

炭黑活性研究方法进展

陈建^{1,2}, 罗少伶^{1,2}, 聂松^{1,2}, 代祖洋^{1,2}, 朱林英^{1,2}, 胥会^{1,2}

(1. 四川理工学院材料化学与工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:综述了国内外炭黑活性研究现状。近百年来,炭黑被大规模使用,但有关其活性的本质却是悬而未决。炭黑使用着重炭黑表面,理论上,用于研究固体表面的仪器、方法均可以用于炭黑研究。表面研究又分为宏观与微观两个层面。宏观方法主要是吸附化学等从统计方法研究炭黑活性;微观方法试图直接研究炭黑表面活性点。宏观化学研究有:反气相色谱(IGC),漫反射红外光谱,紫外可见光光度法电位测定法和小角 X 光散射法(SAXS);近代微观直接研究方法有扫描隧道显微镜(STM),扫描探针显微镜(SPM),其中最新研究是用原子力显微镜(AFM)在炭黑表面多个确定的位置进行定性定量分析,研究其纳米尺度吸附、脱附性质。文章系统介绍了近年来在炭黑活性上的研究成果,以及炭黑活性点未来研究方向。

关键词:炭黑;活性;反气相色谱;原子力显微镜

中图分类号:TQ127.1

文献标志码:A

引言

炭黑虽然古老,但直到发现炭黑对橡胶具有补强作用才使其进入现代科技的视野。近年来,随着绿色轮胎欧盟轮胎标签法的强制实施^[1],刺激了以高结构炭黑为代表的新型炭黑的勃兴^[2-6],如德国德固萨的纳米结构炭黑、美国卡博特的双相炭黑、国内碳黑研究院的低滞后炭黑和欧洲国家力推的白炭黑。据统计,最近五年产业界推出的炭黑新品种多达 200 种,超过其历史上的总和,这些新型炭黑的改进是围绕炭黑的细化粒径、提高结构与活性等三要素开展工作,其中粒径细化为 10 nm 原生粒径就不能再小,因为再细化会带来团聚后续分散困难。实际的改进是在提高结构方面,如增加表面缺陷以增加与橡胶高分子链的缠绕、在添加少量炭黑保持橡胶足够弹性与抓地力的情况下提高强度耐磨性降低油

耗等。

1 炭黑表面活性

有关炭黑表面活性困扰很多,炭黑表面是否存在活性点在炭黑投入实际使用的百年来一直争论不休,但活性是肯定存在的,否则就无法解释为什么所有纳米材料里面仅仅炭黑有补强作用,纳米粘土、陶瓷、金属粉末均没有补强性,最新研究发现同为碳元素的纳米金刚石粉也没有补强性。有关结合胶实验也可以证实炭黑活性客观存在,在天然橡胶溶液里直接加入炭黑搅拌可生成不再溶解于任何溶剂的结合胶,未经硫化过程,它的不可再溶性证实了炭黑与橡胶高分子链之间确实存在强烈结合力,该作用力比化学键弱而比分子间作用力强,这是有关活性存在的直接证据。

炭黑表面同时具有酸碱性,通常情况下,炭黑表面

收稿日期:2015-10-21

基金项目:国家自然科学基金(51572177);四川理工学院研究生创新基金项目(y2015007);自贡市科技创新苗子工程(2015cxm06)

