

炭黑的氯化改性

杨金平, 李永, 耿州, 沈伟, 傅政

(青岛化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用气-固相搅拌式氯化法对炭黑进行氯化改性, 并利用二元回归分析法研究了氯化炭黑中氯质量分数与反应温度、时间和氯气流量的关系。结果表明, 氯化反应条件为: 温度 130 ℃, 时间 1.5~2 h, 氯气流量 554 mL·min⁻¹时反应效果较好; 氯化炭黑后处理的方法可采用充氮气法替代水洗处理法; 扫描电镜照片表明, 氯化后的炭黑, 其聚集结构有所变化, 但链状结构没有被破坏。

关键词: 氯化炭黑; 改性; 结构

中图分类号: T Q330.1+2 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)04-0201-05

炭黑在橡胶工业中主要用作补强填充剂, 其消耗量约占总产量的 90% 以上。随着橡胶工业的发展, 子午线轮胎、无内胎轮胎的产量和质量不断提高, 要求炭黑表面具有更多的活性基团。为此, 炭黑表面改性问题引起了国内外的高度重视。目前炭黑的改性方法有以下 3 种: ①接枝。这是一种常用而有效的化学改性手段。将炭黑粒子看作聚合物主链, 在其表面依靠不可逆的化学结合连接高分子支链, 这种炭黑称为聚合物接枝炭黑。②氧化。炭黑的氧化方法分气相氧化和液相氧化。炭黑通过表面氧化处理, 使表面官能团的种类和数量加以改变, 挥发分和含氧量增大, pH 值降低, 表面的活性和极性增加, 分散性明显提高。③卤化。炭黑的表面含有 C—H 键及其它诸如羧基、醌基等有机官能团, 这些都是炭黑产生卤化反应的基础。前苏联在这方面已有研究报道。

目前, 常用的炭黑氯化方法有溶液法、水相悬浮法和固相法^[1]。溶液法是将被氯化的物质溶解在溶剂中, 然后通入氯气进行反应, 反应结束后需将溶剂从产物中除去。水相悬浮法是将被氯化的物质加入由水、悬浮剂等组成的悬浮液中, 然后通氯气进行氯化反应, 反应中生成的盐酸及部分氯气溶解在水中形成稀盐酸和次

氯酸, 这两种酸对设备均有腐蚀性。固相法是将被氯化的物质与氯气直接接触进行氯化反应, 工艺比较简单, 基本无“三废”产生, 是一种非常有发展前景的氯化方法。本研究采用气-固相搅拌式氯化法对炭黑进行氯化改性, 并对影响氯化反应的因素进行分析。

1 实验

1.1 原材料

高耐磨炭黑, 青岛警备区炭黑厂产品; 氯气, 青岛化工厂产品; 氮气, 青岛鲁海液化空气厂产品。

1.2 试验仪器与设备

搅拌反应器, 江苏省江阴科研器械厂产品; XMT10 型数显温控仪, 浙江省余姚市第二热工仪表厂产品; 压差式流量计, 自制; 管式燃烧炉, 上海综合仪器厂产品; JEM-2000EX 型电子显微镜, 日本产品。

1.3 炭黑的氯化

将 100 g 炭黑加入到三口烧瓶中, 于常压加热条件下, 利用气-固相搅拌式氯化法向三口烧瓶中通入氯气进行氯化反应, 尾气用碱液吸收。氯化到预定时间后停氯气, 氯化后的炭黑用水洗涤至中性, 然后烘干或用氮气进行处理, 以除去炭黑表面吸附的游离氯。

1.4 氯化炭黑质量分数的测定

用蒸馏水洗涤炭黑, 除去吸附的游离氯, 用

作者简介: 杨金平(1964-)男, 山东诸城人, 青岛化工学院工程师, 学士, 主要从事氯化聚合物的研究和教学工作。

硝酸银检验无氯后, 过滤烘干, 在空气流中燃烧准确称出的试样, 然后用硝酸汞滴定。为取得较精确值, 做两次平行滴定, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 影响炭黑氯化反应的因素

影响氯化反应的因素有时间(t)、温度(T)和氯气流量(Q)。为此, 对这些影响因素进行正交试验, 分析各因素对炭黑氯化反应的影响。表 1 为因素水平表, 表 2 为拟水平正交表, 表 3 为直观分析计算表。

表 1 因素水平表

水 平	因 素		
	温度/℃	时间/h	流量/(mL·min ⁻¹)
1	80	1.0	277
2	100	1.5	367
3	130	2.0	554
4	170	—	—

