

应用理论

炭黑-二氧化硅双相填料的结构与灰化性能研究

魏玉函, 刘福君, 汪正岳

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X射线光电子能谱 (XPS)、氮吸附比表面积、透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 分析研究3种炭黑-二氧化硅双相填料 (CSDPF) (分别为CSDPF A, CSDPF B 和CSDPF C) 的微观结构和灰化性能。FTIR和XPS分析结果显示, CSDPF含有炭黑和二氧化硅两种组分。SEM和TEM分析结果显示, 不同CSDPF的比表面积和灰化性能存在较大差异, 随着灰化温度的升高, 炭黑相先从CSDPF中去除, 导致CSDPF的比表面积增大, 之后二氧化硅的烧结占主导, 导致CSDPF的比表面积减小。SEM分析结果显示, 在高温灰化时, CSDPF A和CSDPF B首先形成球形聚集体, 由于二氧化硅稳定性不同, 球形聚集体可烧结形成更大的球形聚集体或片状甚至网状结构, CSDPF C在灰化过程中形成蜂窝状结构且其变化较小。CSDPF A和CSDPF B中白炭黑大部分分布在其内部, CSDPF C中白炭黑大部分分布在其表面。

关键词:炭黑-二氧化硅双相填料; 微观结构; 比表面积; 灰化性能

中图分类号: TQ330.38

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X (2021) 08-0576-09

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.08.0576



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

炭黑是轮胎工业中应用广泛的填料, 具有加工性能和耐磨性能好、电阻率低以及聚合物-填料相互作用力强等优点。炭黑-二氧化硅双相填料 (CSDPF) 是一种独特的炭硅共生填料^[1], 具有两种结构: 一种是二氧化硅多分布在CSDPF内部; 另一种二氧化硅多分布在CSDPF表面。与传统炭黑或具有高比表面积的二氧化硅相比, CSDPF中二氧化硅的含量、微区尺寸和分布、表面化学特性等会影响填料-填料和填料-聚合物的相互作用及其与偶联剂间的反应性。由于表面改性CSDPF具有较低的填料-填料相互作用, 更利于填料的分散^[2-3], 聚合物分子链与二氧化硅表面硅羟基之间的耦合作用使炭黑的表面自由能增大, 从而提高聚合物-填料相互作用。L. MURPHY等^[4-12]系统研究了CSDPF在胎面胶中的应用以及CSDPF填充硫化胶

的动态性能, 并探索了其在低滚动阻力和良好抗湿滑性能轮胎中的作用。A. M. SHANMUGHARAJ等^[13-15]利用电子束辐照改性CSDPF, 以扩大其在极性橡胶中的应用, 并研究了电子束表面改性CSDPF填充SBR硫化胶的表面形貌和动态力学性能。偶联剂对CSDPF的表面改性在增强填料-聚合物相互作用和抑制填料-填料相互作用方面具有重要作用^[16-18]。对CSDPF的结构与性质的研究也一直是橡胶行业的研究热点^[19-23]。

填料的微观结构和性质对胶料的性能起着至关重要的作用。因此, 全面研究CSDPF这种独特填料的微观结构具有重要意义。截至目前, 大部分研究都集中于CSDPF的组成、表面官能团及其填充胶料的应用上, 还没有关于CSDPF灰化性能的研究报道, 而灰化性能在CSDPF的各种应用中

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (21704052)

作者简介: 魏玉函 (1980—), 女, 山东济宁人, 青岛科技大学副教授, 博士, 主要从事聚合物的结构与性能表征工作。

E-mail: weiyh@qust.edu.cn

引用本文: 魏玉函, 刘福君, 汪正岳. 炭黑-二氧化硅双相填料的结构与灰化性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(8): 576-584.

Citation: WEI Yuhuan, LIU Fujun, WANG Zhengyue. Structure and ashing properties of carbon-silica dual phase filler[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 576-584.

同样具有重要的作用。

本工作通过多种表征手段研究不同种类CSDPF的微观结构与灰化性能。

1 实验

1.1 原材料

CSDPF A, CSDPF B和CSDPF C, 美国卡博特公司产品; 炭黑N234、白炭黑165MP和250MP, 市售品。

1.2 主要仪器及测试条件

2380型氮吸附比表面积仪, 美国Micromeritics公司产品。测试条件: 称取在105 °C烘箱中处理1 h后的样品约0.4 g, 脱气温度为300 °C, 脱气时间为30 min。

Nicolet 380型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪, 美国Thermo公司产品。测试条件: 在400~4 000 cm^{-1} 的波数下以2 cm^{-1} 的分辨率扫100次。取适量研磨后样品和溴化钾置于125 °C烘箱内分别烘2和4 h, 取出放于干燥器内冷却至室温; 取20 mg样品和980 mg溴化钾放于玛瑙研钵中研磨均匀, 再取研磨好的混合物45 mg和溴化钾955 mg放于玛瑙研钵中研磨均匀(样品在混合物中的质量分数为0.0009); 取约200 mg研磨好的混合物放于模具中压片, 压片机加压15 MPa, 保持约2 min后取出。

