

应用理论

超临界流体制备废旧轮胎热裂解炭黑/碳纳米管杂化粒子及其性能的研究

殷浩¹, 赵浩天², 林正伟², 陈燕鲁², 史新妍^{1*}, 段咏欣²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 选用超临界二氧化碳流体作为分散介质, 将碳纳米管(CNT)分散包覆在废旧轮胎热裂解炭黑(CBp)表面, 制备CBp/CNT杂化粒子, 研究其对天然橡胶的补强效果, 并与CBp(超临界流体分散处理)进行对比。结果表明: 与CBp胶料相比, CBp/CNT杂化粒子胶料的硫化特性良好, 硫化胶的硬度、定伸应力和撕裂强度增大, 压缩温升变化不大; 随着超临界流体处理时间的延长, CBp/CNT杂化粒子胶料的填料-填料的相互作用减弱, 硫化胶的拉伸强度可以达到与CBp硫化胶相当的水平。

关键词: 废旧轮胎热裂解炭黑; 碳纳米管; 杂化粒子; 超临界流体; 天然橡胶; 补强效果

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)09-0667-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0667



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废旧轮胎热裂解产生的热裂解炭黑(CBp)可充当固体燃料或用于橡胶制品生产, 余下的钢丝则可破碎而制成铸钢丸、铸钢砂利用^[1-4]。但CBp在橡胶中的补强效果较差, 使用价值低, 主要是由于CBp粒径大、灰分含量高以及结构和表面活性低等^[5-9]。因此对CBp进行无污染的改性并使其在橡胶中的补强作用增强以提高其使用价值具有重要经济和环保意义。

超临界流体(SCF)指温度和压力处于临界条件以上的流体, 其粘度和扩散速率接近气体, 而密度和溶解能力接近液体。SCF具有传质速率快, 密度和介电常数等物理性质对温度和压力变化敏感等优点, 因此其拥有良好的渗透力、溶解能力以及

扩散性^[10-11]。通过调节温度和压力或加入少量共溶剂可调控SCF的传质系数、传热系数和化学反应特性(如反应速率、选择性和转化率)等, 从而有效地实现体系超临界条件下的化学反应、化学分离和分析检测^[12-13]。此外, SCF还具有较低的表面张力, 容易向多孔物质中渗透。SCF的诸多特性目前已被广泛用于多种材料的制备。

本工作利用超临界二氧化碳流体的低粘度、高扩散性和高渗透力特性, 将其作为分散介质, 将废旧轮胎CBp与碳纳米管(CNT)^[14]进行分散、接触、复合, 使CNT在超临界流体介质中分散包覆在CBp表面, 制备出CBp/CNT杂化粒子, 以期达到CBp改性提质的效果, 提升其在天然橡胶(NR)中

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902604)

作者简介: 殷浩(1995—), 男, 山东临沂人, 青岛科技大学硕士研究生, 主要从事低温氟橡胶的结构与性能及其补强剂(废旧轮胎热裂解炭黑)的研究。

*通信联系人(lindashi88@hotmail.com)

引用本文: 殷浩, 赵浩天, 林正伟, 等. 超临界流体制备废旧轮胎热裂解炭黑/碳纳米管杂化粒子及其性能的研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 667-673.

Citation: YIN Hao, ZHAO Haotian, LIN Zhengwei, et al. Preparation of waste tire pyrolytic carbon black/carbon nanotube hybrid particles by supercritical fluid technology and their properties[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 667-673.

