

原子力显微镜表征不同炭黑表面活性

辜其隆^{1,2}, 龚勇^{1,2}, 陈建^{1,2}, 何刚^{1,2}, 代祖洋^{1,2}, 林小力^{1,2}, 刘莎^{1,2}

(1. 四川理工学院材料科学与工程学院, 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:利用原子力接触模式(AFM)对不同浓度的PVA溶液进行了形貌表征,再将喷雾炭黑、炭黑N774、N375和N234固定在PVA上,表征其形貌和做功曲线。结果表明,当PVA溶液的浓度为2 wt%时,在云母片上形成了均匀、平整的PVA膜;喷雾炭黑的尺寸比较大、分布区间为70 nm~100 nm,炭黑N774、N234和N375的尺寸分别为70 nm、30 nm和30 nm。喷雾炭黑和N375结构较高,聚集体分别呈乱麻状和树枝状。N234和N774分别具有最低和最高的吸附力,为0.176 nN和0.549 nN,N375和喷雾炭黑的吸附力分别为0.469 nN和0.339 nN;N234、N375、N774与喷雾炭黑的脱附力分别为7.102 nN、5.938 nN、3.174 nN与2.343 nN,其中N234的脱附力最高。四种炭黑表面活性次序为:N234 > N375 > N774 > 喷雾炭黑。喷雾炭黑表面的活性分布较为集中,其余三种炭黑则较为分散。

关键词:AFM; 炭黑; 力曲线; 表面活性; 吸附力; 脱附力

中图分类号:TB321

文献标志码:A

引言

炭黑在我国3000多年以前就被生产出来,是人们最早知道的石油化工原料之一,它是由液态、气态烃类物质经不完全燃烧或裂解生成^[1]。90%以上的炭黑用于橡胶行业,其余则用于油墨、涂料、塑料等其他行业^[2-5]。它主要作为橡胶的补强剂和填充剂,可以提高橡胶的拉伸强度、撕裂强度及耐磨耗性等性能。而炭黑的活性是评判其是否补强橡胶的一个重要因素^[6]。炭黑表面活性主要是表面官能团和表面微结构(石墨微晶)^[7-10]。炭黑表面存少量其他元素H、O、S等(以O为主),对表面性质有着重要的影响^[11]。众多学者对炭黑

表面的官能团进行了表征及炭黑表面修饰^[12-13],从侧面证明炭黑表面官能团对炭黑表面活性的影响。

原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)是扫描探针电镜(Scanning Probe Microscope, SPM)的一种,在1986年发明,具有测试不导电样品的优势^[14-16]。它不仅能够得到微纳米尺度样品的形貌图像,还能表征材料表面的物理特性。AFM中的力曲线是探针针尖与样品因距离变化而产生的作用力变化的曲线,一系列的力曲线可以反映出样品的表面特性,比如:弹性、硬度、模量、摩擦力、粘附力和表面电荷密度等^[17]。由于其独特的性能,AFM广泛应用于各个领域,尤其是材料科学与生命科学^[18-22]。

收稿日期:2018-06-04

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川省科技厅科技支撑计划项目(2016GZ0224);四川省科技厅重大前言项目(2017JY0158);四川理工学院研究生创新基金项目(y2017041)

作者简介:辜其隆(1993-),男,四川眉山人,硕士生,主要从事化工新材料方面的研究工作,(E-mail)1032540551@qq.com

通信作者:陈建(1963-),男,四川自贡人,教授,主要从事碳纳米材料方面的研究,(E-mail)jchenzg@aliyun.com

通过对不同炭黑表面做力曲线,可以得到炭黑表面活性的相对大小,这为炭黑补强橡胶提供另一种表征手段。

1 实验材料和方法

1.1 实验药品与仪器

喷雾炭黑、炭黑 N234、N375 和 N774 以及天然橡胶,中橡集团炭黑工业研究设计院;聚乙烯醇(PVA),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,成都市科龙化工试剂厂;云母片(TO-220),深圳市卓鑫越科技有限公司。

原子力显微镜(SPA400),日本日立;集热式磁力加热搅拌器(DF-1015),金坛木医疗仪器厂;恒温干燥箱(DHG-9240B),上海琅环实验设备有限公司;超声波清洗器(AS20500BD7),上海民仪电子有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 样品制备

用透明胶布解离云母片,直至其露出新鲜光洁的表面。将不同浓度的 PVA 水溶液分别涂覆在不同的云母表面,干燥后测试其表面形貌,确定最佳 PVA 水溶液浓度。用牙签从最佳浓度 PVA 水溶液涂覆的云母片上蘸取少量样品,放入装有 40 mL 无水乙醇的烧杯中,常温下超声 20 min,使样品充分分散于无水乙醇中、得到样品分散液。用玻璃棒或一次性滴管取 1~2 滴分散液,均匀滴加在 PVA 表面上,用滤纸吸去多余的液体,放置于洁净的表面皿中自然风干,即可将炭黑试样固定在 PVA,再测其性能。

1.2.2 样品形貌表征及力曲线测量

利用原子力显微镜的接触模式进行扫描,并在样品表面做力曲线,每个样品做 200 条。采用 V 形 Si_3N_4 探针,背面涂层为 Au,共振频率 11 kHz,弹性系数 0.02 N/m,悬臂长 200 μm ,针尖长 3 μm 。