ESCALAB 250xi型X射线光电子能谱 (XPS) 仪, 美国Thermo公司产品。测试条件: 采用单色化 $\text{AlK}\alpha$ (1 486.6 eV) 激发源, 激发功率为150 W, 分析室真空为 3.6×10^{-7} Pa, 分析器通能为50 eV, 采用固定通能模式。

TF30型高分辨透射电子显微镜 (TEM), 美国FEI公司产品。测试条件: 操作电压为300 kV, 按照ASTM D 3849-14a中炭黑TEM分析样品的制备方法, 将不同炭黑样品分散到铜网上, 在真空烘箱中抽真空除去残留的溶剂, 在TEM下观察炭黑的微区形貌。

日立s4800型扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司产品。测试条件: 操作电压为20 kV, 测试光斑为2.0, 用牙签沾取少量样品粉末并洒落到样品台导电胶上, 用洗耳球吹干净, 放到样品室抽取

真空待观测。

Bruker Multitude 8型原子力显微镜 (AFM), 美国Bruker公司产品。测试条件: 在环境条件下, 使用敲击模式 (BrukeMultimode 8) 进行AFM分析。将200 mg样品在红外光谱压片机下加压2 min, 制成薄片状, 然后在环境条件下保存备用。

2 结果与讨论

CSDPF由炭硅共生形成, 可以利用FTIR仪表征其表面官能团。CSDPF的FTIR谱见图1。

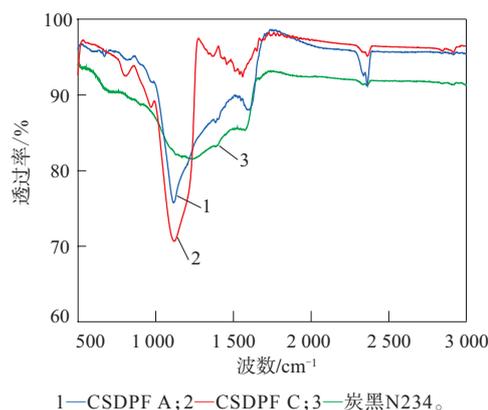


图1 CSDPF和炭黑N234的FTIR谱
Fig. 1 FTIR spectra of CSDPF and carbon black N234

由图1可知, CSDPF A和CSDPF C在1 115和975 cm^{-1} 处出现硅羟基键特征峰, 这两个峰在炭黑N234谱中消失。相比CSDPF A, CSDPF C的羟基键特征峰更明显, 这说明CSDPF C表面含有更多的二氧化硅。

氢氟酸可以刻蚀二氧化硅, 在CSDPF中, 二氧化硅相被氢氟酸刻蚀而炭黑相保持不变。氢氟酸处理前后CSDPF的XPS谱(见图2)可以表征氧元素O1s和硅元素Si2p含量, 其中Si2p对应CSDPF中二氧化硅的硅元素, O1s对应炭黑和二氧化硅中的氧元素。

由图2可知, 经过氢氟酸处理后, CSDPF的氧元素明显降低, 而硅元素基本消失, 这表明CSDPF的二氧化硅被刻蚀掉, 由于炭黑含有部分氧元素, 因此氢氟酸处理后的炭黑依然含有部分氧元素。相比于CSDPF A和CSDPF B, CSDPF C中Si2p和O1s峰更明显, 结合FTIR谱可以判断, CSDPF C分

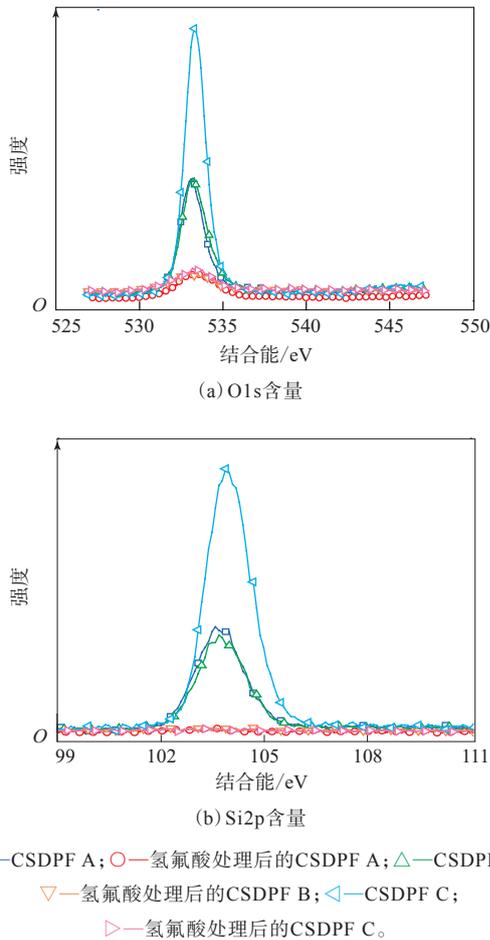


图2 氢氟酸处理前后CSDPF的XPS谱

Fig.2 XPS spectra of CSDPF before and after hydrofluoric acid treatment

布较多的二氧化硅。

不同CSDPF中二氧化硅分布不同,利用氮吸附比表面积仪可以检测不同种类CSDPF在氢氟酸处理前后的比表面积,结果如表1所示。

由表1可知:氢氟酸处理后,CSDPF A和CSDPF B的内比表面积由181和179 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 分别增至336和351 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,外比表面积由128和125 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 分别增至167和166 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;CSDPF C的内比表面积由136 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至154 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,外比表面积由112 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至137 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明CSDPF A和CSDPF B的内部出现了较多孔洞,而CSDPF C的比表面积增幅不大。

