

热处理温度对炭黑补强性能的影响

孟春财, 陈 建*, 金永中, 张敬雨, 伍雅峰

(四川理工学院 材料腐蚀与防护重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:通过在不同温度下分别对 4 种炭黑进行热处理, 研究热处理炭黑对结合橡胶质量分数和表面官能团含量的影响。结果表明: 炭黑 N330 和 N550 经 400 ℃ 热处理后表面官能团脱落, 600 ℃ 处理后再次结合; 炭黑 DZ13 经 200 ℃ 热处理后表面官能团脱落, 400 ℃ 处理后再次结合; 炭黑 DZ20 经 200 ℃ 热处理后表面官能团结合, 600 ℃ 处理后再次脱落。炭黑 DZ20 的补强性能主要受内酯基的影响, 而炭黑 N330, N550 和 DZ13 的补强性能主要受酚羟基的影响。

关键词:炭黑; 热处理; 结合橡胶; 补强性能

中图分类号: TQ330.38; TQ331

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2012)12-0721-04

炭黑对橡胶补强的机理一直是研究热点之一, 代表性补强理论主要有: 分子链滑动理论^[1-2]、结合橡胶理论^[3-6]和填料网络理论^[7-9]等。一般认为炭黑对橡胶的补强是物理结合和化学结合相互作用的结果, 其中关于炭黑补强的物理结合报道^[10]较多、研究也更为深入。但是, 关于橡胶补强化学结合的研究却鲜有报道。

炭黑表面含有羧基、羟基和内酯基等官能团, 这些表面官能团含量的变化是影响炭黑与橡胶化学结合的主要因素。本工作通过在不同温度下对炭黑进行热处理, 利用酸碱滴定法定量分析炭黑表面官能团的变化对其补强性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

炭黑 N550 和 N330, 龙星化工股份有限公司产品; 炭黑 DZ13 和 DZ20, 中橡集团炭黑工业研究设计院产品。

1.2 主要设备和仪器

HH-2 型数显恒温水浴锅, 常州国华电器有

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072125); 四川理工学院人才引进项目(07ZR06); 四川省教育厅重点项目(07ZA046); 研究生创新基金资助项目(y2010016)

作者简介:孟春财(1985—), 男, 河北邢台人, 四川理工学院在读硕士研究生, 主要从事高结构炭黑对橡胶补强性能影响的研究。

* 通信联系人

限公司产品; SHB-Ⅲ型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司产品; UP3200H 超声清洗器, 熊猫集团南京电子股份有限公司产品。

1.3 测试分析

1.3.1 结合橡胶质量分数

将炭黑 DZ13, DZ20, N330 和 N550 分别放入石墨坩埚中, 分别在 200, 400, 600, 800 和 1 000 ℃ 下处理, 备用。

称取定量的炭黑在 125 ℃ 下干燥 1 h。称取 2 g 的天然橡胶(NR)加入装有 100 mL 甲苯的三口瓶中, 在 50 ℃ 下加热以保持恒温, 待 NR 完全溶解后, 称取 1.000 g 干燥后的炭黑加入三口瓶中, 恒温反应 10 h 后测试炭黑/NR 结合橡胶的质量分数。结合橡胶质量分数为干凝胶与凝胶中填料质量的差与混合物中橡胶的质量比^[11](此方法适用于橡胶被抽提出, 凝胶中填料质量较易确定)。

由于本试验用溶剂法制备混合物, 目的是确定制备结合橡胶的最佳条件, 在抽提的过程中部分炭黑粒子进入溶液中, 凝胶中填料的质量难以确定, 因此本试验中结合橡胶质量分数为干凝胶质量与混合物质量比。

1.3.2 官能团含量

配制浓度为 0.05 mol · L⁻¹ 的碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化钠溶液, 各量取 25 mL 分别倒入 3 个锥形瓶中, 然后分别加入 0.5 g 炭黑(未处理和