表 2 拟水平正交表

时 间	温 度			
	T_4	T_1	T_2	T_3
t_1	$t_1 T_4 Q_1$	$t_1 T_1 Q_2$	$t_1 T_2 Q_3$	$t_1 T_3 Q_3$
t_2	$t_2 T_4 Q_2$	$t_2 T_1 Q_1$	$t_2 T_2 Q_3$	$t_2 T_3 Q_3$
t_3	$t_3 T_4 Q_3$	$t_3 T_1 Q_3$	$t_3 T_2 Q_1$	$t_3 T_3 Q_2$
t_3	$t_3 T_4 Q_3$	$t_3 T_1 Q_3$	$t_3 T_2 Q_2$	$t_3 T_3 Q_1$

氯化炭黑中氯质量分数越大, 表明氯化反应越彻底。比较表 3 中 14 次试验结果可知, $T_4 t_3 Q_3$ 条件下的氯质量分数值最大, 该试验条件较好。因温度、时间、流量三因素的水平不同, 故极差 $\Delta = k_{\max} - k_{\min}$ 分别为:

$$\Delta T = 2.67 - 1.42 = 1.25$$

$$\Delta t = 2.14 - 1.53 = 0.61$$

$$\Delta Q = 2.07 - 1.74 = 0.33$$

从以上结果可以看出, 在炭黑的氯化反应中, 影响氯化反应因素的程度为 $\Delta T > \Delta t > \Delta Q$, 温度是影响炭黑氯化反应最重要的因素。下面分别讨论温度、时间和流量对炭黑氯化反应的影响。

2.1.1 温度

反应温度一定, 变化反应时间和氯气的流

表 3 直接分析计算表

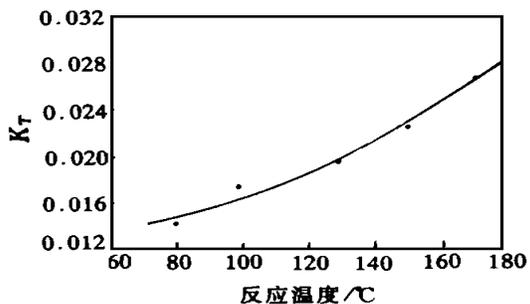
项 目	温度/℃	时间/h	流量/(mL·min ⁻¹)	氯质量分数×10 ²
1	4(170)	1(1.0)	1(277)	1.53
2	4(170)	2(1.5)	2(367)	2.82
3	4(170)	3(2.0)	3(554)	3.17
3	4(170)	3(2.0)	3(554)	3.17
4	1(80)	1(1.0)	2(367)	1.06
5	1(80)	2(1.5)	1(277)	1.48
6	1(80)	3(2.0)	3(554)	1.56
6	1(80)	3(2.0)	3(554)	1.56
7	2(100)	1(1.0)	3(554)	1.60
8	2(100)	2(1.5)	3(554)	1.63
9	2(100)	3(2.0)	1(277)	1.98
10	2(100)	3(2.0)	2(367)	1.74
11	3(130)	1(1.0)	3(554)	1.92
12	3(130)	2(1.5)	3(554)	1.95
13	3(130)	3(2.0)	2(367)	1.93
14	3(130)	3(2.0)	1(277)	1.98
$K_1 =$ 水平 1 的 4 次之和	5.66	6.11	6.97	
$K_2 =$ 水平 2 的 4 次之和	6.95	7.88	7.55	
$K_3 =$ 水平 3 的 4 次之和	7.78	17.09	16.56	
$K_4 =$ 水平 4 的 4 次之和	10.69	—	—	
$k_1 = K_1/4$	1.42	1.53	1.74	
$k_2 = K_2/4$	1.74	1.97	1.89	
$k_3 = K_3/4$	1.94	2.14	2.07	
$k_4 = K_4/4$	2.67	—	—	
$\Delta = k_{\max} - k_{\min}$	1.25	0.61	0.33	

注: $k_1 \sim k_4$ 为每个因素在 1~4 水平下得到的氯质量分数 ($\times 10^{-2}$)。

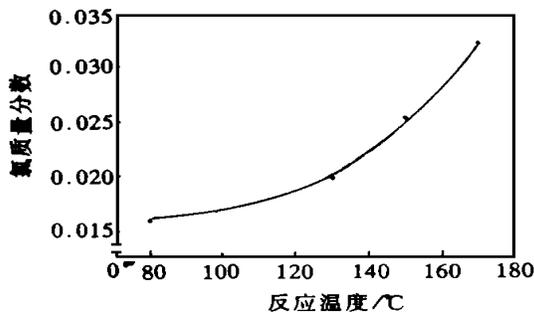
量, 设所制备的氯化炭黑中氯质量分数的平均值为 K_T , 反应温度与氯质量分数的关系如图 1(a)所示。由图 1(a)可以看出, 氯的质量分数随反应温度的升高而增大, 反应温度达到 170℃时, 氯的质量分数接近 0.028。