为进一步表征CSDPF的组成分布,利用TEM分析CSDPF在氢氟酸处理前后的微观结构,结果

表1 氢氟酸处理前后CSDPF的氮吸附比表面积
Tab.1 Nitrogen adsorption specific surface areas of CSDPF before and after hydrofluoric acid treatment $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

样品	处理前	氢氟酸处理后
CSDPF A		
内比表面积	181	336
外比表面积	128	167
CSDPF B		
内比表面积	179	351
外比表面积	125	166
CSDPF C		
内比表面积	136	154
外比表面积	112	137

如图3所示。

从图3可以看出,氢氟酸处理后,CSDPF A和CSDPF B部分聚结体结构出现断裂和残缺,表面模糊不清,而CSDPF C从外观结构上看变化不大。由此可以推测,CSDPF A和CSDPF B中二氧化硅可能大部分分布在内部,在氢氟酸处理后形成大量孔洞,聚结体表面破损残缺,引起内比表面积大幅增大。而CSDPF C中二氧化硅可能大部分分布在表面,氢氟酸将表面的二氧化硅刻蚀掉,比表面积变化不大,聚集体的微观结构变化不大。

CSDPF在马弗炉中燃烧,炭黑生成二氧化碳,余下灰分为二氧化硅。不同灰化温度下CSDPF和白炭黑的比表面积如表2所示。

由表2可以看出,灰化温度升至430 $^{\circ}\text{C}$ 时,CSDPF的比表面积明显增大,其中CSDPF A和CSDPF B的内比表面积由181和179 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 分别增至777和752 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,外比表面积由128和125 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 均增至770 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;CSDPF C的内比表面积由136 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至483 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,外比表面积由112 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增至383 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,增幅略小。灰化温度升至520 $^{\circ}\text{C}$ 时,CSDPF A和CSDPF B的比表面积略微减小,CSDPF C的比表面积继续增大。继续升高灰化温度,CSDPF的比表面积则迅速减小。

根据表2数据绘制出CSDPF和白炭黑的比表面积-灰化温度曲线,如图4所示。

从图4可以看出,随着灰化温度的升高,白炭黑的比表面积逐渐减小,这是由二氧化硅烧结导致的。灰化温度从430 $^{\circ}\text{C}$ 升至520 $^{\circ}\text{C}$,CSDPF A的