热处理样品),在 100 ℃下反应 1.5 h 后,利用浓度为 0.05 mol · L⁻¹ 的盐酸标准溶液滴定,测定炭黑表面官能团含量的变化^[12]。

2 结果与讨论

2.1 结合橡胶质量分数分析

结合橡胶质量分数是表征炭黑补强性能的重要指标之一,热处理影响炭黑表面官能团含量,热处理炭黑/NR 结合橡胶质量分数不同,直接反映炭黑对橡胶补强作用的变化。

热处理温度对炭黑 N330/NR、炭黑 N550/NR、炭黑 DZ13/NR 和炭黑 DZ20/NR 结合橡胶质量分数的影响如表 1 所示。

表 1 热处理温度对炭黑/NR 结合橡胶质量分数的影响

结合橡胶	温度/℃					
	0	200	400	600	800	1 000
炭黑 N330/NR	0.68	0.70	0.53	0.68	0.67	0.59
炭黑 N550/NR	0.53	0.51	0.47	0.51	0.50	0.49
炭黑 DZ13/NR	0.55	0.45	0.72	0.61	0.60	0.59
炭黑 DZ20/NR	0.53	0.64	0.56	0.54	0.63	0.58

从表 1 可以看出:炭黑 N330 经 200 ℃热处理后结合橡胶质量分数最大;经 400 ℃热处理后结合橡胶质量分数最小,说明炭黑 N330 经 400 ℃热处理后的补强性最差,原因可能是该温度下炭黑表面官能团脱落;当炭黑 N330 经 600 ℃热处理后,结合橡胶质量分数位列第二;但继续升高温度,结合橡胶质量分数减小,原因可能是在 600 ℃处理时有些影响结合橡胶质量分数的官能团又重新结合生成了。炭黑 N550 经 400 ℃热处理后结合橡胶质量分数最小,可能是由于热处理使炭黑表面基团脱落,炭黑与橡胶分子链的结合力减小;当热处理温度从 400 ℃升至 600 ℃后,结合橡胶质量分数增大,可能是由于炭黑表面官能团再次结合所致;继续升高温度,结合橡胶质量分数变化较小,基本趋于稳定。炭黑 DZ13 经 200 ℃热处理后结合橡胶质量分数最小;热处理温度为 400 ℃时,结合橡胶质量分数最大;再升高温度,结合橡胶质量分数减小。分析原因与炭黑 N330 和 N550 相似。炭黑 DZ20 经 200 ℃热处理后结合橡胶质量分数最大;当热处理温度为 400 ℃时,

结合橡胶质量分数减小;当热处理温度为 600 ℃时,结合橡胶质量分数仅大于未处理炭黑/NR 结合橡胶。再升高温度,结合橡胶质量分数先增大后减小。分析原因与炭黑 N330 和 N550 相似。

2.2 表面官能团分析

炭黑表面官能团主要有羧基、酚羟基以及内酯基,这 3 种基团是影响炭黑与橡胶化学结合的主要官能团。通过酸碱滴定法可推断炭黑表面官能团的变化,并定量分析其对炭黑补强性能的影响。

不同热处理温度下炭黑 N330 表面官能团含量如表 2 所示。

表 2 不同热处理温度下炭黑 N330 表面官能团的含量 mmol · g⁻¹

表面官能团	温度/℃					
	0	200	400	600	800	1 000
羧基	0.04	0.14	0.04	0.07	0.27	0.17
内酯基	0.22	0.03	0.12	0.07	0.01	0.12
酚羟基	0.08	0.12	0.01	0.20	0.04	0.11

从表 2 可以看出,当热处理温度为 200 ℃时,炭黑 N330 表面的羧基和酚羟基含量相当,内酯基含量最小,约为 0.03 mmol · g⁻¹,结合橡胶质量分数最大,补强效果最好,由此推断炭黑 N330/NR 化学结合中起主要作用的官能团为羧基和酚羟基。当热处理温度为 400 ℃时,炭黑 N330 表面的羧基和酚羟基含量相对较小,内酯基含量相对较大,结合橡胶质量分数最小,原因可能是炭黑表面酚羟基脱落或者部分酚羟基与羧基结合生成内酯基。当热处理温度达到 600 ℃时,酚羟基含量较大,结合橡胶质量分数也较大,可能是由于炭黑表面的羧基和酚羟基在此温度下较为活泼,并且脱落的酚羟基重新生成,羧基和内酯基含量较小。因此,炭黑 N330 表面酚羟基可能是影响其补强性能的主要基团。

不同热处理温度下炭黑 N550 表面官能团含量如表 3 所示。

从表 3 可以看出。当热处理温度为 400 ℃时,炭黑N550表面羧基含量最大,内酯基与酚羟基含量较小(分别为 0.09 和 0.08 mmol · g⁻¹),结合橡胶质量分数最小,原因可能是 3 种官能团发生了协同作用。热处理温度从 0 ℃升至 400 ℃后,内酯基含量均较小(加热过程中脱落)。当热

