# 高结构炭黑表面自由能的研究

#### 陈 建,崔汶静,谢 纯,金永中,张敬雨

(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:采用反相气相色谱法分别对高结构炭黑 CD2117 和 CRX2125 以及普通炭黑 N330 和 N550 的表面自由能进行研究。结果表明:随着炭黑比表面积的增大,其色散自由能也增大。炭黑比表面积与其色散自由能的线性相关因数为 0.839 32,两者间的相关性较好。经过不同温度热处理的高结构炭黑,其表面含氧官能团脱落,色散自由能变大; 而经过氧化处理的高结构炭黑,其表面含氧官能团增多,氧化处理后的色散自由能减小,说明含氧官能团并非吸附橡胶的活性中心。

关键词:反相气相色谱法;表面自由能;炭黑;比表面积;含氧官能团 中图分类号:TQ330.38;TQ331 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2014)02-0078-06

炭黑作为橡胶工业中大量使用的填充补强 剂,其补强机理一直倍受关注。一般认为,炭黑补 强橡胶主要取决于炭黑的表面活性、粒径和结构 三大因素。炭黑的表面活性作用是通过与橡胶的 物理化学作用影响橡胶补强,继而影响橡胶产品 的弹性模量、拉伸强度和摩擦特性等<sup>[1-3]</sup>。

现已证明,炭黑的表面活性可通过表面自由 能进行表征,反相气相色谱(IGC)法是适用于检 测填料表面能的有效方法之一<sup>[4]</sup>。M.J.Wang 等<sup>[5-6]</sup>首次将 IGC 法成功应用于炭黑表面性能的 表征,其在 20 世纪 90 年代应用此法对美国卡博 特公司的 N 系列炭黑进行测定,研究发现炭黑的 最大特征是炭黑强烈的吸附作用,即表面活性,求 得每个亚甲基的吸附自由能增量,该值代表炭黑 对橡胶大分子吸附能力的大小,并进一步求得表 面色散自由能。S.J.Park 等<sup>[7-8]</sup>利用 IGC 法对改 性后炭黑进行分析,研究表明酸化改性后炭黑的 表面自由能降低,并且酸化改性炭黑胶料的物理 性能如耐撕裂性能有一定程度降低。另外,曾对 炭黑表面进行系列处理,发现炭黑表面言能团对 炭黑表面活性有一定影响。

本工作采用 IGC 法分别对高结构炭黑

**基金项目**:国家自然科学基金资助项目(51072125);四川理 工学院研究生创新基金资助项目(y2011017)

作者简介:陈建(1963一),男,四川自贡人,四川理工学院教授,硕士,主要从事碳材料的教学与研究工作。

CD2117 和 CRX2125 以及普通炭黑 N330 和 N550 的表面自由能进行研究。

#### 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 CD2117, 美国哥伦比亚炭黑有限公司 产品;炭黑 CRX2125, 美国卡博特化工有限公司 产品; 正戊烷(分析纯)、正己烷(分析纯)、正庚烷 (分析纯)、正辛烷(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)和 乙腈(分析纯), 成都市科龙化工试剂厂产品; 氯仿 (分析纯)和丙酮(分析纯), 重庆川东化工(集团) 有限公司化学试剂厂产品。

#### 1.2 主要设备和仪器

GC7700型 IGC 仪,上海天美科学仪器有限 公司产品;DZF-6020型真空干燥箱,上海琅玕实 验设备有限公司产品;FA2204型精密电子天平, 上海方瑞仪器有限公司产品;TGL-16G型台式离 心机,成都名驰仪器有限责任公司产品;JJ-1型精 密强力电动搅拌器,国华电器有限公司产品。

#### 1.3 试样处理

#### 1.3.1 热处理

将研磨后的炭黑 N330, N550, CD2117 和 CRX2125分别放入马弗炉中进行热处理,温度分 别为 300,600,900 和 1 200 ℃。观察在不同温度 下对炭黑进行热处理可能引起的表面基团结构或 者性质的变化等[9]。