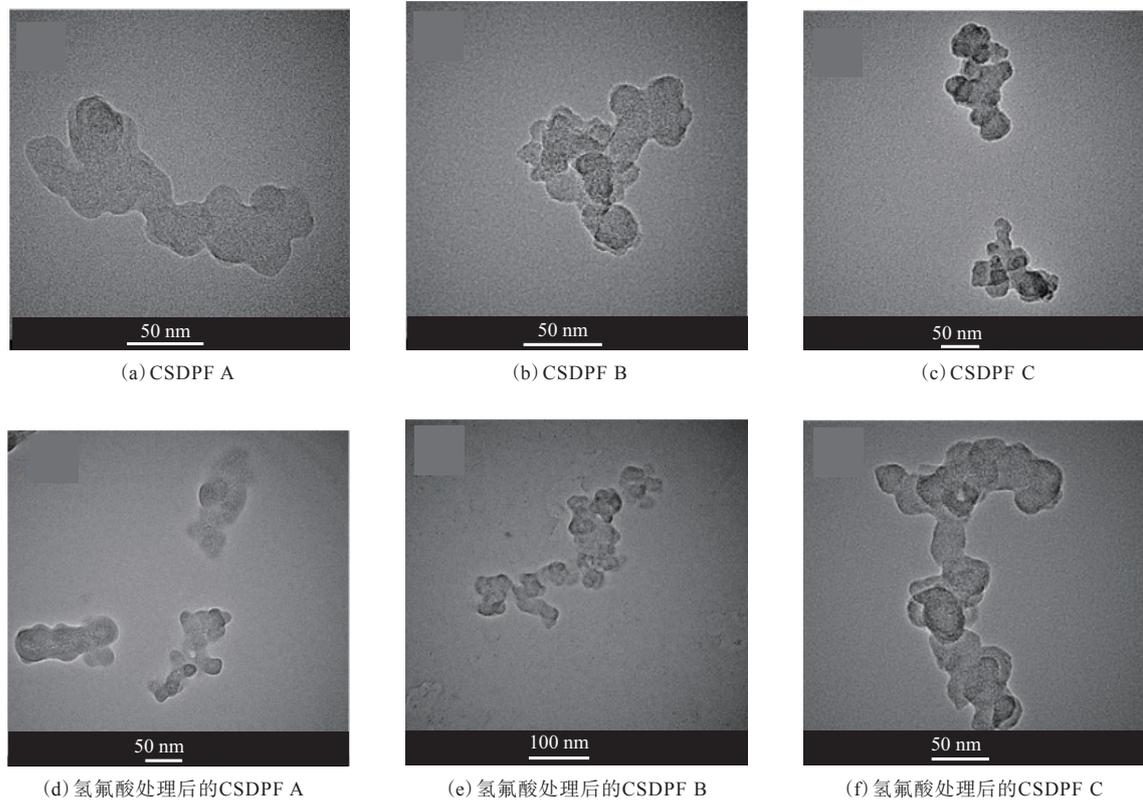


图3 氢氟酸处理前后CSDPF的TEM照片

Fig. 3 TEM photos of CSDPF before and after hydrofluoric acid treatment

表2 不同灰化温度下CSDPF和白炭黑的氮吸附比表面积
Tab. 2 Nitrogen adsorption specific surface areas of CSDPF and silica at different ashing temperatures $m^2 \cdot g^{-1}$

样 品	灰化温度/°C					
	0	430	520	600	700	825
CSDPF A						
内比表面积	181	777	761	605	345	150
外比表面积	128	770	761	648	347	145
CSDPF B						
内比表面积	179	752	760	612	417	256
外比表面积	125	770	760	647	436	251
CSDPF C						
内比表面积	136	483	498	457	382	313
外比表面积	112	383	400	373	316	266
白炭黑165MP						
内比表面积	145	143	141	135	127	93
外比表面积	110	109	111	108	104	77
白炭黑250MP						
内比表面积	241	231	226	217	201	137
外比表面积	185	181	181	177	169	114

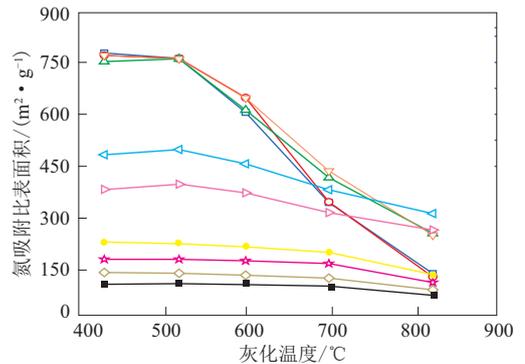


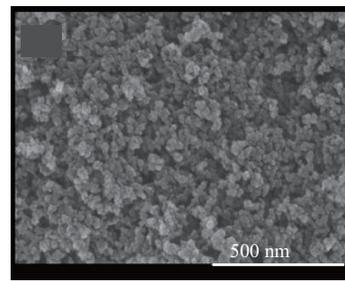
图4 CSDPF和白炭黑的氮吸附比表面积-灰化温度曲线
Fig. 4 Nitrogen adsorption specific surface area-ashing temperature curves of CSDPF and silica

比表面积略微减小,CSDPF C的比表面积略有增大。继续升高温度,CSDPF A和CSDPF B的比表面积迅速减小,CSDPF C的比表面积缓慢减小,而白炭黑比表面积的略微减小。可以推测,520 °C附近可能是CSDPF比表面积的转折点。在430 °C灰化时,CSDPF中的炭黑转化成二氧化碳,致密结构被破坏,内部产生了较多缺陷,造成比表面积大幅增大,但此时炭黑可能无法完全去除;当灰化温度升至520 °C时,炭黑继续转化成二氧化碳,比表面积略微增大;当灰化温度持续升至600 °C时,二氧化硅的烧结将起到重要作用,造成比表面积迅速减小。灰化处理后CSDPF A和CSDPF B比表面积的降幅远大于CSDPF C,可能是因为二氧化硅主要分布在CSDPF A和CSDPF B内部,而在CSDPF C中主要分布在表面。因此,去除炭黑后,CSDPF A和CSDPF B较CSDPF C产生更多的微孔。

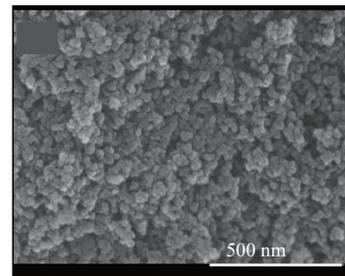
为进一步探究灰化温度对CSDPF比表面积的影响,利用SEM对CSDPF A灰化后残留灰分进行分析,结果如图5所示。

由图5可知,在430 °C下,CSDPF A出现大量聚集的微球体,随着温度升至600 °C,部分薄片穿插在微球中间,继续升温至825 °C,大片的网络状结构出现。CSDPF A的SEM分析结果与其比表面积的变化规律一致。由于CSDPF A中二氧化硅主要分布在内部,除去炭黑后只留下二氧化硅,并以紧密堆积的独立微球存在,此时CSDPF的比表面积达到最大;继续升高温度,二氧化硅微球发生熔结形成片,比表面积大幅减小;灰化温度继续升至825 °C,球形聚集体消失,片熔结成网状结构。这与氮吸附比表面积的分析结果一致。

