

研究与应用

脂肪酸改性炭黑性能的分析

Abhijit Adhikary et. al

摘要:介绍利用市售试剂过氧化二异丙苯和 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基对苯二胺和长链脂肪酸混合物对炭黑表面进行改性,并通过不同分析手段对改性炭黑的特征和性能进行了研究和表征,分析了影响改性炭黑性能的因素。

关键词:炭黑;脂肪酸;改性;过氧化物;表面附着

对炭黑进行改性以提高其补强作用一直是研究人员关注的课题。迄今为止的改性方法无外乎以下几种:低聚物和聚合物接枝到炭黑表面;炭黑表面氧化;促进剂和偶联剂与炭黑反应,不同反应性化合物与炭黑反应。研究发现,将低聚物和聚合物接枝到炭黑表面,补强效果并没有明显改善。而在弹性体中使用大量偶联剂和促进剂,某些性能的改善往往是以牺牲其它性能为代价的。不仅如此,这些改性剂的毒性也使该方法的应用推广大受限制。

本研究中设计出一种便于在实验室操作的简单方法,用市售试剂和加工副产物对炭黑表面进行改性。这一新型改性技术的效率高、成本低。本工作对试验制备的改性炭黑的性能进行了表征。

1 实验

1.1 原材料

炭黑 N330,印度 Hi-Tech Carbon 公司产品;过氧化二异丙苯(DCP),E. Merek 公司产品;加工副产物 PP(长链脂肪酸的混合物,一种正申请专利的专用品)和 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基对苯二胺(6PPD),拜耳印度公司产品。

1.2 改性方法

按 ASTM D3182-2007 规定干燥炭黑。在有必需 DCP 或 6PPD 的情况下,在丙酮中把 100 g

炭黑与 10 g PP 物理混合,混合物的配方见表 1。混合在室温下进行。混合物风干 12 h 后在适当的温度下加热 75 min。然后,用丙酮将处理过的炭黑抽提 72 h,并于 50 °C 下真空干燥 8~12 h,直到其质量不再变化为止。随后对经过抽提的炭黑进行多种试验,对其表面的改性程度作出定量和定性的评估。

表 1 改性炭黑配方 g

组 分	对照炭黑	改性炭黑			
		CB411	CB414	CB415	CB416
炭黑 N330	100	100	100	100	100
PP	—	10	10	10	10
DCP	—	0.8	0.8	—	—
6PPD	—	—	0.8	—	0.8

2 结果与讨论

2.1 表面附着物含量计算

2.1.1 热重分析(ASTM E1131)

采用美国 Perkin Elmer 公司产 TGA-7 型热重分析仪,在氮气(纯度 99.99%)氛围下,将炭黑从 80 °C 加热到 600 °C,记录炭黑质量损失。根据改性炭黑和对照炭黑在丙酮抽提前后的质量减小量,计算出附着物的含量。表 2 示出改性炭黑的 PP 附着物含量,取相同条件下 2 次重复实验数据的平均值。

对于 CB415 和 CB416,通过在特定温度下加

表 2 改性炭黑表面 PP 附着含量 %

炭黑	炭黑上结合的 PP	炭黑	炭黑上结合的 PP
对照炭黑	0	CB415	15
CB411	24	CB416	15
CB414	19		

热,附着于炭黑上的 PP 含量可达到 15%。少量胺(来自于 6PPD)的存在对 CB416 表面 PP 附着量没有影响。不过,在有 DCP 存在的情况下加热时,结合的 PP 含量增大到了 24%,这说明过氧化物在脂肪酸与炭黑之间形成某种共价键,对改性有积极影响。6PPD 的存在明显地钝化了 DCP 的活性,这反映在 CB414 结合的 PP 含量比 CB411 大为下降,但是仍然比单纯加热反应时要高。

表 2 数据表明,炭黑/PP 混合物加热,无论有无过氧化物参与,均可使 PP 附着于炭黑表面。

2.1.2 电子能谱技术分析

用 VG 公司制造的 Escalab MK200X 系统进行 X 射线光电子能谱(XPS)或化学分析电子能谱(ESCA)分析。把炭黑试样压制在铝箔上以备分析之用。分析过程中使分析室保持真空(1.2×10^{-9} mbar)状态,测量在 0~600 eV 范围内的光谱。图 1 为 CB414 的典型 ESCA 测量光谱。因为试样在铝箔上,所以钢的特征峰与碳、氧和氮特征峰一并出现在光谱图上。图 2 为对照炭黑和改性炭黑的 C1s 光谱。CB411 和 CB414 的 C1s 谱峰移至比对照炭黑更高。这样的正迁移是由于有极性羧基附着造成的。CB414 的峰偏移比 CB411 更大,这可能是因为有 6PPD 带入的胺基存在。CB415 和 CB416 的 C1s 峰偏移,比 CB411 和 CB414 小。部分原因是脂肪酸基团附着于炭黑表面上造成的。图 3 为对照炭黑和改性炭黑的 O1s 光谱。可以看出,CB411 和 CB414 的 O1s 峰比对照炭黑更宽阔,说明存在羰基、羟基、羧基、酯类基团。对照炭黑、CB411、CB414、CB415、CB416 的氧/碳原子数比列于表 3。