为验证反应温度对氯质量分数的影响, 进行一组反应时间和氯气流量相同, 而反应温度不同的试验, 结果如图 1(b)所示。从图 1(b)可以看出, 反应温度超过 130℃后, 氯质量分数增幅较大, 温度为 170℃时, 氯质量分数超过 0.03。有报道, 氯质量分数最高为 0.08。

图 1(b)的曲线变化趋势与图 1(a)基本相同。这主要是由于温度升高促使反应速率加快, 反应平衡常数增大的缘故。



(a)



(b)

图 1 氯质量分数与反应温度的关系

由阿累尼乌斯方程式

$$K = K_0 \exp(-E/RT)$$

可得

$$d \ln K / dT = E / RT^2$$

式中 E —— 活化能;

T —— 反应温度;

K_0 —— 频率因子;

K —— 反应速度常数;

R —— 气体常数。

当 $E > 0$ 时, $d \ln K / dT > 0$, 即 K 值随着温度的升高而增大, 而且温度越高, K 值增加幅度越大, 从而使反应速率迅速增加。

反应平衡常数可由范德华方程式 $(d \ln K_p / dT)_p = \Delta H / RT^2$ 得出。在压力一定的情况下, $\Delta H > 0$, 则 $(d \ln K_p / dT)_p > 0$, 即平衡常数 K_p 随着温度的升高而增大。由于炭黑的氯化反应为常压下的反应, 且为吸热反应, K_p 随温度的升高而增大。因此当温度升高时, 平衡向正反应方向移动, 氯质量分数随之增大。

炭黑表面活性部位的研究结果表明, 炭黑

的孔隙是高能部位, 当温度升高时激发了这些高能部位, 活性点增多, 氯质量分数增大。但若温度过高, 虽然氯质量分数增幅很大, 但氯化过程不易控制。

2.1.2 反应时间

氯化反应在其它条件不变的情况下, 反应时间对氯质量分数有一定的影响, 其变化规律如图 2 所示。由图 2 可见, 氯化炭黑中的氯质量分数随反应时间延长而增大。反应时间不足 2 h 时, 氯质量分数随反应时间的延长而迅速增大; 反应时间超过 2 h, 氯质量分数随时间的变化不大。

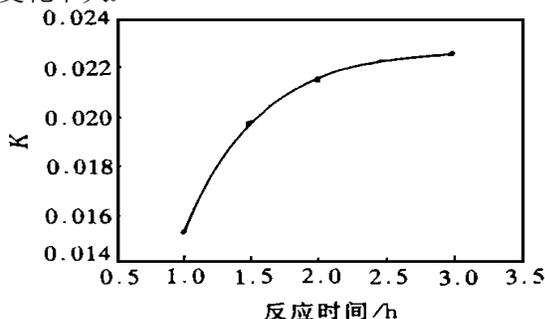


图 2 氯质量分数与反应时间的关系

反应速度(r)与反应物浓度(c)的关系为 $r = fc$ 。当氯气流量一定时, 反应速度仅与炭黑表面活性中心的浓度有关。当 $t=0$ 时, 炭黑表面的活性中心的浓度很高, 反应速率较大, 故氯质量分数随着反应时间的延长而迅速增大, 随着反应的继续进行, 炭黑表面活性中心的浓度逐渐降低, 反应速率也随之下降, 氯质量分数增加的幅度减小; 当反应时间足够长时, 反应已达到平衡, 再延长反应时间, 氯质量分数的变化很小。

为了验证反应时间对氯质量分数的影响, 在反应温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 、氯气流量为 $554\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 选择反应时间为 5 h, 最终测得氯化炭黑中氯质量分数为 0.032, 与反应温度、流量相同, 反应时间为 2 h 的结果相比, 氯质量分数仅增加了 0.03。由此可以推断上面的结论是正确的。

2.1.3 氯气流量

氯气流量的大小与体系中氯气的浓度有关。给定氯气流量,变化反应温度和时间,设所制备的氯化炭黑中氯质量分数的平均值为 K_Q , 氯质量分数与氯气流量的关系见图 3。

