

改性无机填料成分剖析研究

苍飞飞¹, 董彩玉¹, 李淑娟¹, 岳敏¹, 吕佳萍¹, 李竞²

(1. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143; 2. 徐州汉邦轮胎有限公司, 江苏 徐州 221000)

摘要: 介绍改性无机填料成分的剖析方法。以未知样品X为例, 采用裂解-气相色谱质谱联用仪、红外光谱仪、原子吸收光谱仪、冷场发射扫描电子显微镜及一些常规的化学方法进行测试, 确定样品为改性碳酸钙: 外层包覆10%左右的脂肪酸盐类物质, 中间主体为90%左右的碳酸钙。

关键词: 改性无机填料; 改性碳酸钙; 裂解-气相色谱质谱联用仪; 红外光谱仪; 扫描电子显微镜

随着橡胶工业的快速发展, 对橡胶制品的使用性能、安全环保性能等提出了更高要求, 新型材料的开发和应用越来越多。分析材料成分需要借助一定的检测手段和方法。通过综合性的分离和化学检测可以对未知化合物进行定性鉴定与定量分析, 为科研及生产中调整配方、研发新产品、改进生产工艺提供科学依据。

橡胶制品生产中经常要加入一些无机填料, 如碳酸钙、云母、硅灰石、滑石粉、高岭土等。这些无机填料具有独特的物理化学性质, 能改善聚合物的力学性能等, 在聚合物中的应用发展很快。无机填料在聚合物复合材料中的作用概括起来就是增量、补强和赋予新功能。但是无机填料与有机高聚物的相容性差, 直接添加会造成分散不均, 而且粒径过大还会成为复合材料中的应力集中点。这些弊端不但限制了填料在聚合物中的用量, 而且还会影响橡胶制品的性能。通过对无机填料进行表面改性, 改变无机填料原有的表面性质, 改善无机填料与聚合物的亲和性、相容性、分散性及复合材料加工流动性, 还可以提高填料-聚合物相界面之间的结合力, 使复合材料的综合性能得到显著提高, 从而使非功能的无机填料转变成功能填料^[1]。本工作以目前某轮胎厂采用的一种改性填料为例, 对其进行全面剖析, 为进一步开展有意义的工作奠定基础。

1 实验

1.1 原材料

样品X, 白色粉末, 橡胶用改性填料。

试剂: 丙酮、环己烷、三氯甲烷、溴化钾, 分析纯; 盐酸溶液(盐酸/水体积比1:1); 标准钙溶液($1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)等。

1.2 剖析方案

根据样品特点设计合理的剖析方案, 方案如图1所示。

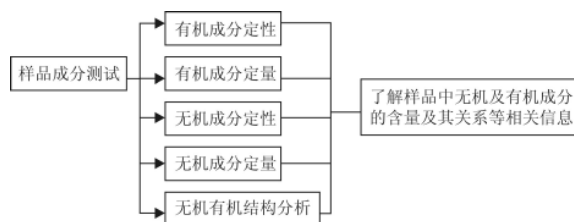


图1 改性无机填料的剖析方案

1.3 仪器

Agilent 7820A气相色谱仪(配有火焰离子化检测器)、Agilent 7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪(配有自动进样器), 美国安捷伦科技有限公司产品; JHP-22居里点裂解器, 日本分析株式会社产品; PY-2020iD双击式热裂解仪, 日本Frontier公司产品; Nicolet Magna-550傅立叶红外光谱仪, 光谱分辨率是 4 cm^{-1} , 扫描波数为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 扫描32次, 美国尼高立仪器公司产品; AvantaPM原

子吸收光谱仪, 澳大利亚GBC科学仪器公司产品; S4800冷场发射扫描电子显微镜(SEM)/EDX(化学元素定性、定量和分布影响分析), 能够进行B(硼)-U(铀)范围内的元素分析, STEM(扫描投射探头)附件可提供投射电子显微镜形貌, 分辨率为15 kV/1.0 nm和5 kV/1.5 nm, 最大放大倍数80万, 日本日立公司产品; MTL-AL104电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产品; SX₂-5-12箱式电阻炉(室温至1300℃), 天津市中环实验电炉有限公司产品; SK-2-10管式炉(室温至1000℃), 北京电炉厂产品。