表 3 不同热处理温度下炭黑 N550

表面官能团	表面官能团的含量 mmol · g ⁻¹					
	温度/℃					
	0	200	400	600	800	1 000
羧基	0.19	0.08	0.23	0.21	0.13	0.06
内酯基	0.18	0.14	0.09	0.07	0.22	0.22
酚羟基	0.06	0.88	0.08	0.17	0.21	0.16

处理温度达到 600 ℃时,炭黑表面羧基含量位居第二,内酯基含量最小,酚羟基含量居中,结合橡胶质量分数居中,可能是由于内酯基分解生成羧基和酚羟基,羧基和酚羟基含量增大。由此推断酚羟基是影响炭黑 N550 补强性能的关键基团。

不同热处理温度下炭黑 DZ13 表面官能团含量如表 4 所示。

表 4 不同热处理温度下炭黑 DZ13

表面官能团	表面官能团的含量 mmol · g ⁻¹					
	温度/℃					
	0	200	400	600	800	1 000
羧基	0.07	0.02	0.12	0.17	0.14	0.22
内酯基	0.19	0.16	0.11	0.17	0.15	0.04
酚羟基	0.09	0.09	0.25	0.04	0.03	0.22

从表 4 可以看出,当热处理温度为 200 ℃时,炭黑 DZ13 表面的羧基含量最小,酚羟基含量较小,内酯基含量较大,结合橡胶质量分数最小,此时含量较大的内酯基基本没有参与形成结合橡胶的化学结合,原因是羧基和内酯基在此温度下都脱落,含量较小。当热处理温度为 400 ℃时,酚羟基含量最大,羧基和内酯基含量基本相同,均为中间值,可能是脱落的羧基和内酯基重新生成了酚羟基,结合橡胶质量分数最大,由此推断影响炭黑 DZ13 补强性能的主要基团为酚羟基。当热处理温度继续升高至 800 ℃时,羧基和内酯基含量较大,酚羟基含量最小,此时结合橡胶质量分数与 600 和 1 000 ℃时的质量分数相差不大,可能是由于 3 种基团对炭黑与橡胶分子链的化学结合具有相互补充作用,使结合橡胶质量分数相对稳定,但酚羟基对结合橡胶质量分数的影响最大。

不同热处理温度下炭黑 DZ20 表面官能团含量如表 5 所示。

从表 5 可以看出,当热处理温度为 200 ℃时,炭黑 DZ20 表面的羧基和酚羟基含量较小,内酯

表 5 不同热处理温度下炭黑 DZ20

表面官能团	表面官能团的含量 mmol · g ⁻¹					
	温度/℃					
	0	200	400	600	800	1 000
羧基	0.04	0.09	0.04	0.12	0.16	0.28
内酯基	0.19	0.18	0.20	0.14	1.66	0.10
酚羟基	0.14	0.04	0.17	0.13	0.10	0.26

基的含量较大,结合橡胶质量分数最大,可能是由于小部分脱落的内酯基和酚羟基生成了羧基,羧基含量增大,但内酯基含量依然是最大的,内酯基成为了影响结合橡胶质量分数的主要官能团。当热处理温度为 600 ℃时,内酯基和酚羟基的含量相当,羧基含量较小,3 种基团可能发生了协同作用,结合橡胶质量分数最小;而当热处理温度为 800 ℃时,内酯基含量比羧基和酚羟基大,结合橡胶质量分数位居第二。因此,内酯基可能是影响炭黑 DZ20 补强性能的主要基团。

综上所述,炭黑表面官能团对橡胶补强是单一作用还是协同作用,尚需进一步研究。

3 结论

(1)炭黑结构不同,其表面官能团的脱落温度不同。炭黑 N330 和 N550 的表面官能团在 400 ℃时脱落,炭黑 DZ13 在 200 ℃时已经脱落,而炭黑 DZ20 却在 600 ℃才脱落。

(2)炭黑 N330,N550 和 DZ13 酚羟基含量的变化对结合橡胶质量分数影响最大,而炭黑 DZ20 内酯基含量对结合橡胶质量分数影响最大。

(3)炭黑表面官能团对橡胶补强是单一作用还是协同作用,尚需进一步研究。

参考文献:

[1] 吴友平,贾清秀,刘力,等. 橡胶增强的理论研究[J]. 合成橡胶工业,2004,27(1):1-5.
[2] 李康. 再生炭黑补强橡胶补强性能的研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.
[3] 钱圣盈,吴驰飞. 纳米接枝炭黑在橡胶中的应用[J]. 纳米材料与应用,2006,3(4):18-20,30.
[4] Hamed G R,Hatfields. On the Role of Bound Rubber in Carbon Black Reinforcement[J]. Rubber Chemistry and Technology,1989,62(1):143-156.
[5] 君轩. 结合橡胶[J]. 世界橡胶工业,2008,35(5):47-48.
[6] Yoshihide Fukahori. New Progress in the Theory and Model of Carbon Black Reinforcement of Elastomers[J]. Journal of

Applied Polymer Science, 2005, 95(1): 60-67.