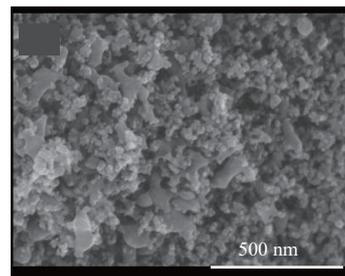
CSDPF B的灰化行为(如图6所示)与CSDPF A略有不同。在520 °C灰化后,CSDPF B会产生球形二氧化硅颗粒,聚集在一起形成葡萄状结构。灰化温度升至600 °C时,葡萄状结构基本不变,球形颗粒烧结,但未烧结成CSDPF A中的片状结构,因此,在灰化温度较高时(825 °C),CSDPF B的比表面积减小幅度比CSDPF A小。虽然CSDPF A和CSDPF B中的二氧化硅分布相同,但CSDPF B中的二氧化硅更稳定。



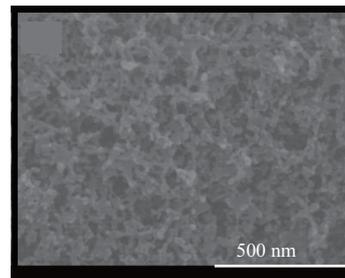
(a) 430 °C



(b) 520 °C



(c) 600 °C

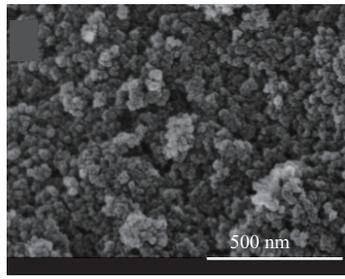


(d) 825 °C

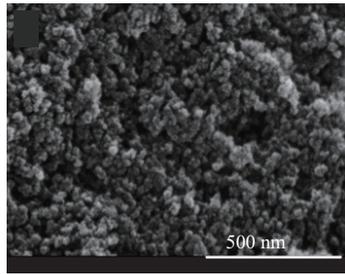
图5 在不同灰化温度下CSDPF A的SEM照片
Fig. 5 SEM photos of CSDPF A at different
ashing temperatures

不同温度灰化下CSDPF C的SEM照片如图7所示。

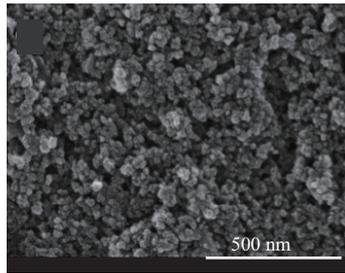
由图7可见,CSDPF C的灰化行为与CSDPF A和CSDPF B明显不同。根据上述试验结果,可以



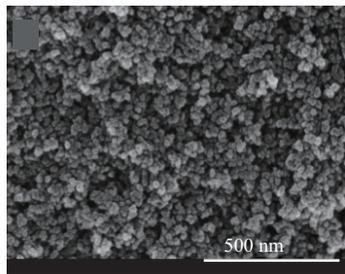
(a) 430 °C



(b) 520 °C



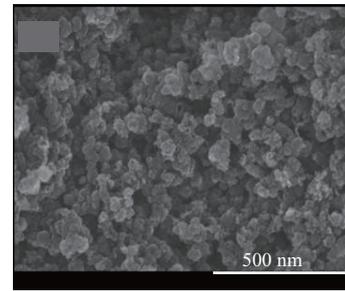
(c) 600 °C



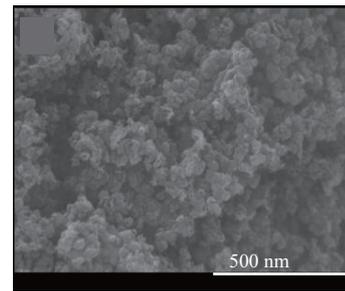
(d) 825 °C

图6 在不同灰化温度下CSDPF B的SEM照片
Fig. 6 SEM photos of CSDPF B at different ashing temperatures

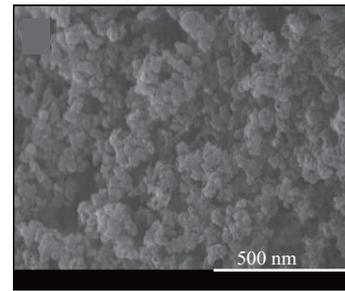
推测CSDPF C中白炭黑主要分布在表面。430 °C 高温灰化后,CSDPF C内部的炭黑除去,只留下表面的二氧化硅,因此可以看到大量蜂窝状结构 [图7(a)];升温至520 °C,蜂窝状结构略微增多[图 7(b)],此时CSDPF C的比表面积增至最大;继续