的补强性能。

1 实验

1.1 主要原材料

CBp, 双星集团有限责任公司产品; CNT, 牌号GT-300, 山东大展纳米材料有限公司产品; NR, SCR1, 市售品。

1.2 主要设备和仪器

超临界反应釜(100 mL/15 MPa), 海安县石油科研仪器有限公司产品; XSM-500型密炼机, 上海科创色谱仪器有限公司产品; BL-6175-BL型两辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; HS-100T-2型橡胶硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; JSM-7500F型场发射扫描电镜(FESEM), 日本电子株式会社产品; MDR2000型无转子硫化仪和RPA2000橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; GT-GS-MB型邵氏硬度计和GT-RH-2000型橡胶压缩生热试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; Z005型万能电子拉力试验机, 德国Zwick/Roell公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 CBp处理

超临界流体选用超临界二氧化碳。

设置两组对照CBp试样, 一组为CBp进行超临界流体分散处理的试样, 编号为CBp-SCF; 另一组为CBp与CNT在常温常压下进行机械搅拌而混合的试样, 编号为CBp-m-CNT。

CBp/CNT杂化粒子制备: 将质量比为24:1的CBp与CNT倒入超临界反应釜中, 同时将温度升至50℃, 压力升至8.5 MPa, 开启搅拌。在不同搅拌速率下经超临界流体处理而制得的3组杂化粒子编号为CBp/CNT/ t_n (n 为1, 2, 3), 具体工艺参数如表1所示。

1.3.2 胶料

胶料配方为NR 100, 补强填料(CBp) 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 硫黄 2.5, 促进剂MBTS 0.6。

使用密炼机和开炼机制备混炼胶, 混炼胶停放24 h后使用硫化机进行硫化, 硫化条件为150℃ $\times$ (t_{90} +2 min)。

表1 CBp处理工艺参数

Tab. 1 Process parameters of CBp treatments

工艺参数	CBp-SCF	CBp-m-CNT	CBp/CNT/ t_1	CBp/CNT/ t_2	CBp/CNT/ t_3
处理时间/min					
600 r $\cdot$ min ⁻¹	15		15	30	45
300 r $\cdot$ min ⁻¹	15		15	30	45
150 r $\cdot$ min ⁻¹	10		10	20	20
0 r $\cdot$ min ⁻¹	5	45	5	10	15
合计	45	45	45	90	125
温度/℃	50	25	50	50	50
压力/MPa	8.5	常压	8.5	8.5	8.5

1.4 测试分析

(1) CBp的微观形貌: 使用FESEM观察。

(2) 胶料的硫化特性: 使用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996进行测试, 试验温度为150℃, 试样为质量约5 g的圆片。

(3) 硫化胶的物理性能: 邵尔A型硬度使用邵氏硬度计按照GB/T 531.1—2008进行测试, 拉伸性能和撕裂强度使用拉力试验机分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试。

(4) 硫化胶的压缩生热: 使用压缩生热试验机按照GB/T 1687—1993进行测试。

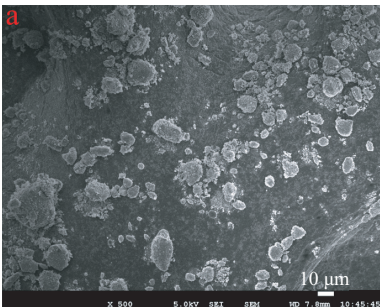
(5) 填料的网络结构: 使用RPA2000橡胶加工分析仪进行分析, 采用应变扫描模式, 试验温度为60℃, 频率为1 Hz, 应变范围为0.28%~100%, 连续扫描4次。