作者简介:陈建(1963-),男,四川自贡人,教授,主要从事新型碳材料、专用树脂方面的研究,(E-mail)jchenzg@aliyun.com

的含氧基团(如羧基、酚羟基、酯基)被认为是构成表面活性的来源,但其机理并没有得到完全地理解,炭黑表面在其生成、长期暴露于空气或在具有氧化性的介质中,会发生酸化反应,使一些含氧化合物通过化学吸附而沉积于炭黑表面,形成酸性含氧官能团。Barton 等人^[7]对炭黑表面的酸碱官能团的形成作了研究,其结果表明炭黑即使经 900 °C 高温处理后,其表面仍有酸性和碱性基团;并发现炭黑表面酸性含氧官能团主要是由羧基构成,而炭黑表面碱性含氧官能团主要是与炭黑自身的结构有关。从该研究得到启迪,可以通过选择性去除酸性含氧基团和碱性含氧基团,然后采用改进后原子力显微镜轻敲模式 DFM 对经氧气处理后的炭黑表面进行力曲线表征,研究炭黑表面的活性基团的特征。设想:由于原子力显微镜探针针尖直径为 2 ~ 30 nm,用此针尖与炭黑聚集体接触,当探针针尖与炭黑表面的距离减小到一定程度时,会发生力的作用,而原子力恰好能够记录这一数据,用“探针针尖与炭黑表面的相互作用”数据分析炭黑表面含氧官能团是否为炭黑表面的活性中心。另外,经氧气等人工处理后的炭黑表面活性出现几率会成倍增加,从而为探针找出炭黑补强橡胶的活性基团与活性位置点提供了可能性。

2 国内外研究现状

2.1 宏观侧面证明活性

利用各种化学方法表征炭黑表面的各种化学性质研究炭黑活性,是能够从宏观上证实炭黑活性的一种常见的思想,对此国内外展开了广泛的研究。Wang M J 等人^[8,9]在 20 世纪 90 年代应用反气相色谱实验(IGC)验证这个想法,对 Cabot 公司的 N 系列炭黑品种进行了测定,用能量不同的小分子溶剂做探针,先吸附后脱附,测定炭黑表面的色散组分能量 γ_d ,从而鉴定炭黑的活性。该工作尽管对炭黑活性基团进行了有益探索,但仍然没有指出活性位置与活性的本质,崔汶静^[10]采用气相氧化、热处理及 IGC 方法研究了高结构炭黑(CD2117、CRX2125)和普通炭黑(N330、N550)的不同比表面积以及含氧官能团的变化对表面活性的影响,她将炭黑样品在不同温度进行热处理及氧化处理,研究热处理对炭黑表面官能团含量和结合胶质量分数的影响,通过反相气

相色谱法测定其样品表面自由能,结果表明随着炭黑比表面积的增大,其色散自由能也随之增大;随着温度的升高,炭黑表面氧化官能团脱落,总酸含量降低,而结合胶随温度的升高而增加,其色散自由能变大,而经过氧化处理高结构炭黑,炭黑表面含氧官能团增多,氧化处理后的色散自由能减少,证实炭黑生成时候残留的含氧官能团如羟基、脂基等并非吸附橡胶的活性中心。崔汶静的炭黑表面活性点问题研究不但没有探明活性点的本质反而更加令人困惑,这出现了假定的活性点不清楚,可能的活性点被否定的情况。

高礼旋^[11]采用液相氧化剂氧化改性的方法对炉法炭黑进行改性,研究了氧化过程的规律。测试结果表明:液相氧化剂氧化后,炭黑表面的 pH 值降低,而挥发分增加,但炭黑的红外谱图并无明显的特征变化,且在氧化炭黑表面主要为羧基和羟基,XPS 分析也证明这一点。液相氧化剂的氧化能力直接影响炭黑表面的化学性质及其在水性体系中的分散稳定性,液相氧化剂的氧化能力越强,炭黑颗粒表面的电负性也随之增加,且等电点变小,氧化后炭黑表面的含氧官能团的总酸量越多,酸性越强,分散稳定性越好,这是由于表面含氧基团增加了亲水性及双电层电位的原因。对氧化改性炭黑进行表面活性剂处理,炭黑在水性体系中的分散稳定性得到进一步的改善。炭黑的分散稳定性试验和 Zeta 电位试验表明阳离子表面活性剂(CTAB,酸性条件下)可以使炭黑粒子表面的电荷发生逆转;非离子表面活性剂 PVP 可以降低炭黑颗粒表面的负电性。邹薇^[12]在黑表面化学改性方法的基础上,提出经羟甲基化,再利用对苯酚磺酸(p-PS)和低聚对苯酚磺酸(SPF)上轻基邻位的活泼氢与羟甲基的反应活性,探索了炭黑粒子表面导入亲水性基团的表面化学改性方法。研究了反应时间、反应溶剂、催化剂对反应的影响,并利用 TG、FTIR、TEM、分散稳定性实验等手段考察了改性炭黑的有关性能。结果表明,未经改性的炭黑在水中 5 min 即会完全沉降,p-Ps 改性炭黑,自然沉降 15 天后,分散液透光率从 1.5% 增加到 11.4%,接枝率为 20% 的 SPF 改性炭黑分散液透光率从 48.2% 变为 72.2%。说明改性方法可以显著提高炭黑在水中的分散稳定性。颜丽红^[13]以反