[7] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响[J]. 吴秀兰, 译. 轮胎工业, 2000, 20(10): 601-605.

[8] 关兵峰, 魏海捷, 马国富, 等. 炭黑填充橡胶补强机理的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(2): 60-61.

[9] Huber G, Vilgis T A. Universal Properties of Filled Rubbers: Mechanisms for Reinforcement on Different Length Scales[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1992, 52(2): 102-107.

[10] 邓毅. 炭黑表面的纳米结构对橡胶的补强作用[J]. 轮胎工业, 2003, 23(7): 387-391.

[11] 毛闯, 何雪莲, 许海燕, 等. 亲水性炭黑结合胶的形成以及温度对结合胶的影响[A]. “东海橡胶杯”第五届全国橡胶制品技术研讨会. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会和中国汽车工程学会轮胎和汽车橡胶制品技术分会, 2009: 320-324.

[12] 王道宏, 张继炎, 王日杰. 炭黑的 pH 值与氧含量、表面酸性含氧基团含量的规律性[J]. 天津大学学报, 2004, 37(1): 10-14.

收稿日期: 2012-06-17

Effect of Heat Treatment Temperature on Reinforcing Property of Carbon Black

MENG Chun-cai, CHEN Jian, JIN Yong-zhong, ZHANG Jing-yu, WU Ya-feng

(Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Four types of carbon black were treated under different temperatures, the effect of heat treatment of carbon black on the bound rubber content of carbon black/NR compound and content of surface functional groups was investigated. The results showed that, the debonding and bonding of surface functional groups of carbon black N330 and N550 took place at 400 °C and 600 °C, respectively. The debonding and bonding of surface functional groups of DZ13 occurred at 200 °C and 400 °C, respectively. On the other hand, the surface functional groups of carbon black DZ20 bonded at 200 °C and then the bonding was broken at 600 °C. The reinforcing property of carbon black DZ20 was particularly influenced by lactone groups, and the reinforcing property of carbon black N330, N550 and DZ13 was mainly influenced by phenolic hydroxyl groups.

Key words: carbon black; heat treatment; bound rubber; reinforcing property

机车转向架牵引垫

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由无锡圣丰减震器有限公司申请的专利(公开号 CN 202243526U, 公开日期 2012-05-30)“机车转向架牵引垫”, 涉及的机车转向架牵引垫包括上连接板、下连接板和橡胶复合层, 上连接板和下连接板上分别固定有定位销, 设置在上连接板与下连接板之间并与之结合固定的橡胶复合层包括至少两层橡胶层, 相邻橡胶层之间固定有隔板。该机车转向架牵引垫将多层橡胶层和多层隔板间隔设置, 并合理设计隔板和橡胶层的厚度, 提高了产品轴向切线刚度和弹性复位能力, 保证机车平稳安全运行, 使车辆具有良好的直线稳定性和曲线通过能力; 其金属件与橡胶层之间通过橡胶层橡胶硫化固接成一体, 保证了橡胶层与金属件之间的结合强度, 使得产品在运行过程中不会出现橡胶裂纹和金属与橡胶剥离的现象, 延长了

产品的使用寿命。

(本刊编辑部 马 晓)

一种可直接安装于船舷上的护舷

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由青岛天盾橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 202244017U, 公开日期 2012-05-30)“一种可直接安装于船舷上的护舷”, 涉及护舷的护舷体本体为橡胶件, 内部设有缓冲腔, 护舷体一端设有用于与船舷安装连接的内置法兰安装板, 另一端为接触缓冲面。该护舷可直接安装在船舷上, 并能在船只之间进行缓冲, 有效保证了停靠安全, 解决了现有技术中护舷安装在码头上使得船只停靠不便且不能在船只之间进行缓冲的问题。该护舷具有较高的反力和吸能值, 特别适用于挖泥船等大吨位船只, 且安装使用十分方便。

(本刊编辑部 马 晓)