1.4 样品处理及剖析

样品剖析是一项非常复杂的工作, 根据剖析方案进行如下操作。

1.4.1 简单定性分析

(1) 将样品X放入蒸馏水中, 样品不溶解, 漂浮在蒸馏水表面。

(2) 选择3种常用的不同极性溶剂丙酮、环己烷、三氯甲烷, 取3等份样品X分别放入等体积不同溶剂中, 观察现象。丙酮及环己烷溶液中的样品漂浮在溶液上层, 而三氯甲烷溶液中的样品不溶物沉淀在溶液下层。用定性滤纸过滤3种溶液, 在不溶物中分别加入盐酸溶液, 从丙酮、环己烷溶液中过滤的不溶固体物质没有发生变化; 从三氯甲烷溶液中过滤的固体物质立即产生大量气泡, 无味, 数分钟后, 固体物质消失, 变为澄清溶液。

(3) 裂解气相色谱仪对有机物响应, 对无机物不响应的特点可以作为判断样品是否含有机物的依据。取少量样品放入裂解片中, 在500℃裂解温度下裂解, 谱图出现未知峰。

1.4.2 样品中无机元素定性及定量测定

(1) 将样品X放入箱式电阻炉中, 550℃加热至恒质量, 然后加入盐酸溶液溶解, 定容到100 mL容量瓶中, 待测。采用原子吸收光谱仪进行元素定量检测。

(2) 取少量样品X放入管式炉中, 在氮气气氛下550℃灼烧数分钟, 然后将样品与溴化钾研磨, 制样, 放入红外光谱仪中测试。

(3) 取少量样品X放入箱式电阻炉中, 在空

气气氛下850℃灼烧数分钟, 然后将样品与溴化钾研磨, 制样, 放入红外光谱仪中测试。

1.4.3 样品中有机物定性测定

(1) 取少量样品X, 设置300℃裂解温度, 裂解后产物进入气相色谱-质谱联用仪中。

(2) 取少量样品X, 设置500℃裂解温度, 裂解后产物进入气相色谱-质谱联用仪中。

1.4.4 其它元素分析

取少量样品X, 采用SEM/EDX对其中的元素进行定性检测。

2 结果与讨论

2.1 样品组成的初步确定

将样品X放入蒸馏水中, 样品漂浮在水层上, 表明样品外层有疏水性基团, 怀疑样品中含有有机物成分。分别用3种极性不同的常用试剂丙酮、环己烷、三氯甲烷尝试溶解样品。加入三氯甲烷后出现了不同的现象, 样品不溶物沉淀在底层, 过滤后在不溶固体中加入盐酸溶液, 发现有气泡产生, 无味, 数分钟后固体物质全部溶解, 说明三氯甲烷溶解了样品外层的有机层, 使内部的无机填料与盐酸溶液发生了反应, 大量的气泡产生说明可能有碳酸根离子存在。

样品X直接放入500℃裂解片中, 在裂解气相色谱仪中得到裂解谱, 见图2。图中出现了连续的谱峰, 但由于不是常见有机物的谱峰, 难以识别, 需要借助其他手段来进行鉴定。

2.2 样品中无机元素成分及含量的确定

将样品X放入箱式电阻炉中, 在空气气氛下

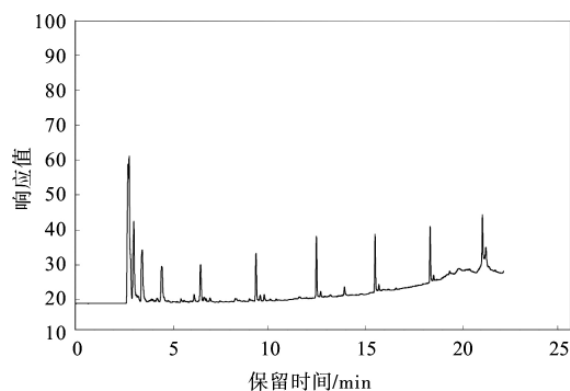


图2 样品的500℃裂解气相谱

550 ℃灼烧, 样品中的有机物与空气中的氧气反应生成二氧化碳及其他小分子化合物, 残留的物质应为样品中的无机物, 用盐酸溶液定容到100 mL的容量瓶中, 待测。优化原子吸收光谱仪的工作条件, 测定其中的钙含量和镁含量等。钙测试值为36.03%, 镁测试值为0.03%。