### 1.3.2 表面氧化改性

对炭黑进行氧化处理的目的是增大炭黑表面 的含氧量,提高炭黑表面酸性。采用质量分数为 0.72 的浓硫酸分别对高结构炭黑 CD2117 和 CRX2125 进行氧化处理。具体步骤为:称取 5 g 炭黑倒入三口瓶中,加入质量分数为 0.72 的浓硫 酸 100 mL,并在沸腾的水浴中搅拌加热煮沸 6 h, 注意搅拌不宜过快,待反应完成后,冷却,采用台 式离心机进行分离,然后反复用水洗涤、分离,直 至中性,再将样品放入 125 ℃的烘箱中干燥,得氧 化改性炭黑。

#### 1.4 IGC 分析

选取 250~500 μm 筛网分别对未处理、热处 理和表面氧化改性炭黑进行筛选,将炭黑粒子均 匀填充于内径 3 mm、长 30 cm 的不锈钢填充 柱内。调整 IGC 仪为双氢火焰离子化检测模 式,将填充柱安装到 IGC 仪上,填充柱进行活化, 采用微量进样器注入各种探针分子,记录出峰 时间。

# 2 结果与讨论

# 2.1 自由能计算公式

固体表面自由能(r)是由极性和非极性两部 分组成<sup>[5-6]</sup>,计算公式如下:

$$r = r_{\rm s}^{\rm d} + r^{\rm sp} \tag{1}$$

式中 r<sub>s</sub><sup>d</sup> — 炭黑非极性部分表面自由能,也称 为色散自由能,mJ•m<sup>-2</sup>;

> $r^{sp}$ ——炭黑极性部分表面自由能, mJ·m<sup>-2</sup>。

吸附自由能计算公式如下:

$$-\Delta G = RT \ln \frac{CV_{\rm N}}{Sg} \tag{2}$$

 $r_{\rm s}^{\rm d}$ 计算公式如下:

$$r_{\rm s}^{\rm d} = (\frac{-\Delta G_{\rm CH_2}}{2N_{\rm A}\alpha_{\rm CH_2}})^2 \cdot \frac{1}{r_{\rm CH_2}}$$
(3)

N<sub>A</sub>——阿伏伽德罗常数,6.022×10<sup>23</sup>;

r<sup>sp</sup>计算公式如下:

$$r^{\rm sp} = \frac{-\Delta \Delta G}{N_{\rm A} \alpha_{\rm P}} \tag{4}$$

式中  $-\Delta\Delta G$ —相同表面积极性探针分子的  $-\Delta G$ 与非极性探针分子的差,

 $J \cdot mol^{-1};$ 

α<sub>P</sub>----探针分子占据炭黑的表面积,nm<sup>2</sup>。

### 2.2 非极性部分色散自由能

#### 2.2.1 未处理炭黑

炭黑非极性基团使用的探针分子为正戊烷、 正己烷、正庚烷和正辛烷,其横截面积分别为 0.364,0.398,0.432和0.466 nm<sup>2</sup>。表1所示为 炭黑非极性部分表面自由能数据。

表 1 炭黑非极性部分表面自由能数据

项目	探针分子				
	正戊烷	正己烷	正庚烷	正辛烷	
炭黑 N550					
$V_{ m N}/{ m mL}$	17.211	39.875	73.42	95.138	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	48 141.0	51 306.8	53 606.8	54 583.1	
$-\Delta G_{\operatorname{CH}_2}/(\operatorname{J} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	2 162.6				
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ}\cdot{\rm m}^{-2})$	25.6				
炭黑 N330					
$V_{ m N}/{ m mL}$	2.524	6.352	15.985	24.544	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	38 415.7	41 892.4	45 369.7	46 985.2	
$-\Delta G_{\operatorname{CH}_2}/(\operatorname{J} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	2 918.6				
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ}\cdot{\rm m}^{-2})$	46.6				
炭黑 CD2117					
$V_{ m N}/{ m mL}$	36.504	77.316	163.759	535.288	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	47 065.8	49 893.6	52 721.2	57 183.9	
$-\Delta G_{\operatorname{CH}_2}/(\operatorname{J} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	3 318.2				
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ}\cdot{\rm m}^{-2})$	60.3				
炭黑 CRX2125					
$V_{ m N}/{ m mL}$	85.402	281.509	927.934	1 304.022	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	48 815.0	53 309.3	57 803.5	59 085.5	
$-\Delta G_{\operatorname{CH}_2}/(\operatorname{J} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	3 530.6				
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	68.2				