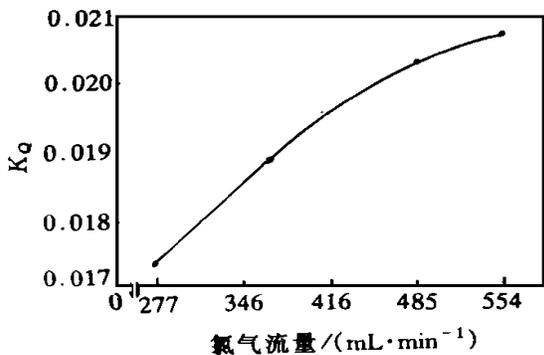


图 3 氯质量分数与氯气流量的关系

由图 3 可以看出,在试验所选取的流量范围内,随着氯气流量的增大,氯质量分数也随之增大。这是由于在氯气停留时间允许的范围内,与炭黑反应的氯气增多了,氯化反应充分的缘故。若氯气的流量过大、流速过快、氯气停留时间过短,氯气来不及与炭黑反应就进入吸收瓶中被碱溶液吸收,造成氯化反应不完全。试验表明,氯气流量为 $554 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时氯化反应效果较好。

由以上试验结果可以看出,在试验所列的因素水平中, $T_3 t_3 Q_3$ 为较好搭配,与直接观察所得结论一致。

2.2 氯化炭黑的后处理

炭黑与氯气发生反应时,不仅有化学结合的氯,而且炭黑的表面也吸附了大量的游离氯。因此必须对氯化炭黑进行后处理,以除去炭黑表面的游离氯。本试验选择水洗处理和充氮气处理法进行氯化炭黑的后处理。

氯化炭黑的水洗处理是将氯化炭黑浸泡于盛水的容器中,搅拌待澄清后引出上层的清液,如此反复直到用 pH 试纸检验呈中性。但炭黑的粒径很小,用水洗涤处理比较费时、费力,而且用水量大,还会产生“三废”。

充氮气处理是待氯化反应结束后,在一定的温度 ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) 下,继续搅拌并通入氮气 1 h,其流量控制在 $554 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。两种处理方法的效果对比如表 4 所示。

表 4 氯化炭黑充氮气与水洗处理效果的对比

项 目	氯质量分数
充氮气时间/h	
1.0	0.95
1.5	0.96
2.0	0.98
水洗处理	0.98

由表 4 可以看出,充氮气与水洗处理方法所得氯的质量分数相差不大,表明充氮气 1 h 已使吸附的游离氯置换完全。这是由于游离氯是靠分子间的作用力吸附在炭黑的表面,属于物理吸附。在反应的过程中,吸附和脱吸附很快达到平衡,而且是可逆的。由吸附等温式

$$\tau = K b P / (1 + b P)$$

式中 τ ——吸附量;

K, b ——平衡常数;

P ——恒定气体压力;

可知,吸附量仅与该气体压力有关。通入氮气后,氯气的分压迅速降低并趋于零,炭黑表面上吸附的氯要发生脱附、吸附并随氮气排出系统,故吸附量也逐渐减小到零。因此,可用充氮气的方法处理氯化后的炭黑。

2.3 氯化炭黑的结构

炭黑经氯化后,结构中引入了极性氯原子,其对炭黑结构影响的扫描电镜照片如图 4 所示。由图 4 可见,随着氯质量分数的增大,炭黑的粒径不断增大,颗粒逐渐蓬松。将电镜照片放大到 10 万倍(见图 5)后发现,尽管改性炭黑的粒径增大,但其链状结构没有被破坏。

3 结论

对炭黑进行氯化改性时,其反应条件以温度 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间 1.5 ~ 2 h, 氯气流量 $554 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜;氯化炭黑的后处理除可采用水洗外,也可采用充氮气的方法,且后者较为适宜;炭黑被氯化后,其粒径不断增大,颗粒蓬松,但链状结构没有被破坏。



(a) 未氯化的炭黑

(b) 氯质量分数为 0.009 1 的炭黑

(c) 氯质量分数为 0.016 5 的炭黑

图 4 炭黑结构的扫描电镜照片(放大 2 5 万倍)



(a) 氯质量分数为 0.009 1 的炭黑

(b) 氯质量分数为 0.016 5 的炭黑

图 5 氯化炭黑结构的扫描电镜照片(放大 10 万倍)

业出版社, 1983. 6.

参考文献:

[1] 顿佐夫 A A. 氯化聚合物[M]. 丁振威译. 北京: 化学工

收稿日期: 1999-11-15

Modification of carbon black by chlorination

YANG Jin-ping, LI Yong, GENG Zhou, SHEN Wei, FU Zheng

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Abstract: The carbon black was modified by gas-solid stirring chlorination, and the chlorine content in the chlorinated carbon black as a function of the temperature and time of reaction, and the chlorine flow was investigated with the binary regressive analysis. The results showed that the suitable reaction conditions were as follows: temperature $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, time $1.5\sim 2\text{ h}$, chlorine flow $554\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; the nitrogen-filled treatment could be used instead of the water flushing treatment for the post-treatment of chlorinated carbon black; it was indicated by SEM that the aggregated structure of the chlorinated carbon black changed, but the chain structure didn't.

Keywords: chlorinated carbon black; modification; structure