相气相色谱法为分析手段,分别通过硝酸酸洗和硬脂酸—硝酸酸洗等方法改性处理 PC,以期改善 PC 结构和提高其表面性能,继而改善 PC 填充天然橡胶硫化胶的机械性能。系统考察了未改性 PC 以及硝酸酸洗改性热解炭黑(WPC)、硬脂酸—酸洗改性热解炭黑(SWPC)的表面能色散分量、极性分量、热力学函数变化以及炭黑表面不同活性点的能量分布情况等方面的差别,并考察了改性处理对热解炭黑填充天然橡胶硫化胶机械性能的影响。在此基础上,分析了热解炭黑硝酸酸洗改性和硬脂酸—硝酸酸洗改性的机理,并进一步考察了硝酸浓度和硬脂酸加入量对热解炭黑的改性效果的影响。

Fanning 等人^[14]采用漫反射红外光谱研究了炭黑表面官能团的形成。当炭黑或活性炭经高温处理后(1230 K),杂质硫已完全脱落,包括含氧官能团全部脱落,然后用原位氧化的方法对其进行氧化,发现在 623 K 时,其表面的含氧官能团与不经处理的炭黑在沸腾的硝酸中氧化后的表面官能团相似。通过氧气氧化的炭黑与硝酸处理后的炭黑,经漫反射红外光谱表征,炭黑的表面都生成了环酐、内酯基、醚、酚,但没有发现羧酸,其原因可能是炭黑经高温处理后,水分全部被蒸发。炭黑经过高温 1230 K 处理后,在经 O₂ 或 HNO₃ 氧化,漫反射红外光谱也没有发现带有含氧官能团的结构。从而可以推测,炭黑表面经高温处理后,结构发生变化,不能再次生成含氧官能团。Rajeshwar 等人^[15]提出用紫外可见分光光度法和电位测定法研究了炉黑表面的氧化还原性质。把炭黑表面暴露于具有氧化还原性的物质中,如 Cr、Mn、Fe 及亚硫酸盐中,发现炭黑表面与这些物质发生氧化还原反应的能力与炭黑表面的形貌特征有关(如微晶尺寸、比表面积大小)。研究炭黑经高温处理后的表面氧化还原的性能,结果显示炭黑表面得失电子(即氧化还原能力)的能力与其表面缺陷密度相关。因此,最初的惰性石墨表面可以通过机械损坏其表面而恢复它的氧化还原活性。然而,经高温石墨化处理后的炭黑,其表面的氧化还原活性降低,说明高温处理将对炭黑的活性产生不利的影响。Sosa 等人^[16]研究了经氧化后的炭黑表面对过氧化氢酶及铁酞菁吸附活性变化。首先用 H₂O₂、HNO₃ 及 O₂ 高温下对炭黑进行氧化,然后再对

过氧化氢酶及铁酞菁进行吸附实验。通过 XPS、气体吸附及电泳迁移率测量方式对炭黑表面含氧浓度表征,结果表明 H₂O₂、HNO₃ 处理增加了炭黑表面的氧浓度,使其表面电荷更偏向于负;而经 O₂ 处理减少了氧的含量,使其表面带有微量负电荷或偏向于带上少量的正电荷。炭黑表面氧的浓度越高,对过氧化氢酶及铁酞菁的吸附活性越强,原因主要是酶的高静电排斥力和低疏水作用力。Murphy 等人^[17]研究了炭黑表面二氧化硫和氧含量的焓吸附及吸附容量,研究结果表明经氧处理后的表面远远高于不经氧处理的炭黑的吸附容量,并具有更高的吸附热的能力,炭黑表面含氧量不同是影响其吸附容量和吸附焓的主要因素,而不是炭黑本身的物理结构。