2 结果与讨论

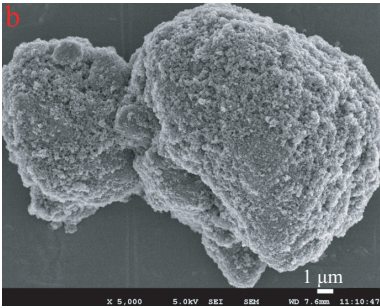
2.1 CBp的微观形貌

使用FESEM对CBp的结构与表面形貌进行成像, 结果见图1。

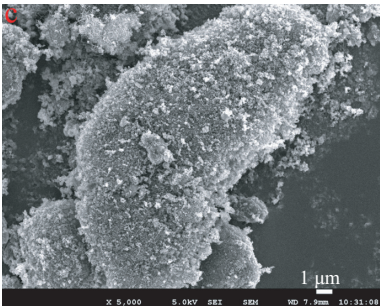
从图1可以看出, CBp-SCF的粒径分布较宽, 可以观察到纳米级的聚集体, 这是因为轮胎不同部位胶料的配方不同, 所用炭黑的粒径不同, 在轮胎热裂解过程中, 不同部位胶料生成的炭黑共同组成轮胎热裂解的固相产物, 而这些固相产物会互相粘结, 组成更大的聚集体。CBp-SCF的结构度相对较低, 且表面空隙少而小, 区域性的空隙被填充堵塞, 这些堵塞物质主要是轮胎热裂解过程中橡胶基体未热裂解完全而留下的小分子橡胶烃和灰分。CBp/CNT/ t_1 中CBp几乎被CNT完全包覆, 形似一团CNT聚集体; 但CNT并未100%包覆



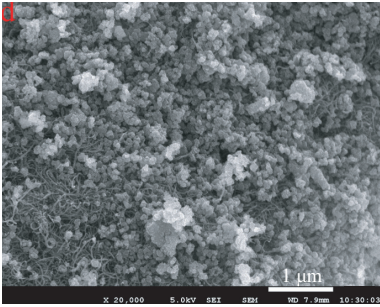
(a)CBp-SCF(放大500倍)



(b)CBp-SCF(放大5 000倍)



(c)CBp/CNT/*t*₁(放大5 000倍)



(d)CBp/CNT/*t*₁(放大20 000倍)

图1 不同CBp的结构与表面面貌

Fig. 1 Structures and surface morphologies of different CBp
CBp,仍有一些区域未被包覆,这也证明了超临界流体处理CBp与CNT可以制备出小尺寸一维材料包覆大尺寸零维材料的纳米复合结构。

2.2 胶料的硫化特性

CBp对胶料硫化特性的影响见表2和图2。
从表2可以看出:与CBp-SCF胶料相比,无论是机械混合CBp-m-CNT还是超临界流体处理CBp/CNT/*t_n*,其胶料的 F_L 和 F_{max} 均有相近程度增大,这主要源于CBp引入CNT,而CBp/CNT/*t_n*胶料相较于CBp-m-CNT胶料未在 F_L 和 F_{max} 上表现出明显的差异;对于CBp-m-CNT和CBp/CNT/*t_n*,其胶料的 t_{10} 和 t_{90} 几乎无影响,保持了NR胶料较好的硫化特性。

2.3 硫化胶的物理性能

补强填料可以提升胶料的物理性能,而补强填料之间的差异也可通过对比相应胶料的物理性能简单、灵敏地反映出来。
不同CBp的硫化胶的应力-应变曲线和物理性能分别如图3和表3所示。
从图3可以看出:CBp引入CNT的CBp-m-CNT和CBp/CNT/*t_n*硫化胶的应力-应变曲线斜率

表2 不同CBp的胶料的硫化特性参数

Tab. 2 Vulcanization characteristics parameters of compounds with different CBp

项 目	CBp-SCF	CBp-m-CNT	CBp/CNT/ <i>t</i> ₁	CBp/CNT/ <i>t</i> ₂	CBp/CNT/ <i>t</i> ₃
<i>t</i> ₁₀ /min	1.6	1.4	1.6	1.6	1.6
<i>t</i> ₉₀ /min	13.5	13.1	13.8	13.8	13.5
$F_L/(dN \cdot m)$	1.3	1.9	1.9	2.0	1.8
$F_{max}/(dN \cdot m)$	11.9	14.5	13.9	14.1	13.9
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	10.6	12.6	12.0	12.1	12.1