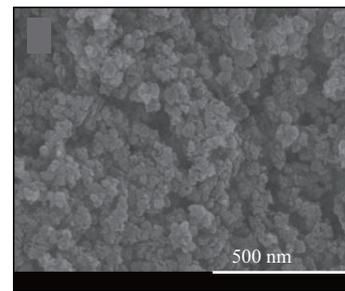
(a) 430 °C



(b) 520 °C



(c) 600 °C



(d) 825 °C

图7 在不同灰化温度下CSDPF C的SEM照片
Fig. 7 SEM photos of CSDPF C at different ashing temperatures

升高灰化温度,蜂窝状结构仍占主导地位。即二氧化硅集中在CSDPF C表面,去除内部碳后,表面二氧化硅将被留下,聚集形成蜂窝状结构,因此随着碳的去除,CSDPF C的比表面积不像CSDPF A

和CSDPF B那样大幅增大。二氧化硅的直径越小,越易烧结。随着灰化温度升高,CSDPF A和CSDPF B中的二氧化硅进一步烧结,而CSDPF C中的蜂窝状结构在烧结过程中变化不大。因此,随着灰化温度的升高,CSDPF A和CSDPF B的比表面积较CSDPF C明显减小。

利用TEM和AFM观察CSDPF在520 °C灰化前后的形貌,结果如图8所示。由于CSDPF A和CSDPF B结构相似,本试验仅以CSDPF A和CSDPF C为例。

由图8可知,在灰化前,CSDPF A和CSDPF C与炭黑形貌相似,而在灰化后,CSDPF A和CSDPF C的微观结构明显不同。CSDPF A呈现碎片状结构,而CSDPF C内部出现孔洞,边缘物质更多的残留下来,呈现出框架型结构特征。TEM分析结果进一步证实了CSDPF A中二氧化硅大部分分布在其内部,而CSDPF C中二氧化硅大部分分布

在其外部。高温灰化后,碳被除去,只剩下二氧化硅。因此,CSDPF A中剩余的二氧化硅呈碎片状,CSDPF C中剩余的二氧化硅呈框架型,这是由于二氧化硅在CSDPF中的独特分布所致。TEM分析结果与SEM的分析结果一致。AFM用于检查CSDPF A和CSDPF C的灰分微观结构,在CSDPF A和CSDPF C的灰分中均观察到直径约为50 nm的二氧化硅微球,在CSDPF A和CSDPF C灰分中形成的微孔主要是由微球之间的孔径。由于AFM试验样品制备方法的原因,灰烬中的微球被堆积在一起,因此CSDPF A与CSDPF C的AFM分析形貌结果几乎无差别,这与SEM和TEM分析形貌不同。

从氮吸附比表面积来看,CSDPF A和CSDPF B灰分的内比表面积接近外比表面积,而CSDPF C灰分的内比表面积大于外比表面积。CSDPF A和CSDPF B灰分中仍有二氧化硅分布,灰化后比表

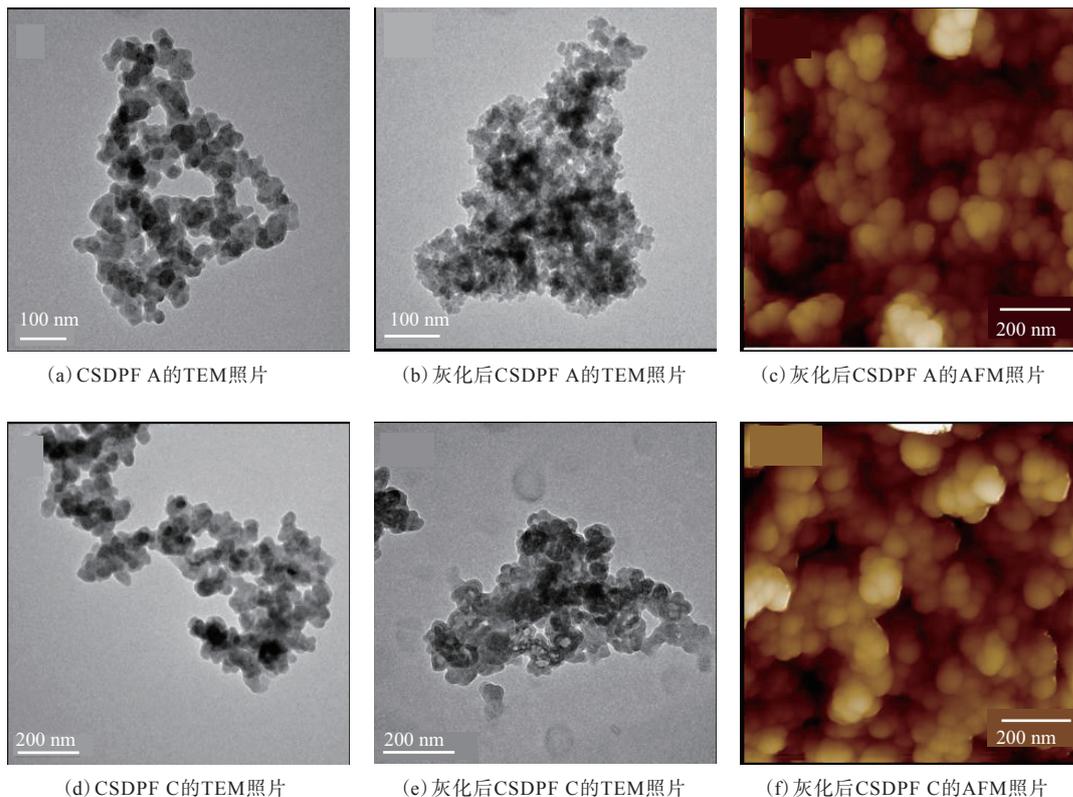


图8 CSDPF在520 °C灰化前后的TEM和AFM照片
Fig. 8 TEM and AFM photos of CSDPF before and after ashing at 520 °C