2.2 微观直接探测活性点

近年来,随着国内外各种先进仪器设备(如 TEM、STM、SAXS 和 AFM 等)的出现,在炭黑微观结构研究方面已经取得较大进展。Donnet J B^[18]采用扫描隧道显微镜(STM)方法在研究中发现炭黑粒子中有富勒烯结构,并得出了其精细结构,并借助相位角的变化分析了炭黑表面的亲水和憎水区域。文献[19]报道了利用原子力显微镜(AFM)对石墨化炭黑粒子表面的鳞片尺寸进行测定,并观测了炭黑粒子在原子尺度内的有序程度以及其聚集体的三维形貌。Rieker 等人^[20]用小角 X 光散射法(SAXS)研究了纯 N330 炭黑在聚集体中的填充排列形式,发现粉碎的 N330 符合两种幂指数关系,其主要粒子的表面分形维数为 $D_s = 2.3$,聚集体的质量分形维数 $D_m = 1.8$ 。Nyazi 等人^[21]研究了炭黑表面吸附除草剂的影响因素,利用 XPS 对炭黑及活性炭表面的氧浓度及硫浓度进行了表征,发现它们对除草剂的吸附不存在联系,并利用 SIMS(二次离子质谱)表征了炭黑及活性炭的结构,发现炭黑及活性炭表面边缘是由许多带有缺陷的石墨烯层组成的。显然,这些较先进的检测技术已经在一定程度上揭示了炭黑微观结构,但仍然存在不足。例如,TEM 和 SEM 只能表征补强橡胶的整体形貌,并且只能在平面尺度上测定炭黑粒子的结构,而对纵深方向尺寸的测定无能为力。显然,采用 TEM 和 SEM 的二维形貌数据进行炭黑/橡胶补强网络分形研究,无法真实反映其三维网络结构特征。因此,寻求新的高稳定性检

测手段是实现炭黑及其补强橡胶微观结构表征的关键所在。扫描探针显微镜 SPM 在 STM 的基础上发展起来,具有 AFM、DFM、FFM、DFM/PM、VE-AFM/DFM 等多种扫描模式,不仅能研究炭黑的表面结构,而且能研究其表面电荷分布、纳米硬度、纳米尺度的粘弹性、塑性和摩擦力等,能实现炭黑表面活性的探寻和定量表征。

DFM 扫描模式是扫描探针显微镜 SPM 中功能最为强大的扫描模式之一。它将微探针悬臂一端固定,另一端有一微小的针尖与样品表面接触,当针尖与样品表面原子间距离减小到一定程度时,原子间作用排斥力将迅速上升,在扫描时,控制原子间的排斥力恒定,并利用激光检测系统监测悬臂的偏斜度,通过绘制悬臂偏斜度与悬臂在样品表面上的位置关系图,从而得到样品形貌图。DFM 不仅是样品表面高分辨率成像的一种工具,也用于力与距离的关系曲线,简称力曲线。它能提供材料表面的局部性能,如弹性、硬度、Hamaker 常数、粘附力和表面电荷密度等有价值信息,后续又发展了与激光拉曼联用的近场光学技术等。

国内刘忠范教授开创了针尖化学先河,2013 年中国科学院国家纳米科学中心裘晓辉研究员用 AFM 针尖测量了苯环表面的氢键能量。该研究团队通过精确探测原子力探针与分子化学键的电子云之间的 Pauli 排斥力作用,获得了吸附在铜晶体表面的 8-羟基喹啉分子的共价键化学骨架、分子间氢键、以及分子与金属原子配位键的高分辨空间图像,实现了对氢键作用位点、键角和键长的直接测量,据此精确解析分子间氢键的构型等信息,《科学》杂志 2013 年 9 月 26 日以“Science Express”在线发表该项研究成果。周洁^[22]利用原子力显微镜技术研究了热解炭黑的表面微结构特征,发现热解炭黑的表面是由大量具有明显缺陷和扭曲的无定形结构和少量由规则六角环构成的石墨状微晶层面组成,这些层面互相交错并且内聚,热解过程中未被无机灰分和碳质沉积物覆盖的活性点可能就存在于这些层面的边缘,与 Donnet J B 对商用补强炭黑表面原子水平微结构研究结果一致,填补了国内外热解炭黑表面原子水平微结构研究的空白。并且采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术分析了不同条件下热解炭黑样品、N375 补强炭黑