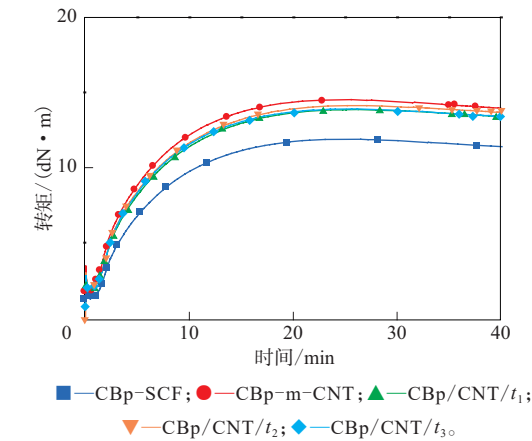
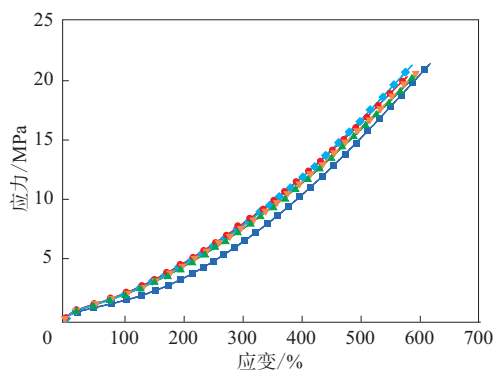


图2 不同CBp的胶料的硫化曲线
Fig. 2 Curing curves of compounds with different CBp



注同图2。

图3 不同CBp硫化胶的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of vulcanizates with different CBp

表3 不同CBp硫化胶的物理性能

Tab. 3 Physical properties of vulcanizates with different CBp

项 目	CBp-SCF	CBp-m-CNT	CBp/CNT/ t_1	CBp/CNT/ t_2	CBp/CNT/ t_3
邵尔A型硬度/度	57	65	65	65	65
100%定伸应力/MPa	1.5	2.1	2.0	2.0	2.0
300%定伸应力/MPa	6.4	8.0	7.5	7.6	7.8
拉伸强度/MPa	21.4	20.3	20.4	20.8	21.3
拉伸伸长率/%	616	578	591	596	586
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	50	50	50	51

均有小幅增大,说明硫化胶的模量增大;相较于简单机械混合CBp-m-CNT硫化胶,超临界流体处理CBp/CNT/ t_n 硫化胶的模量并未显示出提升。

从表3可以看出, CBp-m-CNT, CBp/CNT/ t_1 和CBp/CNT/ t_2 硫化胶的拉伸强度相较于CBp-SCF硫化胶出现小幅降低,这是由于CNT的缠结结构不易打开,难以在橡胶基体中达到良好的分散状态,而没有分散完全的CNT聚集体在橡胶基体中非但不会起到补强作用,反而会成为应力集中点,使得硫化胶的强度下降。随着超临界流体处理时间的延长, CBp/CNT/ t_n 硫化胶的拉伸强度增大,这一方面说明CBp/CNT杂化粒子结构改善了CNT的分散性,提升了CNT的补强效率;另一方面说明CBp/CNT杂化粒子结构对橡胶产生更强的补强作用。此外,与CBp-SCF硫化胶相比, CBp/CNT/ t_3 硫化胶的硬度和300%定伸应力大幅提升,且拉伸强度保持在同一水平。

CBp引入CNT的CBp-m-CNT和CBp/CNT/ t_n 硫化胶的撕裂强度较CBp-SCF硫化胶有一定程度提升,但CBp/CNT/ t_n 硫化胶的撕裂强度与CBp-

m-CNT硫化胶相当,超临界流体处理时间为 t_3 时CBp/CNT/ t_3 硫化胶的撕裂强度略有增大。

2.4 硫化胶的压缩生热

车辆在行进中轮胎会受到高频形变的作用,在此过程中轮胎会因为橡胶材料的滞后特性而产生较多的内耗,从而放出大量的热量,而热量的堆积会对轮胎的性能造成恶劣影响,因此轮胎胶料的补强填料对硫化胶的压缩生热的影响尤为重要。