从表1可以看出,探针分子正烷烃的碳链越 长,其吸附自由能越大。 - ΔG<sub>CH2</sub> 表征每个 --CH2- 基团引起吸附自由能的变化,在以炭 黑作为填充剂补强橡胶的过程中,吸附的橡胶分 子链为大分子,而大分子链在高温下很难挥发,只 有探针分子的碳链越长,其吸附自由能才越接近 炭黑表面与橡胶大分子链实际吸附作用的大小。

通过 IGC 仪可以测出系列烷烃的保留时间。 图 1 所示为常温下炭黑非极性部分 $-\Delta G$  与探针 分子碳数的关系曲线,曲线的斜率为 $-\Delta G_{CH_2}$ 。  $-\Delta G_{CH_2}$ 越大,则色散自由能越大。



图 1 一ΔG 与探针分子碳数的关系曲线

从图 1 可以看出,高结构炭黑 CD2117 和 CRX2125 的一 $\Delta G_{CH_2}$ 比炭黑 N550 和 N330 大。 高结构炭黑的比表面积和一 $\Delta G_{CH_2}$ 比低结构炭 黑大。

图 2 所示为炭黑 r<sub>s</sub><sup>d</sup>与比表面积的关系曲线。



图 2 炭黑 rs<sup>d</sup> 与比表面积的关系曲线

从图 2 可以看出,随着炭黑比表面积的增大, 炭黑的 r<sub>s</sub><sup>d</sup> 增大。采用最小二乘法确定 4 种炭黑 比表面积与各自 r<sub>s</sub><sup>d</sup> 线性相关因数为0.839 32,说 明炭黑表面自由能与比表面积之间具有较好的相 关性。

# 2.2.2 热和氧化处理炭黑

炭黑 CD2117 经过不同温度热处理和浓硫酸 氧化后,其非极性部分表面自由能的数据如表 2 所示。图 3 所示为炭黑 CD2117 经不同温度热处 理后的吸附自由能与探针分子碳数的关系曲线。

# 表 2 热和氧化处理后炭黑 CD2117

非极性部分表面自由能数据

	探针分子			
坝 日	正戊烷	正己烷	正庚烷	正辛烷
300℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	28.767	76.073	201.178	551.291
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	46 481.5	50 145.6	53 809.7	57 608.0
$-\Delta G_{CH_2}/(J \cdot mol^{-1})$	3 704.4			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	75.1			
600 ℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	23.980	71.329	212.175	460.492
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	45 660.5	49 767.8	53 875.0	56 794.6
$-\Delta G_{\text{CH}_2}/(J \cdot \text{mol}^{-1})$	3 751.0			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$		77.	. 0	
900 ℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	54.819	224.866	922.382	1 062.238
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	48 904.4	54 222.5	59 540.6	60 072.5
$-\Delta G_{\operatorname{CH}_2}/(\operatorname{J} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	3 882.2			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	82.6			
1 200 ℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	46.881	195.424	814.626	1 098.939
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	48 262.2	53 640.9	59 019.7	60 147.6
$-\Delta G_{\operatorname{CH}_2}/(\operatorname{J} \cdot \operatorname{mol}^{-1})$	4 103.5			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	92.2			
浓硫酸氧化				
$V_{ m N}/{ m mL}$	14.717	40.434	111.093	164.507
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	$43 \ 683.1$	47 491.2	51 299.3	52 778.5
$-\Delta G_{\text{CH}_2}/(J \cdot \text{mol}^{-1})$	3 109.4			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	52.9			

从图 3 可以看出,经过不同温度处理后,炭黑 CD2117 表面对正烷烃的吸附强度发生了变化。 随着温度的升高,一ΔG 与探针分子碳数关系曲 线斜率增大,即亚甲基吸附自由能随之增大。

炭黑 CD2117 常温和 1 200 ℃热处理及氧化 后的 $r_s^d$ 分别为60.3,92.2和52.9 mJ·m<sup>-2</sup>。可 以看出,热处理后炭黑 CD2117 的  $r_s^d$ 变大,氧化 处理后炭黑 CD2117 的  $r_s^d$ 减小。