和色素炭黑的表面元素组成及元素的结合状态,发现工业炭黑的表面具有 C-OH、C=O 和 COOH 等含氧基团,而热解炭黑的表面存在较多低极性的酯基和短链烃接枝。认为热解炭黑具有“核壳结构”形态,内部主体结构基本等同于工业炭黑,由灰分和碳质沉积物等构成的非均质壳层覆盖了大多数的活性点,表面极性较低。

吴召洪^[23]在原子力显微镜(AFM)的轻敲模式下对炭黑进行分析,对炭黑聚集体表面做力曲线统计并分析。结果表明:在常温常压下,高结构炭黑 CRX1380、CRX2125、N234 表现出了很小的活性,而炭黑 DZ13、N115 和普通炭黑没有表现出活性;高温有氧处理后,炭黑表现出活性,且活性点大幅度提高;超高温真空处理后的炭黑,只有高结构炭黑 CRX1380、CRX2125、DZ13 表现出活性。

针对具有复杂形态结构的炭黑填料体系,其活性点补强机理尚未建立,理论远落后于应用,在活性点补强机理研究中,设想未来炭黑活性微观尺度研究:探讨一种新颖的研究方法,借助各种炭黑处理方法,将炭黑表面活性点成倍放大,用 SPM 探针针尖(类似于橡胶分子连末端)扫描炭黑表面,针尖遇到官能团、所带电荷的正负性,产生力曲线上的突变,由此逐步鉴别活性点,希望借此理解炭黑补强橡胶的微观机理,并构建基于活性点的补强模型。

3 结论与展望

针对炭黑活性的研究一直是热门问题。炭黑领域对此主要分为两个方向,宏观化学从侧面研究炭黑活性和微观直接研究炭黑表面活性点。宏观化学研究有:对炭黑进行气相或液相氧化后运用反气相色谱法(IGC)进行研究;漫反射红外光谱;紫外可见光光度法和电位测定法研究炭黑氧化还原性。近代微观直接研究方法有:小角 X 光散射法(SAXS)、基于扫描隧道显微镜(STM)、扫描探针显微镜(SPM)、原子力显微镜(AFM)在炭黑表面多个确定的位置进行定性定量分析,研究其纳米尺度性质。在研究炭黑表面结构的同时研究其表面电荷分布、纳米硬度、纳米尺度的粘弹性、塑性、以及微观摩擦力。

未来在炭黑活性研究上,必将深入到纳米尺度,针对微观炭黑的表面进行定点、定性乃至定量的分析炭黑

活性点,对此,原子力显微镜(AFM)、投射电镜(TEM)与化学分析仪器拉曼光谱、红外光谱的连用将对此研究做出巨大的贡献。

参考文献:

- [1] 严雷,吕咏梅.轮胎标签法案实施带来橡胶原辅材料的发展机遇[J].中国橡胶,2011,27(12):4-7.
- [2] 李炳炎,范汝新.炭黑新技术新产品发展[J].中国橡胶,2007,23(6):4-7.
- [3] LIAUW C M,ALLEN N S,EDGE M.The role of silica and carbon-silica dual phase filler in a novel approach to the high temperature stabilisation of natural rubber based composites[J].Polymer Degradation and Stability,2001,74(1):159-166.
- [4] STONE C R,HENSEL M,MENTING K H.The processability of green tyre tread compounds based on the new inversion carbon blacks[J].Kautschuk Gummi Kunststoff,1998,51(9):568-577.
- [5] 于宝林,范汝新,刘敏,等.低滞后炭黑 DZ13 的性能及其在轮胎胎面胶中的应用研究[J].轮胎工业,2008,28(1):26-31.
- [6] JIN Yongzhong,CHEN Jian,FU Qingshan,et al.Study on surface activity of high-structure DZ13 nano-carbon black[J].Nanoscience and Nanotechnology Letters,2014(6):124-127.
- [7] BARTON S S,EVANS M J,HALLIOP E,et al.Acidity and basic sites on the surface of porous carbon[J].Carbon,1997,35(9):1361-1366.
- [8] WANG M J,WOLFF S.Filler-elastomer interactions. Part III. Carbon-black surface energies and interactions with elastomer Analogs[J]. Rubber Chemistry and Technology,1991,64:714-736.
- [9] WANG M J,WOLFF S.Filler-elastomer interactions. Part IV. Investigation of carbon-black surface by scanning tunneling microscopy[J]. Rubber Chemistry and Technology,1993,67:27-41.
- [10] 崔汶静.高结构炭黑微观形貌及表面活性的研究[D].自贡:四川理工学院,2013.
- [11] 高礼旋.炭黑的表面改性与包覆[D].广州:华南理工大学,2010.
- [12] 邹薇.炭黑的表面化学改性研究[D].南京:南京理工大学,2005.
- [13] 颜丽红.再生炭黑的表面修饰及其在橡胶补强中的应用[D].杭州:浙江大学,2004.
- [14] FANNING P E,VANNICE M A.A drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation[J]. Carbon,1993,31(5):721-730.
- [15] GOERINGER S,TACCONI N R,CHENTHAMARAKSHAN C R,et al.Redox characterization of furnace carbon black surface[J].Carbon,2001,39(4):515-522.
- [16] SOSA R C,PARTON R F,NEYS P E,et al.Surface modification of carbon black by oxidation and its influence on the activity of immobilized catalase and iron-phthalocyanines[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,1996,110(2):141-151.
- [17] MURPHY W J,ROSS R A,GLASS R W.Heats and entropies of adsorption of sulfur dioxide on activated carbon and carbon black[J].Ind. Eng. Chem,Prod. Res. Dev.,1977,16(1):69-73.
- [18] DONNET J B,CUSTODERO E,WANG T K,et al. Energy site distribution of carbon black surfaces by inverse gas chromatography at finite concentration conditions[J].Carbon,2002,40:163-167.
- [19] XU W,ZERDA T W. Surface fractal dimension of graphitized carbon black particles[J]. Carbon,2007,34(2):165-171.
- [20] RIEKER T P,HINDERMANN-BISCHOFF M,EHRBURGE-DOLLE F.Small-angle X-ray scattering study of the morphology of carbon black mass fractal aggregates in Polymeric composites[J]. Langmuir,2000,16(13):5588-5591.
- [21] NYAZI K,BACAOUI A,YAACOUBI A,et al.Influence of carbon black surface chemistry on the adsorption of model herbicides from aqueous solution[J]. Carbon,2005,43(10):2218-2221.

- [22] 周洁.热解炭黑的表面特征及其资源化应用研究 [D].杭州:浙江大学,2006.
- [23] 吴召洪.用原子力显微镜研究炭黑表面活性[D].自贡:四川理工学院,2015.

Progress in Study Method of Carbon Black Activity

CHEN Jian^{1,2}, LUO Shaoling^{1,2}, NIE Song^{1,2}, DAI Zuyang^{1,2}, ZHU Linying^{1,2}, XU Hui^{1,2}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering; Zigong 643000, China;

2. Sichuan Province Key Laboratory for Corrosion and Protection of Material, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: The national and international study status about carbon black activity was summarized in this article. The nature of its activity need to be further clarified, and albeit carbon black was widely used in the industry in recent hundreds of years. The use of carbon black was mainly in surface of carbon black, so it was feasible to study carbon black by using solid surface instruments in theory. Surface research was divided into macroscopic research that studied carbon black in statistical method such as absorption of chemical and microscopic research that studied active point on the carbon black surface directly. Macroscopic chemical research included Inverse Gas Chromatography(IGC), diffuse reflectance infrared spectrometry, ultraviolet-visible spectrophotometry potentiometry and Small-Angle X-ray Scattering (SAXS). Modern microscopic direct research methods included Scanning Tunneling Microscope (STM), Scanning Probe Microscope (SPM). The recent research was that Atomic Force Microscopy (AFM) can be used to analyze the multiple certain location of the carbon black surface qualitatively and quantitatively. The properties of its nanoscale absorption and desorption were researched. Researches about carbon black active in recent years and the future research direction of carbon black active point were summed up systematically in this article.

Key words: carbon black; activity; inverse gas chromatography; atomic force microscopy