不同CBp硫化胶的压缩温升如图4所示。

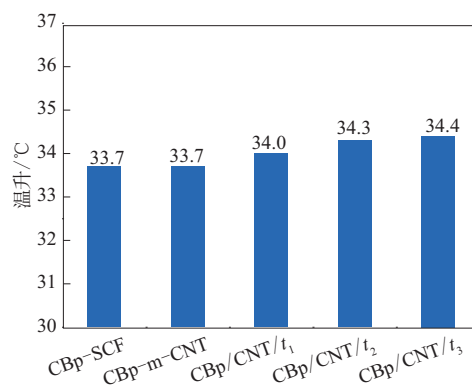


图4 不同CBp硫化胶的压缩温升

Fig. 4 Compression temperature rises of vulcanizates with different CBp

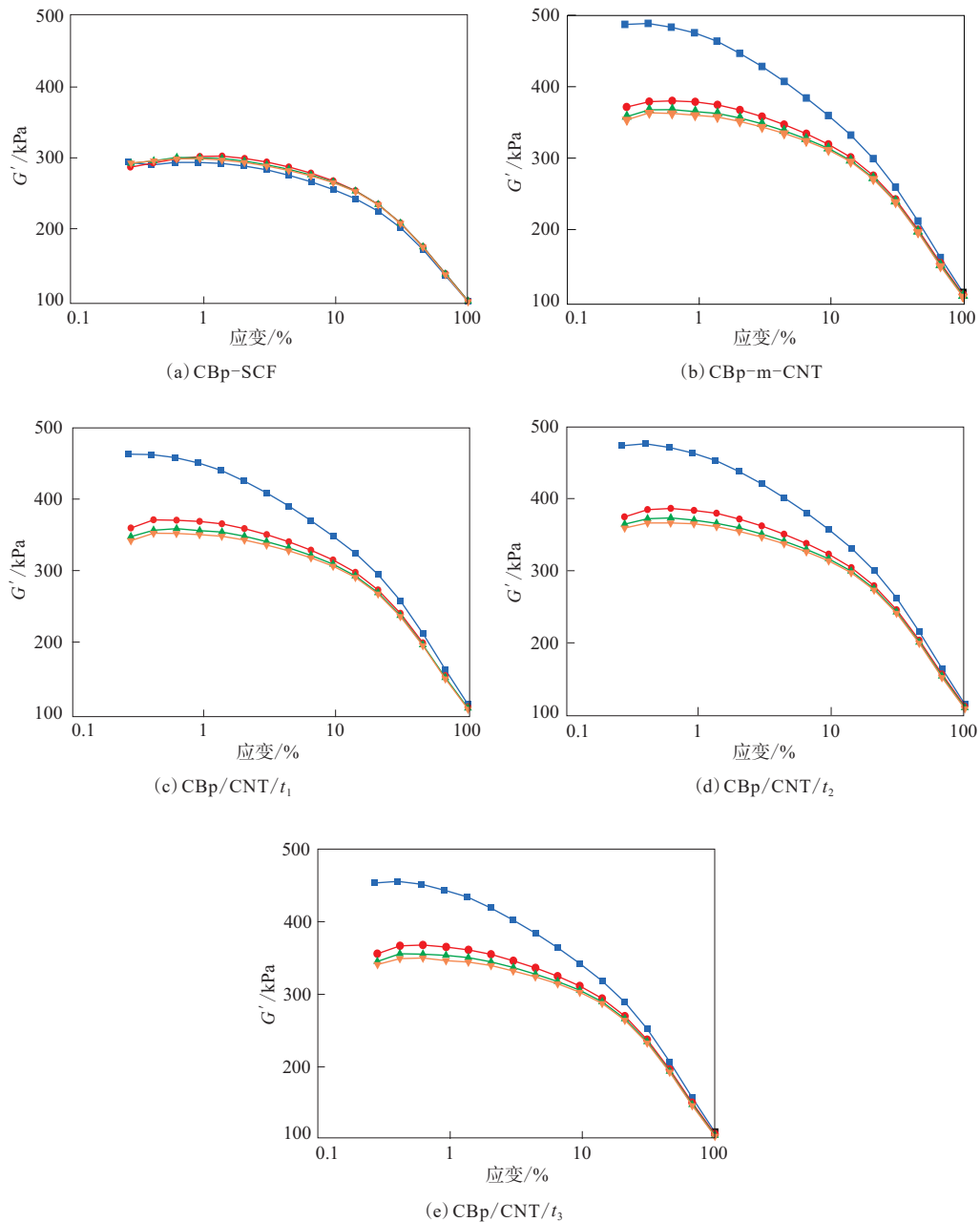
从图4可以看出: CBp-m-CNT硫化胶的压缩温升与CBp-SCF硫化胶相当; CBp/CNT/ t_n 硫化胶的压缩温升略有升高,且随着超临界流体处理时间的延长,硫化胶的压缩温升逐渐升高,这说明CBp/CNT杂化粒子在高频应变过程中其内部的摩擦增多,产生了更多的热量。