为了考察无机填料成分为碳酸钙的推断正确性, 采用其他方式来验证。少量样品在氮气保护下550 ℃裂解数分钟, 然后将样品与溴化钾研磨, 制样, 放入红外光谱仪中测试, 结果如图3所示。其中, 3448.2 cm^{-1} 处的宽峰为样品压片过程中带入的水羟基的吸收峰, 1456.8 cm^{-1} 处的吸收峰为C—O反对称伸缩振动峰, 874.9 cm^{-1} 处的吸收峰为 CO_3^{2-} 面外变形振动峰, 713 cm^{-1} 的吸收峰为O—C—O的面内变形振动峰^[2]。图3证明样品X在550 ℃氮气气氛下灼烧后的主体成分为碳酸钙。

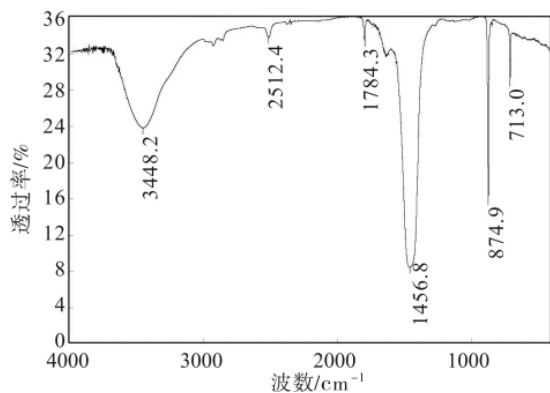


图3 样品经过550 ℃灼烧后的红外光谱

再取少量样品在空气气氛下放入850 ℃高温炉中灼烧数分钟, 然后将样品冷却, 与溴化钾研磨, 制样, 放入红外光谱仪中测试, 结果如图4所示。根据谱图库检索得出, 样品主体成分为氧化钙。

综合原子吸收分光光谱和红外光谱结果, 定性样品X中无机填料主体为碳酸钙, 其碳酸钙含量为90.08%。

2.3 样品中有机物成分的确定

通过样品在三氯甲烷中的溶解试验, 证明样品中含有可溶于三氯甲烷的有机物存在。为了定性有机物的成分, 采用气相色谱-质谱联用仪进一步试验。用丙酮抽提样品, 然后取少量抽提液, 用自动

