又有了一些进展。第二种就是等离子体的改性,在人们研究接枝改性的同时,也研究了等离子体改性的实验,用等离子液使其独特性能的热稳定性,超低压的蒸汽、超强性和可设计性,放入了炭黑当中,使之相互结合,认为温室离子液体可能与炭黑中的石墨烯发生类似的炭黑表面等离子互换反应。在炭黑表面不止有力学,也有反应机能,炭黑的相互作用可以相互变化,使氧等离子在炭黑表面发生快速的运动力学,从而改变反应途径。因此,在炭黑表面的研究可以表明,最终力学性能也能得到影响并加以提高,炭黑对等离子体表面的改善后,其水中的分散性

也大大提高,利用等离子体提供供含氧官能团,使氧含量得到提升,增加了在水中的分散性。第三种就是强酸的改性。用脂肪油性加入炭黑中,不仅能改善炭黑的分散,也能使炭黑的用量增加,改善炭黑在橡胶制品类机器中的分散程度,减轻自聚能力,使炭黑中的分散程度高于普通的炭黑,随着改善用量的不断增加,使橡胶的质量分数越来越少,但是炭黑与橡胶之间表面只有物理吸附作用,碳黑虽然表面积减少,但不会导致质量分数的减少,第四种就是氧化法氧化改性。炭黑粒子的氧化剂法发生反应的过程中,有氧化法和液化氧化法,气相氧化法等一些方式,但是我们可以提高碳灰的挥发性,降低 pH 值,提高表面的活性,使表面色素,碳黑涂料具有分散性和流动性。第五种就是包裹改性法,运用不同的填充剂料的技术的集合实验,使其拥有协同作用,碳黑是外部的浅色补强剂,可以使较高温破坏碳黑分子来进行滚动阻力,转折吸附功能,在橡胶中的炭黑分子增加油性和耐磨,抗低温。最后得出的各种产物,需要对其进行性能的测试和结果比对,用酸碱滴定法和红外光谱分析炭黑表面的官能团变化情况,用 X 射线研究氧化反应是否会破坏炭黑内部结构造成破坏,研究炭黑前后的变化曲线,分析炭黑前后氧化含量的氧元素含量,最后将氧化后的炭黑与普通炭黑进行对比。还应对所有数据进行统计,对比,记录并封存,保证以后再出现类似问题的時候,可以拿出数据进行对比。

4 小结

综上所述,用浓硝酸跟双氧水都能使炭黑的含氧官能团增加,延长氧化时间,提高氧化温度,均可以使炭黑表面的含氧官能团含量大幅度的增加,硝酸经历 80℃氧化失效之后,能使炭黑表面的含氧官能团翻倍增加,强酸并不能使炭黑内部的结构产生破坏。而且后续在各种炭黑表面氧化工艺过程中都是针对粉末状碳黑的氧化,由于粉末状存在。包装和收集的时候逐渐被颗粒型炭黑取代,所以工艺具有更多的选择方向,目前可制造颗粒的炭黑氧化高效方式已被各国氧化方式取用,产生新的炭黑研究方向。

参考文献:

- [1] 彭辉,张济宇,刘振宇.色素炭黑表面氧化改性的方法[J].现代化工,1998(10):16-18.
- [2] 郭军,蔡丽丽,解田,周维珍,杨三可,谢泉,刘其斌,秦军.非均相多钨氧簇/活性炭催化碘离子氧化性能研究[J].化学世界,2020,61(10):673-682.
- [3] 陈薇,肖高,郭杰,刘明华,齐赛男,刘学虎,李军,华坚,王涛,李新.煤基活性炭表面改性对稀土负载型 CeO_2/AC 低温脱硝性能的影响[J].环境工程学报,2018,12(07):1959-1967.
- [4] 王道宏.炭黑的表征技术与接枝高分子技术的研究[D].天津:天津大学,2003.