2.5 填料的网络结构

通过橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,结果如图5所示(G' 为储能模量)。

从图5可以看出, CBp-SCF胶料的4次应变扫描曲线几乎重合,表明CBp-SCF在NR中没有形成填料网络,这是因为炭黑本身的聚集能力不强,且CBp-SCF是轮胎高温裂解的直接产物,其表面活性较低,相互作用力较弱,所以分散较好,但其与橡胶之间的相互作用也较弱。

当填料分散较差时,橡胶基体中会出现填料网络,在进行多次应变扫描时会出现第1次应变扫



应变扫描次数: ■—第1次; ●—第2次; ▲—第3次; ▼—第4次。

图5 不同CBp胶料的 G' -应变曲线

Fig. 5 The G' -strain curves of compounds with different CBp

描曲线的 G' 明显大于后几次应变扫描曲线的 G' ,且后几次扫描曲线基本重合。进一步分析,胶料中有填料网络存在时,在第1次应变扫描时填料网络被破坏,且不能瞬时恢复,而后几次应变扫描为填料网络完全破坏的胶料应变扫描,随着应变增大发生的是可逆的填料-橡胶的相互作用的破坏与恢复^[15-16],因此多次应变扫描后填料网络完全破

坏,这时胶料可以被认为理想的填充胶料——只有填料-橡胶的相互作用,无填料聚集,填料达到极好分散状态。因此,可以用第1次扫描曲线小应变的 G' 与第4次扫描曲线小应变的 G' 之差($\Delta G'$)表征填料-填料的相互作用,结果如图6所示;用第4次扫描曲线的 G' 表征填料-橡胶的相互作用^[17-19],结果如图7所示。

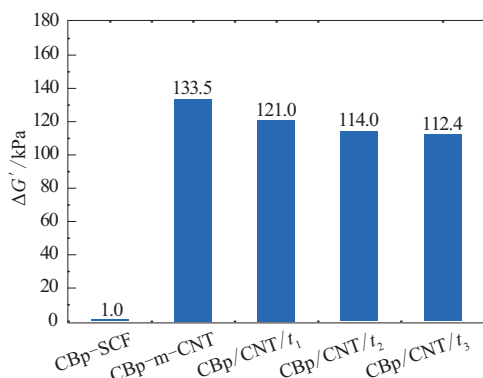


图6 不同CBp胶料中填料-填料的相互作用
Fig. 6 Filler-filler interactions in compounds with different CBp

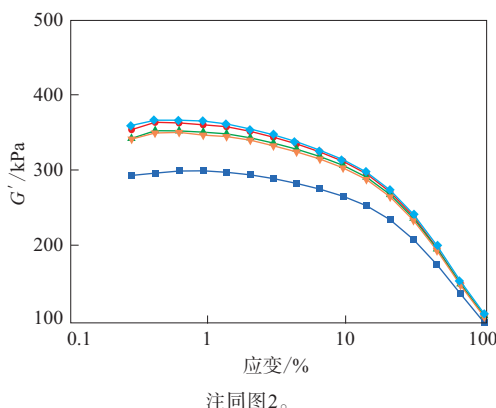


图7 不同CBp胶料中填料-橡胶的相互作用
Fig. 7 Filler-rubber interactions in compounds with different CBp