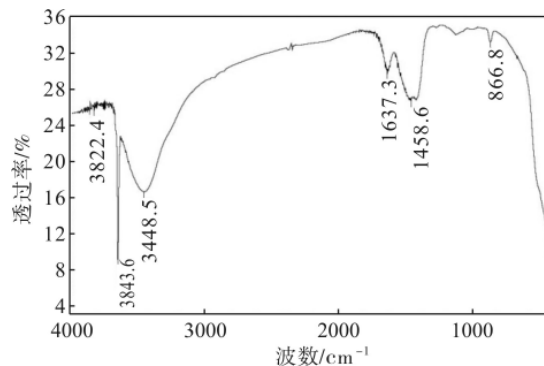


图4 样品经过850 ℃灼烧后的红外光谱

进样器进样, 得到的气相色谱-质谱如图5所示。图中基本未出现未知谱峰, 证明丙酮未把样品中的有机物萃取出来。

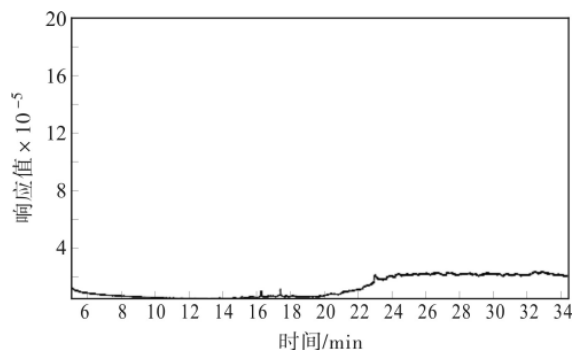


图5 样品的丙酮抽提液气相色谱-质谱

因此, 再采用裂解气相色谱-质谱联用技术对样品X中的有机物进行定性研究。裂解气相色谱-质谱联用仪是可以对不溶不熔的硫化胶进行化学组分鉴定及对热裂解行为进行研究的设备, 还可以对硫化胶样品中有机配合剂组分进行定性研究。图6为样品的300 ℃裂解气相色谱-质谱, 图7为样品的500 ℃裂解气相色谱-质谱。虽然2次测试的裂解温度不同, 但裂解产物相似, 都以长链烯烃为主, 也有酮、醛、醇、长链烷烃, 根据刘尔嘉^[3]的文献, 推测该样品中的有机物可能为脂肪酸(酯/盐)类物质。

2.4 样品中其它元素的确定

SEM/EDX能够进行B-U范围内的元素分析, STEM附件提供投射电子显微镜形貌, 利用超声-电沉积的方法可以在粉末表面镀层, 通过环状探测器中心的小孔, 由中心探测器接收, 再用能量分析器