面积增大主要是由于二氧化硅粒径减小,而不是由于微孔引起的。TEM和AFM分析也证实了这一结果,其中CSDPF A灰分中生成了微球,而CSDPF C恰好相反,生成了一些环状结构,灰化后的比表面积增大可能正是由于环内孔洞的形成。在430℃灰化后时,CSDPF C的内外比表面积差别稍大,说明在去除碳的过程中可能会产生直径小于1.4 nm的微孔。当灰化温度从430℃上升至520℃时,微孔中残留的碳不断地被去除,使孔径增至1.4 nm以上,考虑到氮吸附比表面积仪的测试原理,在外比表面积测试时,可以检测到直径大于1.4 nm的微孔。因此,在此情况下CSDPF C的外比表面积略小于内比表面积。继续提高灰化温度会导致二氧化硅的烧结,直径小于1.4 nm的微孔可能消失,导致CSDPF C的内外比表面积差别减小。

3 结论

通过FTIR、氮吸附比表面积、BET、XPS、SEM和TEM分析研究了不同种类CSDPF的微观结构和灰化性能,并与白炭黑进行了比较。FTIR和XPS分析结果显示:CSDPF含有炭黑和二氧化硅两种组分;氢氟酸处理后的CSDPF比表面积明显增大,相比于CSDPF C,CSDPF A和CSDPF B的内比表面积大幅增大。TEM分析结果显示,氢氟酸处理后的CSDPF A和CSDPF B的表面模糊不清,其产生较多缺陷和孔洞,而CSDPF C的形貌变化不大。将CSDPF在高温(430℃)下除去炭黑,CSDPF的比表面积大幅增大,其中CSDPF A和CSDPF B灰分的比表面积增大幅度较大。SEM分析结果显示:CSDPF A和CSDPF B灰化后形成大量聚集的微球,随着灰化温度的升高,炭黑完全清除后,二氧化硅的烧结将占主导地位,根据二氧化硅的稳定性,球形团聚集体烧结成较大的球形团聚集体或片状甚至网状结构,从而导致灰分的比表面积减小;CSDPF C灰化形成蜂窝状结构。CSDPF A和CSDPF B灰化后的比表面积较CSDPF C显著减小。TEM结果显示,CSDPF A灰分呈碎片状结构,CSDPF C灰分呈现框架型结构,进一步证实CSDPF A和CSDPF B中的二氧化硅大部分分布

在CSDPF内部,而CSDPF C中的白炭黑大部分分布在CSDPF表面。

参考文献:

- [1] 崔明,刘振东,李立平. 橡胶纳米填料应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2004, 51(4): 249-252.
CUI M, LIU Z D, LI L P. Progress in application of nano-filler for rubber[J]. China Rubber Industry, 2004, 51(4): 249-252.
- [2] MURPHY L J, WANG M J, MAHMUD K. Carbon-silica dual phase filler. Part III: ESCA and IR characterization[J]. Rubber Chemistry Technology, 1998, 71(5): 998-1014.
- [3] WANG M J, KUTSOVSKY Y, ZHANG P, et al. Effect of functionalization of carbon black on rubber properties[J]. Functional Tire Fillers, 2001, 10(3): 2-21.
- [4] MURPHY L, KHMELNITSKAIA E, WANG M J, et al. Carbon-silica dual phase filler. Part IV: Surface chemistry[J]. Rubber Chemistry Technology, 1998, 71(5): 1015-1027.
- [5] MURPHY L J, WANG M J, MAHMUD K. Carbon-silica dual phase filler. Part V: Nano-morphology[J]. Rubber Chemistry Technology, 2000, 73(1): 25-38.
- [6] WANG M J, LU S X, MAHMUD K. Carbon-silica dual-phase filler, a new-generation reinforcing agent for rubber. Part VI: Time-temperature superposition of dynamic properties of carbon-silica-dual-phase-filler-filled vulcanizates[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2015, 38: 1240-1249.
- [7] 王梦蛟. 炭黑-白炭黑双相填料的研究[J]. 轮胎工业, 1999, 19(5): 280-289.
WANG M J. Study on carbon black-silica dual phase filler[J]. Tire Industry, 1999, 19(5): 280-289.
- [8] WANG M J, KUTSOVSKY Y. Effect of fillers on wet skid resistance of tires. Part II: Experimental observations on effect of filler-elastomer interactions on water lubrication[J]. Rubber Chemistry Technology, 2008, 81(4): 576-599.
- [9] ZHANG P, WANG M J, KUTSOVSKY Y, et al. Carbon-silica dual phase filler application to tread compounds[J]. Rubber World, 2002, 226(1): 43-55.
- [10] WANG M J, KUTSOVSKY Y, ZHANG P, et al. Using carbon-silica dual phase filler-improve global compromise between rolling resistance, wear resistance and wet skid resistance for tires[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2002, 55(1): 33-40.
- [11] KUMAR P, KUNTI N N, CHANDRA A K, et al. Carbon silica dual phase filler in passenger car tyre tread compounds[J]. Gak Gummi Fasern Kunststoffe, 2010, 63(8): 460-466.
- [12] MA J H, ZHAO S H, ZHANG L Q, et al. Comparison of structure and properties of two styrene-butadiene rubbers filled with carbon black, carbon-silica dual-phase filler, and silica[J]. Rubber Chemistry Technology, 2013, 86(4): 664-678.