从图6可以看出:CBp-SCF粒子的相互作用极弱,CBp引入CNT后填料粒子之间的相互作用大幅增强;CBp-m-CNT的CBp与CNT之间的相互作用较强,分散性较差;随着超临界流体处理时间的延长,CBp/CNT/ t_3 粒子之间的相互作用逐渐变弱,这是因为超临界流体处理后,部分缠结的CNT包覆在CBp表面后削弱了CNT之间的相互缠结,减弱了填料-填料的相互作用。

从图7可以看出,第4次应变扫描时胶料的 G' 均较小,填料达到理想的分散状态,而CBp引入CNT有效增强了填料-橡胶的相互作用,当超临界流体处理时间为 t_3 时,填料-橡胶的相互作用最强。

3 结论

(1) 通过超临界流体混合处理,较大尺寸的

CBp可以被较小尺寸的CNT包覆,形成具有纳米复合结构的CBp/CNT杂化粒子。

(2) 与CBp-SCF胶料相比,CBp/CNT杂化粒子胶料的硫化特性良好,硫化胶的硬度、定伸应力和撕裂强度增大,压缩生热变化不大;随着超临界流体处理时间的延长,CBp/CNT杂化粒子胶料的填料-填料的相互作用减弱,硫化胶的拉伸强度可以达到与CBp-SCF硫化胶相当的水平。

参考文献:

- [1] 杜爱华,刘双喜,牛斌.废橡胶热解与热能利用[M].北京:化学工业出版社,2015.
- [2] 杨嘉漠,周四平.废旧橡胶轮胎的催化裂解[J].化工进展,2000,19(1):71-72,78.
YANG J M, ZHOU S P. The catalytic splitting decomposition of waste rubber tyre[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 19(1): 71-72, 78.
- [3] 董根全,崔洪,杨建丽,等.废轮胎热解过程及产物的研究[J].石油化工,1999,28(11):756-760.
DONG G Q, CUI H, YANG J L, et al. A study on pyrolysis of used tire[J]. Petrochemical Technology, 1999, 28(11): 756-760.
- [4] 张守玉,周敏,向银花,等.废轮胎热解特性研究[J].燃料化学学报,2006,34(6):717-720.
ZHANG S Y, ZHOU M, XIANG Y H, et al. Study on the pyrolysis properties of waste tires[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 717-720.
- [5] HUANG K, GAO Q H, TANG L H, et al. A comparison of surface morphology and chemistry of pyrolytic carbon blacks with commercial carbon blacks[J]. Powder Technology, 2005, 160(3): 190-193.
- [6] ZHOU J, WANG J D, REN X H, et al. Surface modification of pyrolytic carbon black from waste tires and its use as pigment for offset printing ink[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(5): 654-659.
- [7] 王永军,陈春花,辛振祥.连续法热解炭黑的性能及其在丁苯橡胶中的应用[J].橡胶工业,2017,64(11):660-664.
WANG Y J, CHEN C H, XIN Z X. Performance of pyrolytic carbon black prepared by continuous method and its application in SBR[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(11): 660-664.
- [8] ZHOU J, YANG Y R, REN X H, et al. Investigation of reinforcement of the modified carbon black from wasted tires by nuclear magnetic resonance[J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2006, 7(8): 1440-1446.
- [9] CATALDO F. Preparation of pyrolytic carbon black from scrap tire rubber crumb and evaluation in new rubber compounds[J].