分析认为,随着热处理温度的升高,炭黑表面 的含氧官能团逐渐脱落,由于含氧官能团数目减



**图 3 炭黑 CD2117 的-ΔG 与探针分子碳数的关系曲线** 小,使一些遗留下的高能部位或某些原来被含氧 官能团屏蔽的高能部位显露出来,其吸附强度随 之增大,对正烷烃的吸附时间延长,保留时间也延 长,亚甲基吸附自由能随之增大。而经过浓硫酸 氧化处理的炭黑 CD2117 含氧官能团增多,炭黑 表面上的高能微孔也变少,氧化处理后炭黑的 r<sub>s</sub><sup>d</sup> 减小。

炭黑 CRX2125 经过不同温度热处理和浓硫 酸氧化后,其非极性部分表面自由能数据如表 3 所示。图 4 所示为炭黑 CRX2125 热处理后的吸 附自由能与探针分子碳数的关系曲线。

从图 4 可以看出,随着热处理温度的升高,炭 黑 CRX2125 的一 $\Delta G$  与探针分子碳数关系曲线 的斜率逐渐增大。分析认为,高温处理炭黑时,含 氧官能团分解,其  $r_s^{d}$ 增大。

炭黑 CRX2125 常温和 1 200 ℃热处理及氧 化后的  $r_s^d$ 分别为 68.2,92.5 和 65.3 mJ·m<sup>-2</sup>。 可以看出,热处理后炭黑 CRX2125 的  $r_s^d$ 增大,氧 化处理后  $r_s^d$ 减小。

分析认为,热处理后炭黑 CRX2125 表面含氧 官能团脱落,r<sup>d</sup>变大,氧化处理后表面含氧官能 团增多,r<sup>d</sup>减小。炭黑 CRX2125 自由能的变化 趋势与炭黑 CD2117 相似,说明高结构炭黑经高 温处理或氧化处理后,表面自由能的变化具有一 致性,从吸附观点来看,含氧官能团并非吸附橡胶 的活性中心。

#### 2.3 极性部分表面自由能

表4所示为4种未处理炭黑极性部分表面自

表 3 热和氧化处理后炭黑 CRX2125

非极性部分表面自由能数据

项目	探针分子			
	正戊烷	正己烷	正庚烷	正辛烷
300℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	59.778	230.513	888.893	1 271.475
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	47 300.4	52 385.6	57 470.9	58 819.6
$-\Delta G_{CH_2}/(J \cdot mol^{-1})$	3 964.3			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	86.0			
600 ℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	113.56	341.92	1 029.51	2 777.10
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	49 531.4	53 684.4	57 837.4	61 576.3
$-\Delta G_{CH_2}/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	4 028.8			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	88.8			
900 ℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	100.90	329.87	1 078.39	2 546.70
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	49 393.1	53 856.2	58 319.3	61 557.1
$-\Delta G_{CH_2}/(J \cdot mol^{-1})$	4 095.5			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	91.8			
1 200 ℃热处理				
$V_{ m N}/{ m mL}$	149.49	475.82	1 514.51	3 864.70
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	51 071.8	55 434.1	59 796.5	63 326.2
$-\Delta G_{CH_2}/(J \cdot mol^{-1})$	4 112.5			
$r_{\rm s}^{\rm d}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	92.5			
浓硫酸氧化				
$V_{ m N}/{ m mL}$	64.92	217.89	731.34	921.69
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	47 544.8	52 107.1	56 669.5	57 541.0
$-\Delta G_{CH_2}/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	3 455.1			
$r_{\rm d}/(\rm mI \cdot m^{-2})$	65_3			



**图 4** 炭黑 CRX2125 的一ΔG 与探针分子碳数的关系曲线 由能数据。

从表4可以看出,4种炭黑极性部分表面自 由能均较小。这说明极性探针分子与炭黑表面发 生吸附作用时,炭黑表面的色散力仍然起着非常 重要的作用,因此,在考虑炭黑补强橡胶时极性吸 附作用基本可以忽略。