- [13] SHANMUGHARAJ A M, SABBARWAL S, MAJALI A B, et al. Surface characterization of electron beam modified dual phase filler by ESCA, FT-IR and surface energy[J]. Journal of Material Science, 2002, 37 (13) : 2781-2793.
- [14] SHANMUGHARAJ A M, RAY S, BANDYOPADHYAY S, et al. Surface morphology of styrene-butadiene rubber vulcanizate filled with novel electron beam modified dual phase filler by atomic force microscopy[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2003, 17 (9) : 1167-1186.
- [15] SHANMUGHARAJ A M, BHOWMICK A K. Dynamic mechanical properties of styrene-butadiene rubber vulcanizate filled with electron beam modified surface-treated dual-phase filler[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 88 (13) : 2992-3004.
- [16] XIONG X, WANG J, JIA H, et al. Synergistic effect of carbon black and carbon-silica dual phase filler in natural rubber matrix[J]. Polymer Composites, 2014, 35 (8) : 1466-1472.
- [17] WANG J, JIA H, DING L, et al. The mechanism of carbon-silica dual phase filler modified by ionic liquid and its reinforcing on natural rubber[J]. Polymer Composites, 2015, 36 (9) : 1721-1730.
- [18] WANG J, JIA H, DING L, et al. Impacts of filler covalent and non-covalent modification on the network structure and mechanical properties of carbon-silica dual phase filler/natural rubber: Impacts of filler surface modification on the properties of CSDPF/NR[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26 (9) : 1168-1175.
- [19] ALHARTOMY O A, ALGHAMDI A A, ALSAID S F, et al. STEM-EDX characterization of carbon-silica dual phase fillers obtained via impregnation technology[J]. International Journal of Materials & Chemistry, 2014, 4 (3) : 41-50.
- [20] ALHARTOMY O A, ALGHAMDI A A, ALSAID S F, et al. A comparative study of the phase distribution in carbon-silica hybrid fillers for rubber obtained by different methods[J]. Materials Sciences & Applications, 2014, 5 (10) : 685-695.
- [21] SAID A, FARHA S A, DISHOVSKY, et al. Effect of carbon-silica dual phase filler obtained by impregnation method on the properties of SBR-based composites[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L: Journal of Materials Design and Applications, 2016 (8) : 1-4.
- [22] ALGHAMDI A A, ALHARTOMY O A, ALSOLAMY F R, et al. Dielectric and microwave properties of elastomer composites loaded with carbon-silica hybrid fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 1-9.
- [23] AL-HARTOMY O A, AL-GHAMDI A A, SAID S A, et al. Characterization of carbon silica hybrid fillers obtained by pyrolysis of waste green tires by the STEM-EDX method[J]. Materials Characterization, 2015, 101 (3) : 90-96.

收稿日期: 2021-03-16

Structure and Ashing Properties of Carbon Black-Silica Dual Phase Filler

WEI Yuhan, LIU Fujun, WANG Zhengyue

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, the microstructure and ashing properties of three kinds of carbon black-silica dual phase fillers (CSDPF) including CSDPF A, CSDPF B and CSDPF C, were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption specific surface area test, transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). FTIR and XPS analysis results showed that CSDPF contained two components: carbon black and silica. SEM and TEM analysis results showed that there was a big difference in the specific surface area and ashing performance among different CSDPF fillers. As the ashing temperature increasing, the carbon black phase was first removed from the CSDPF, resulting in an increase in the specific surface area of the CSDPF, and then silica sintering became dominant, resulting in a decrease in the specific surface area of the CSDPF. SEM analysis results showed that during high-temperature ashing, CSDPF A and CSDPF B first formed spherical aggregates, and due to the different stability of silica, spherical aggregates could be sintered to form larger spherical aggregates or flakes or even network structures. CSDPF C formed a honeycomb structure during the ashing process, and its change was small. Moreover, most of the silica component in CSDPF A and CSDPF B was distributed inside, and most of the silica in CSDPF C was distributed on the surface.

Key words: carbon black-silica dual phase filler; microstructure; specific surface area; ashing performance