电子能谱研究证实了 CB411 表面有羧基附着,CB414 表面有羧基和胺基附着。表 3 中所示的原子数比进一步验证了热重分析中表面 PP 附着量的结果。

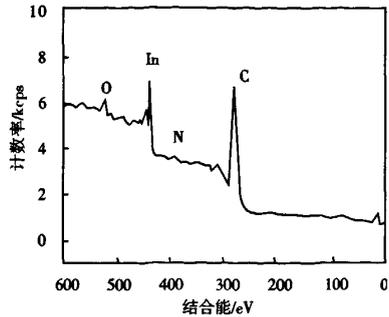


图 1 CB414 炭黑的 ESCA 光谱图

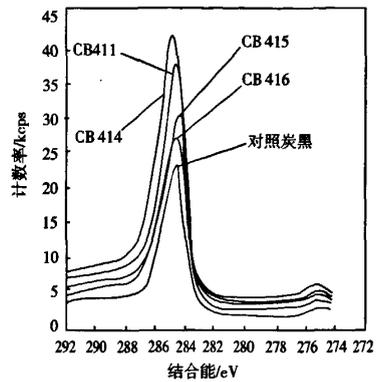


图 2 对照炭黑和改性炭黑的 C1s 光谱

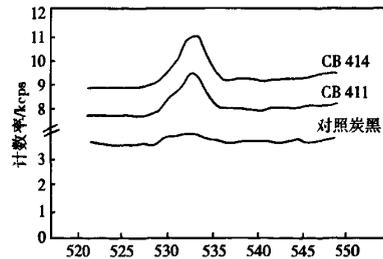


图 3 对照炭黑和改性炭黑的 O1s 光谱

表 3 电子能谱测得的原子数比 %

炭黑	氧/碳原子数比	炭黑	氧/碳原子数比
对照炭黑	2.04	CB415	6.91
CB411	7.52	CB416	6.56
CB414	6.38		

2.1.3 能量分散 X 射线光谱分析

用德国 Bruker 公司生产的 Quantax 200 型检测仪进行能量分散 X 射线光谱(EDX)的元素映像分析,该设备配带有 X 闪光 LN2 独立 EDX

探测器。在实验中观察到,改性炭黑的氧浓度由大到小的顺序为:CB411, CB414, CB415 和 CB416,对照炭黑。这与表 2 列出的热重分析结果是一致的。氧元素 X 射线映像中的氧化基团的局部浓度缺失,证实了炭黑表面改性过程中获得的表面附着均匀性。

2.2 吸附研究

2.2.1 BET 氮吸附分析

由 BET 氮吸附等温线法确定的氮吸附比表面积(NSA)列于表 4,取 2 次重复实验的平均值。对

照试样的 BET 吸附比表面积为 $70.32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, CB411 为 $67.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,其它的改性炭黑 CB414, CB415 和 CB416 的 BET 吸附比表面积则不相上下。这说明 CB411 表面由于过氧化物的作用发生了轻微氧化,致使其表面积减小。不过, CB414 中存在的胺基似乎与过氧化物发生了反应,降低了过氧化物对表面氧化的作用,导致 CB414 的 BET 吸附比表面积与对照炭黑相近。与对照试样相比, CB415 和 CB416 的 BET 吸附比表面积变化也不大。

表 4 表面改性炭黑的吸附特性

项 目	对照炭黑	改性炭黑			
		CB416	CB411	CB414	CB415
多点 BET 吸附比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	70.32	67.81	70.97	70.44	69.93
吸碘值/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	80.1	51.1	53.4	53.3	54.1
BET 吸附比表面积-吸碘值	-9.78	16.71	17.57	17.14	15.83

2.2.2 碘吸附

通过碘吸附测得的表面积列于表 4。发现杂质、表面氧化后形成的含氧基团和化学基团与溶液中的碘化钾反应,直接导致了游离碘的析出,从而使表面积减小。在研究中观察到,与对照炭黑相比,改性炭黑吸碘值明显降低,这与表面附着物有关。CB414 和 CB416 的吸碘值分别比 CB411 和 CB415 稍高,这或许是由于在有胺基的情况下表面含氧基团钝化。