表 4 炭黑极性部分表面自由能数据

项目	探针分子				
	乙腈	丙酮	氯仿	四氢呋喃	
吸附截面积/nm <sup>2</sup>	0.216 2	0.269 0	0.284 7	0.288 1	
炭黑 N550					
$V_{\rm N}/{ m mL}$	10.76	11.62	12.566	12.652	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	46 371.3	46 661.0	46 956.0	46 981.7	
$-\Delta\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	7 106.45	4 037.75	3 334.04	3 143.48	
$r^{\rm sp}  imes 10^2 / ({ m J} \cdot { m m}^{-2})$	5.46	2.49	1.95	1.81	
炭黑 N330					
$V_{ m N}/{ m mL}$	1.105	0.073	3.041	1.836	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	35 303.7	25 070.8	39 116.5	37 216.6	
$-\Delta\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	9 203.23	5 562.00	7 135.96	4 944.20	
$r^{\rm sp}  imes 10^2 / ({ m J} \cdot { m m}^{-2})$	7.071	3.435	4.164	2.851	
炭黑 CD2117					
$V_{ m N}/{ m mL}$	31.472	15.044	18.097	24.806	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	46 507.0	43 725.9	44 422.1	45 610.2	
$-\Delta\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	14 192.41	6 258.31	5 422.38	6 278.69	
$r^{ m sp}  imes 10^2 / ({ m J} \cdot { m m}^{-2})$	10.904	3.864	3.164	3.613	
炭黑 CRX2125					
$V_{ m N}/{ m mL}$	48.545	88.669	44.503	63.081	
$-\Delta G/(\mathbf{J} \cdot \mathbf{mol}^{-1})$	46  686.7	48 956.5	46 359.1	47 673.6	
$-\Delta\Delta G/(J \cdot mol^{-1})$	13 406.71	10 396.53	6 229.15	7 203.61	
$r_{\rm sp} \times 10^2 / ({ m J} \cdot { m m}^{-2})$	10.301	6.420	3.634	4.153	

#### 3 结论

(1)高结构炭黑的色散自由能大于低结构炭 黑,高比表面积炭黑的色散自由能大于低比表面 积炭黑。采用最小二乘法确定炭黑 N550,N330 和高结构炭黑 CD2117,CRX2125 比表面积与色 散自由能的线性关系因数为0.839 32,说明炭黑 表面自由能与比表面积之间具有较好的相关性。

(2) 经过不同温度热处理的高结构炭黑 CD2117和CRX2125,其炭黑表面含氧官能团脱 落,色散自由能变大。

(3) 经过浓硫酸氧化处理高结构炭黑 CD2117和CRX2125,其炭黑表面含氧官能团增 多,表面吸附空位增多,色散自由能减小,含氧官 能团并非吸附橡胶的活性中心。

#### 参考文献:

- [1] Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler-Elastomer Interactions. Part I: Silica Surface Energies and Interactions with Model Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991,64(4):559-576.
- [2] Trawczynaski J, Suppan S, Sayag C, et al. Surface Acidity of the Activated CBC[J]. Fuel Processing Technology, 2002(77-78); 317-324.
- [3] Frohlich J, Niedermeier W, Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement [J]. Composites. Part A. Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(4):449-460.
- [4] Castellano M, Falqui L, Costa G, et al. Investigation on Elastomer-Silica Interactions by Inverse Gas Chromatography and Image Analysis Aided Transmission Electron Microscopy[J]. Journal of Macromolecular Science. Part B. Physics, 2002, 41 (3):451-471.
- [5] Wang M J, Wolff S. Filler-Elastomer Interactions. Part III. Carbon Black Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64(5):714-736.
- [6] Wang M J, Wolff S. Filler-Elastomer Interactions. Part VI. Investigation of Carbon Black Surface by Scanning Tunneling Microscopy[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 67 (1):27-41.
- [7] Park S J,Kim J S. Surface Energy Characterization of Modified Carbon Blacks and Its Relationship to Composites Tearing Properties[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2001,15(12):1443-1452.
- [8] Park S J,Kim J S. Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Black and Rubber in a Composite System [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 232(2); 311-316.
- [9] 王道宏,张继炎.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:2013-08-12

# **Research on Surface Free Energy of High Structure Carbon Black**

CHEN Jian, CUI Wen-jing, XIE Chun, JIN Yong-zhong, ZHANG Jing-yu

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

Abstract: The surface free energies of high structure carbon black CD2117, CRX2125 and carbon black N330, N550 were investigated by using inverse gas chromatography method. The results showed that, the dispersion free energy of carbon black increased when the specific surface area of carbon black

increased. The linear correlation coefficient of specific surface area and dispersion free energy was 0.839 32, indicating a good correlation. When the high structure carbon black was treated at different temperatures, the number of surface oxygenic groups of carbon black decreased, and the dispersion free energy increased. On the other side, when the carbon black was treated by oxidation, the number of surface oxygenic groups of carbon black was treated by oxidation, the number of surface oxygenic groups of carbon black increased, and the dispersion free energy decreased, which illustrated that the oxygenic groups were not the active centers of adsorbing rubber.