- Maromolecular Materials and Engineering, 2005, 290 (5) : 463-467.
- [10] OKAMOTO D, HIRATA Y. Development of supercritical fluid extraction coupled to comprehensive two-dimensional supercritical fluid chromatography (SFE-SFC×SFC) [J]. Analytical Sciences, 2006, 22 (11) : 1437-1440.
- [11] 周高宁, 邹丽丽, 李柏林. 超临界二氧化碳流体及其主要应用[J]. 安徽化工, 2006, 32 (2) : 16-18.
- ZHOU G N, ZOU L L, LI B L. Supercritical fluid technique of carbon dioxide[J]. Anhui Chemical Industry, 2006, 32 (2) : 16-18.
- [12] 俞琛捷, 马宏佳, 周志华. 超临界流体技术的应用研究进展[J]. 化学世界, 2007, 48 (2) : 118-120, 124.
- YU C J, MA H J, ZHOU Z H. Research advances of supercritical fluid technology application[J]. Chemical World, 2007, 48 (2) : 118-120, 124.
- [13] 程源源, 李涛, 张晓明, 等. 超临界流体技术在工业领域的应用研究进展[J]. 河南化工, 2018, 35 (5) : 6-11.
- CHENG Y Y, LI T, ZHANG X M, et al. Application research progress of supercritical fluid technology in industrial field[J]. Henan Chemical Industry, 2018, 35 (5) : 6-11.
- [14] 韩越, 成鹏, 王傲松, 等. 碳纳米管对环氧树脂/氢氧化铝复合材料阻燃性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50 (5) : 88-92.
- HAN Y, CHENG P, WANG A S, et al. Effect of carbontubes on flame retardancy of epoxy resin/aluminum hydroxide composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50 (5) : 88-92.
- [15] DROZDOV A D, DORFMANN A. The Payne effect for particle-reinforced elastomers[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 42 (3) : 591-604.
- [16] 刘春利, 罗筑, 钟金成, 等. 橡胶-填料相互作用对丁苯橡胶/白炭黑复合材料动态力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34 (12) : 64-70, 77.
- LIU C L, LUO Z, ZHONG J C, et al. Effect of rubber-filler interactions on dynamic mechanical property of styrene-butadiene rubber/silica composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34 (12) : 64-70, 77.
- [17] 戚桂村, 韩朋, 王湘, 等. 基于碳纳米管包覆超细全硫化丁腈粉末橡胶制备抗静电聚氯乙烯复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2021, 49 (12) : 13-16.
- QI G C, HAN P, WANG X, et al. Study on the perparation of antistatic PVC composites based on nitrile butadiene ultrafine full-vulcanized powered rubber coated with carbon nanotubes[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49 (12) : 13-16.
- [18] 曲亮靓, 解希铭, 于国柱, 等. 橡胶-填料相互作用对丁苯橡胶/白炭黑复合材料性能的影响[J]. 中国科学(化学), 2014, 44 (11) : 1723-1732.
- QU L L, XIE X M, YU G Z, et al. Effect of rubber-filler interactions on the properties of silica filled styrene-butadiene rubber[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2014, 44 (11) : 1723-1732.
- [19] 方亮, 李秋影, 许海燕, 等. 炭黑表面活性对填料网络和填料与橡胶之间相互作用的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2008, 34 (5) : 684-687.
- FANG L, LI QIU Y, XU H Y, et al. Effect of surface activity of carbon black on the strength of filler network and filler-rubber interaction[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2008, 34 (5) : 684-687.

收稿日期: 2022-07-16

Preparation of Waste Tire Pyrolytic Carbon Black/Carbon Nanotube Hybrid Particles by Supercritical Fluid Technology and Their Properties

YIN Hao, ZHAO Haotian, LIN Zhengwei, CHEN Yanlu, SHI Xinyan, DUAN Yongxin

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

Abstract: In this work, carbon nanotube (CNT) were dispersed in supercritical carbon dioxide fluid and then coated on the surface of waste tire pyrolysis carbon black (CBp) to prepare CBp/CNT hybrid particles, and the reinforcing effect of the hybrid particles on natural rubber (NR) was studied and compared with CBp (supercritical fluid dispersion treatment). The results showed that compared with CBp compound, CBp/CNT hybrid particle compound had good vulcanization characteristics, the hardness, tensile stress and tear strength of the vulcanizate increased, and the compression temperature rise did not change much. With the prolongation of the supercritical fluid treatment time, the filler-filler interaction of CBp/CNT hybrid particle compound was weakened, and the tensile strength of the vulcanizate could reach a level comparable to that of the CBp vulcanizate.

Key words: waste tires pyrolysis carbon black; carbon nanotube; hybrid particle; supercritical fluid; NR; reinforcing effect