BET 吸附比表面积和吸碘值之差被当作评定孔隙率的指标。但是,把表 4 的孔隙率评价数据(吸碘值与 BET 吸附比表面积之差)与表 5 所列的微孔面积相比较,却并不能确定它们之间具有相关性。

2.2.3 表面积和孔隙容积分析

表面积是预测橡胶补强特性的一项重要性能指标。粒径小的炭黑有更大的外表面积,有助于

与橡胶相互作用。炭黑的内表面难以接近橡胶分子,因而在橡胶补强中起不到任何作用。长期以来,人们公认炭黑粒子可能有着具备孔隙性的表面。炭黑的内表面主要由直径小于 20 \AA 的孔隙表面构成,这样的孔隙通常称之为“微孔”。研究发现,炭黑中最易出现裂缝状的孔隙,这是由于层状平面(每层厚约 3.5 \AA)造成的。尺寸小于 20 \AA 的孔隙均无法接近相对分子量为 30 万的 SBR,炭黑孔隙内的表面通常不参与对弹性体的补强。表 5 列出炭黑表面积和孔隙容积分析结果。

表 5 中数据显示,在有过氧化物的情况下对炭黑进行表面改性有效地覆盖了一些微孔,这进一步证实了脂肪酸链对炭黑的表面附着。CB411 和 CB414 的微孔面积比对照炭黑大大减小,表明了在有过氧化物的情况下 PP 对孔隙的实质性覆盖。6PPD 的存在对孔隙面积覆盖也有积极的作用。

表 5 炭黑表面积和孔隙容积分析结构

项 目	对照炭黑	改性炭黑			
		CB411	CB414	CB415	CB416
多点 BET 吸附比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	70.32	67.81	70.97	70.44	69.93
STSA/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	62.96	64.23	68.71	64.24	64.05
微孔面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	7.36	3.57	2.26	6.20	5.88

2.3 改性炭黑的性能

对照炭黑和改性炭黑的某些性能列于表6,均为相同条件下取的实验平均值。

炭黑着色强度随着粒径的减小而提高。通过透射电子显微镜(TEM)测量发现,炭黑着色强度

与聚集体尺寸呈现非常强的负相关关系。还有研究证明了炭黑着色强度与聚集体宽度之间的负相关关系。这就表明,炭黑着色强度随着聚集体的分裂而提高,随着微观聚集体的形成而降低。另外,炭黑着色强度也随着粒径分布的扩大而降低。

表6 改性炭黑的特性

项 目	对照炭黑	改性炭黑			
		CB411	CB414	CB415	CB416
着色强度/%,(ITRB)	103.8	81.5	76.5	78.5	78.5
DBP 吸收值/[$\text{cm}^3 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	101.5	93.2	91.4	90.6	90.1
pH 值	6.48	4.65	4.82	4.67	4.80

表6表明改性炭黑的着色强度比对照炭黑降低了不少。其表面附着的羧基强烈的极性相互作用导致了微观团聚现象的形成,因此改性炭黑的着色强度比对照炭黑低。

DBP 吸收试验是用来测定炭黑聚集体吸收率的最常用的方法之一。改性炭黑的 DBP 吸收值略微降低表明:(1)附着于炭黑表面的脂肪酸基团导致 DBP 吸入量减小;(2)脂肪酸与炭黑物理混合过程中聚集体结构可能发生解体。不过,本工作尚未对改性炭黑 DBP 吸收值减小的原因作进一步的研究。

改性炭黑的 pH 值低于对照炭黑,这归因于炭黑改性后其表面的 PP 含量提高,其胺基与炭黑表面的酸性基团发生相互作用,使炭黑 pH 值升高。

2.4 借助扫描电子显微镜进行形貌学分析

2.4.1 二次电子散射模式分析

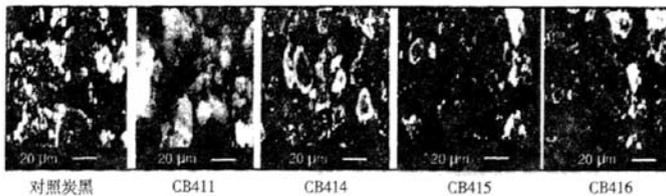
利用荷兰飞利浦公司生产的 XL-3 ESEM 扫描电子显微镜分析改性炭黑的表面形貌,二次电子(SE)模式采用 E-T(Evahert Thornley)探测