Key words: inverse gas chromatography; surface free energy; carbon black; specific surface area; oxygenic group

# 吉林石化乙丙橡胶新品成功与市场对接

中图分类号:TQ333.4;F27 文献标志码:D 2013年11月11日,中石油吉林石化公司 (简称吉林石化)双峰乙丙橡胶和长链支化乙丙橡 胶在吉林石化有机合成厂等企业应用取得圆满成 功,汽车与化工联盟式发展再传佳音。两种新产 品均可实现与市场对接,各项指标符合上海通用 汽车有限公司和德国大众汽车公司部件标准要 求,可完全替代国外同类产品。

吉林石化作为国内唯一的乙丙橡胶生产企业,始终将引进技术的消化吸收和新产品开发作 为主攻方向,吉林省化工与汽车产业联盟的成立、 吉林石化研究院 200 t • a<sup>-1</sup>乙丙橡胶中试基地的 技术支撑,极大地加速了这一进程。

两种新产品均为乙丙橡胶的高档产品,附加 值高,是基于不同理念来提高乙丙橡胶的加工性 能。双峰乙丙橡胶是以埃克森美孚化工公司产品 为代表,使低相对分子质量部分再出现一个较窄 峰,并减少极低相对分子质量部分,以此提高加工 性能;长链支化乙丙橡胶是以 DSM 公司产品为 代表,在窄相对分子质量分布上通过支化反应实 现加工性能的改善。两种乙丙橡胶均具有加工性 能好、制品表面光滑、弹性好等特点。

(中石油吉林石化研究院 张晓君 杨春雨)

### 一种耐核辐射耐老化橡胶

**中图分类号:**TQ333.4;TQ336.5 **文献标志码:**D

由江苏扬州合力橡胶制品有限公司申请的专利(公开号 CN 102304253A,公开日期 2012-01-04)"一种耐核辐射耐老化橡胶",涉及的耐核 辐射耐老化橡胶配方为:三元乙丙橡胶 100;炭 黑 N330 30~60;氧化铋 5~25;4,4'-二异丙 苯基二苯胺 2~4;对苯醌二肟 1~3;石蜡油 4~8;加工助剂 1~6;硫化剂 DCP 1~5。其 中氧化铋不仅具有防辐射作用,还能起到活性作 用,使成品能够长时间在辐射环境中保持极高的 抗疲劳强度,同时也能有效防止放射线穿透。该 橡胶加工性能稳定,强度高、耐热、耐辐射、耐屈 挠,抗热撕裂性能好,温度适应范围大,可以在γ, β和X射线以及各种带电粒子线环境中使用,能 够满足核电站、放射医疗部门等隔膜的生产要求。 (本刊编辑部 赵 敏)

# 一种利用复合超净凝固剂凝固 天然橡胶胶清的方法

#### **中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7 文献标志码:D

由蒋盛军申请的专利(公开号 CN 102816264A,公开日期 2012-12-12)"一种利用 复合超净凝固剂凝固天然橡胶胶清的方法",涉及 的天然橡胶(NR)胶清复合超净凝固剂包括硫酸、 壳聚糖、钙盐或镁盐、葡萄糖酸内酯。采用二步法 凝固程序凝固 NR 胶清,在凝固过程中逐步加入 凝固剂组分。与现有技术相比,该发明具有以下 特点:凝固剂含有多种成分,既可实现对胶清中橡 胶粒子的高效凝固,又可实现对蛋白质以及硫酸 根离子的中和、沉淀,从而实现超净凝固;凝固剂 的各个组分分开保存,在使用时按步骤添加,确保 各组分能有效发挥作用,同时避免产生拮抗作用; 方法简单,成本低,用途广,效益好。

(本刊编辑部 赵 敏)