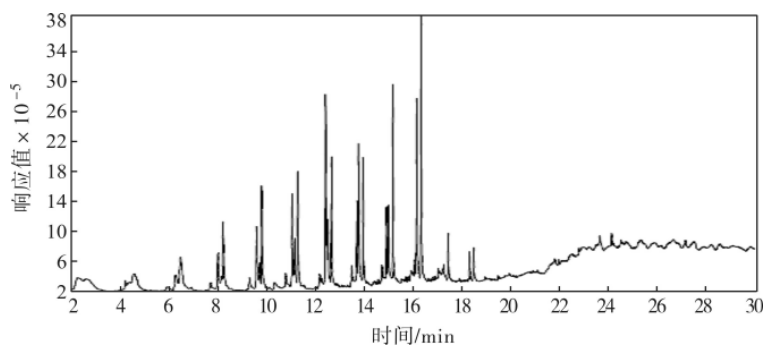


图6 样品的300 °C裂解气相色谱-质谱

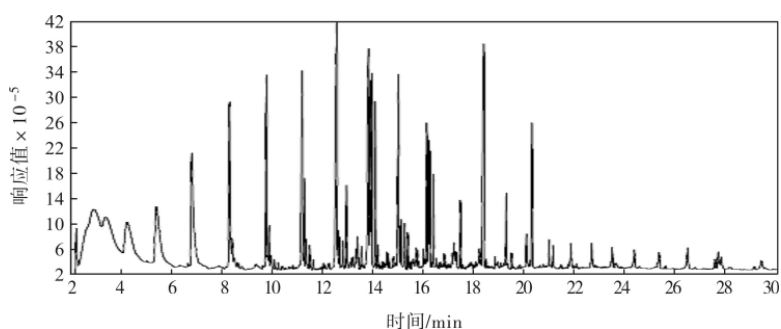


图7 样品的500 °C裂解气相色谱-质谱

测出其损失的特征能量，便可进行成分分析。图8为样品灰分的SEM照片和能谱。对图8进行能谱分析可知，钙元素大量存在，镁元素少量存在。

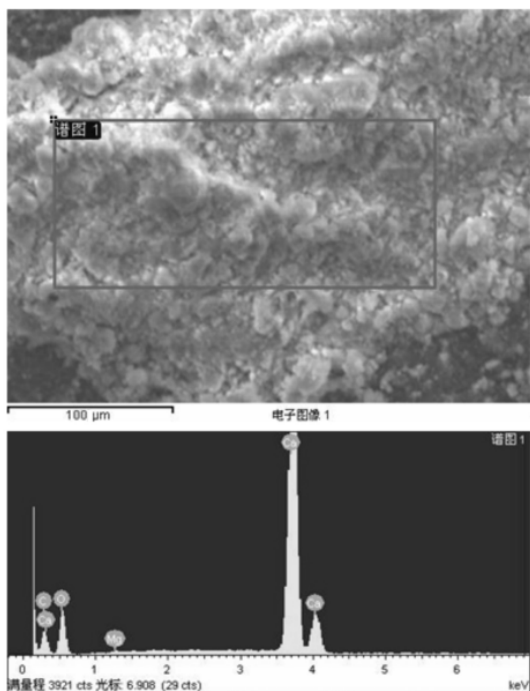


图8 样品灰分的SEM照片和能谱

2.5 样品成分剖析结果

综上所述，采用各种方法对未知白色粉末样品X进行了分析，结果见表1。结果表明：该样品为改性碳酸钙，外层包覆了10%左右的脂肪酸盐类物质，中间主体为90%左右的白色碳酸钙。

表1 剖析结果

序号	测试项目	测试结果
1	有机成分定性	脂肪酸（酯/盐）
2	有机成分定量	含量9.92%
3	无机成分定性	碳酸钙
4	无机成分定量	含量90.08%
5	无机有机结构分析	有机物包覆在无机物外层

碳酸钙作为填料广泛应用于橡胶等中，既可提高橡胶材料的刚性、硬度、耐磨性能和制品的尺寸稳定性等，又能降低制品的成本，但由于碳酸钙表面存在较强的亲水性羟基，呈亲水疏油性，与橡胶的极性差异较大，相容性不好，本身易团聚，难以在橡胶中分散均匀。改性碳酸钙是对粉体进行表面改性，使其成为一种功能性补强、增韧改性填充材料，以拓展碳酸钙的应用领域。碳酸钙改性的原理

主要是通过物理吸附或化学反应使改性剂在碳酸钙表面形成包膜,以降低碳酸钙颗粒间的内聚力,增强橡胶与无机填料间的结合力^[2-7]。

3 结论

(1) 经过剖析得知样品X为改性碳酸钙,外层包覆了10%左右的脂肪酸盐类物质,中间主体为90%左右的白色碳酸钙。

(2) 本次剖析成功设计了合理的剖析方案,采用了目前比较先进的大型分析仪器如裂解气相色谱-质谱联用仪、红外光谱仪、SEM/EDX等,全面分析未知样品X的构成。对未知材料的剖析是一项比较成熟的技术,充分合理的运用这项技术有助于为科研和生产服务。

参考文献:

- [1] 邹蔚.无机填料的改性[J].江西化工, 2001, (4):17-18.
- [2] 董炎明.高分子分析手册[M].北京:中国石化出版社, 2004.
- [3] 刘尔嘉, 陈文蕾.用裂解色谱法检定羧酸酯的结构[J].色谱, 1997, 15(1):36-38.
- [4] 李茂春, 刘程.碳酸钙表面改性研究进展[J].聚氯乙烯, 2010, 38(8):5-8.
- [5] 张立德.超细粉体制备与应用技术[M].北京:中国石化出版社, 2001:180-236.
- [6] 岳林海, 蔡菊香, 景南屏.新型无机补强填料——超细碳酸钙[J].浙江化工, 1994, 25(2):7-9.
- [7] 潘鹤林.碳酸钙粉末表面处理的研究进展[J].化工进展, 1996, (2):41-42.

Composition Analysis of Modified Inorganic Filler

Cang Feifei¹, Dong Caiyu¹, Li Shujuan¹, Yue Min¹, Lv Jiaping¹, Li Jing²

(1. Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China;

2. Xuzhou Hanbang Tire Co., Ltd., Xuzhou 221000, China)

Abstract: The composition analysis method for modified inorganic filler was introduced. Take an unknown sample X for example, the analysis was carried out by using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, infrared spectroscopy, atomic absorption spectrometer, cold field emission scanning electron microscopy and some conventional chemical test methods. The composition of sample X was determined as calcium carbonate modified with about 10% fatty acid salts.

Keywords: modified inorganic filler; modified calcium carbonate; pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry; infrared spectrometer; scanning electron microscope

欢迎参加“圣奥杯”第九届全国橡胶助剂生产及应用技术
研讨会(2013年5月9-12日 南京)