器,反向散射电子模式(BSE)采用半导体探测器。图4为放大1000倍时二次电子散射模式下对照炭黑和改性炭黑的 SEM 照片。

分析照片得出:(1)改性炭黑的表面形貌和对照炭黑的表面形貌不同。与对照炭黑相比较,可观察到改性炭黑有更多的团聚结构。当过氧化物存在时进行热处理,所生成的极性羧基基团与其它含氧基团的相互作用增强,或许是出现这种团聚的原因。(2)定性地看,炭黑的团聚程度由大到小的顺序为:CB411, CB414, CB415 和 CB416,对照炭黑,这与表2中 TGA 分析结果吻合。

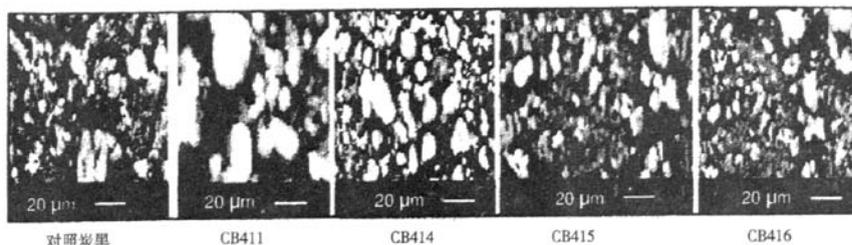
2.4.2 反向电子散射技术(BSE)分析

元素所产生的反向散射电子数随着原子序数的增加而增加。正因为如此,由2种或更多种原子序数不等的元素构成的试样将会产生对比度有差异的图像,尽管元素形貌是一致的。原子序数高的元素将会产生更多的反向散射电子,因而看上去比原子序数低的元素更亮些。图5为对照炭黑和改性炭黑放大1000倍的反向散射电子显微镜照片。



SE 模式,放大倍数 1000 倍。

图4 对照炭黑和改性炭黑的 SEM 照片之一



BSE 模式,放大倍数 1000 倍。

图 5 对照炭黑和改性炭黑的 SEM 照片之二

从图 5 可以看出,热处理过程中生成的羧基和其它含氧基团的氧原子浓度由大到小的顺序为:CB411, CB414, CB415 和 CB416, 对照炭黑。这就进一步证实了热重分析研究和电子能谱的发现(参见表 2 和表 3)。

3 结语

通过热重分析测定了炭黑表面改性的程度。电子能谱分析证实了改性炭黑表面有羧基存在。原子数比进一步验证了热重分析的发现。借助 X 射线光谱分析获得的氧元素 X 射线映像证实了改性炭黑表面 PP 附着的均匀性。改性炭黑表面

附着的极性基团导致了比对照炭黑更多的附聚,并得到了扫描电子显微分析结果的佐证。反向散射电子技术研究进一步证实了 PP 在改性炭黑表面的附着。过氧化物的存在加大了 PP 在炭黑表面附着量,而少量胺如 6PPD 的存在则对加大 PP 附着量没有帮助。

改性炭黑由于有表面附着物,因此酸性更强,表现出更低的性能,例如着色强度低、DBP 吸收值和吸碘值小等。改性炭黑的微孔表面积比对照炭黑低,这说明一些微孔在改性过程中被 PP 所覆盖。

(朱永康翻译自 Rubber World, 239(5), 2009(2):20~24)

贵轮拟实施年产 110 万条高性能全钢子午线轮胎技术改造项目

日前,贵州轮胎股份有限公司举行了年产 110 万条高性能全钢子午线轮胎技术改造项目论证会,来自全国化工、橡胶等行业的专家参加了论证会。专家认为,该项目从环保角度而言是可行的,符合国家及地方的有关产业政策,具有较好的经济效益和社会效益。

年产 110 万条高性能全钢子午线轮胎技术改造项目是贵轮加快产品结构调整、促进产品升级换代的重要举措。该项目预计总投资 6.7 亿元,其中建设投资 4.8 亿元,流动资金 1.9 亿元;技改

后的新产品为无内胎、宽轮辋、低断面、高速度级别的高性能全钢子午线轮胎。项目建成投产后,预计每年可生产全钢子午线轮胎 110 万条,使公司全钢子午线轮胎年生产能力达到 400 万条,轮胎子午化率达到 75% 以上,每年可新增收入 18 亿元。

该项目采用先进工艺技术,能耗低,产污量小,对所排放的污染物采取了污染控制措施,排放物达标,不会影响项目所在地的环境质量。

参加论证会的中国橡胶工业协会名誉会长鞠洪振对该项目给予高度评价。他说,该项目利用原有厂房、原有生产线进行改造,与新建生产线相比,可减少投资 40% 以上,工期可缩短半年,很大程度地提高了新旧产品交替的速度。

国务院国资委规划发展副巡视员刘玉岐、贵阳市副市长翟彦以及相关负责人出席了论证会。

钟明贵