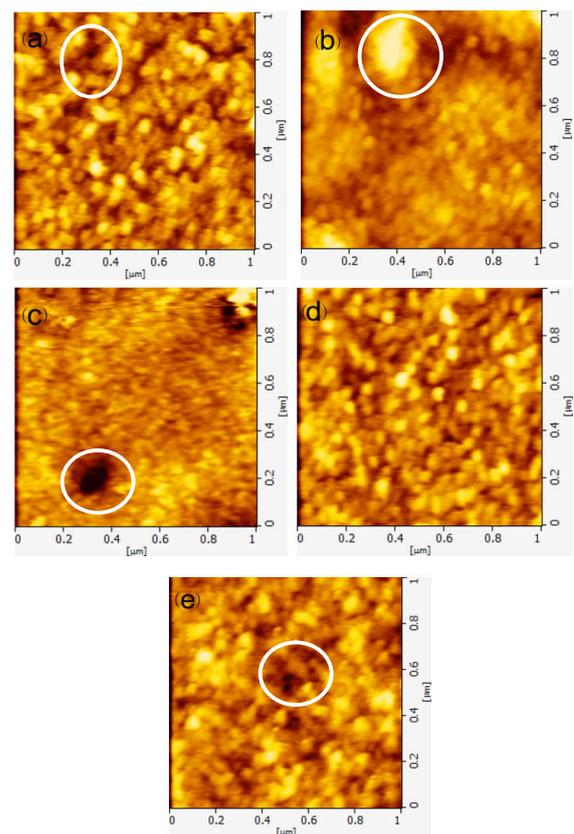
2 结果与讨论

2.1 不同浓度 PVA 的 AFM 形貌分析

AFM 接触模式中,探针针尖与样品距离太近,若将炭黑单纯分散在云母片上,探针针尖会将炭黑推移,不能得到完整的形貌图。本文通过将不同浓度的 PVA 水溶液滴在云母片上,再将炭黑固定在 PVA 膜上,可以得

到清晰完整的形貌图。不同浓度 PVA 的 AFM 形貌图由图 1 所示。

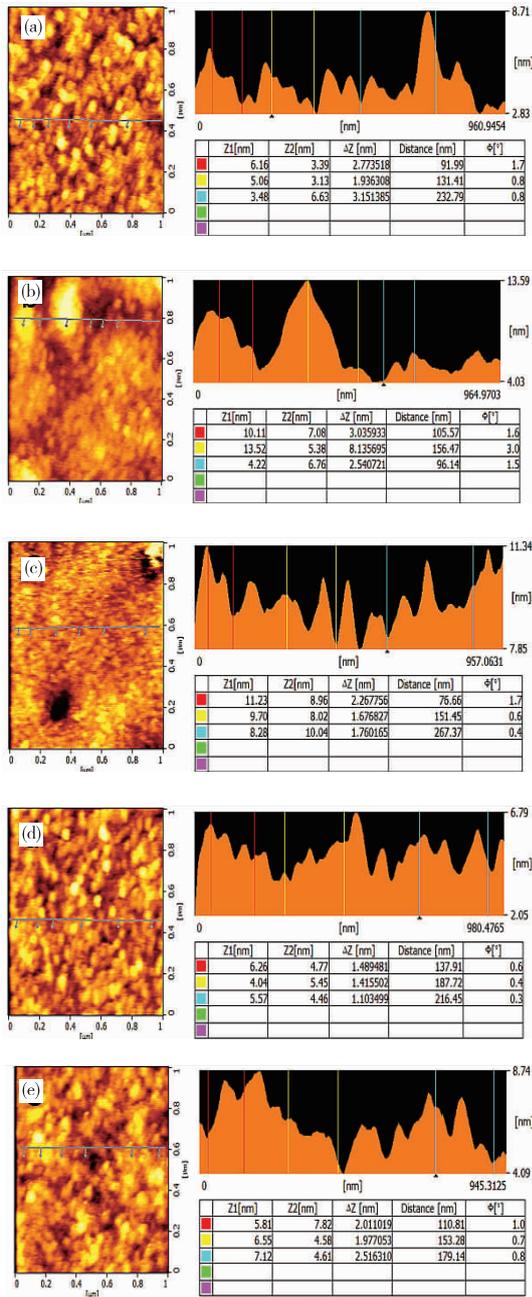
从图 1 可知 2 wt% 的 PVA 在云母片上的形貌是最平整的;低于 2 wt% 浓度的 PVA 不能均匀的平铺在云母片上,可能会形成空隙或者凸起,如在图中圆圈标记的部分;虽然 0.2 wt% 的 PVA 在云母片上比较均匀,但 PVA 的量太少,不能很好的固定炭黑。而图 1(e)中 5 wt% 的 PVA 浓度太大,也不能比较平整的铺在云母片上。由此可知 2 wt% 的 PVA 在云母片上的厚度适中,很容易使炭黑固定在其表面。



(a:0.2 wt%; b:0.5 wt%; c:1 wt%; d:2 wt%; e:5 wt%)

图 1 不同浓度 PVA 的 AFM 形貌图

图 2 是不同浓度 PVA 的 AFM 轮廓图。从图 2 可知,不同浓度的 PVA 表面形成大小、高低不一的峰,越亮的地方形成的峰越高,反之亦然。图 2(a)中测得的轮廓差值约为 2.62 nm,图 2(b)、图 2(c)、图 2(d)、图 2(e)中的分别为 4.57 nm、1.91 nm、1.33 nm、2.17 nm,不同浓度 PVA 的轮廓差值由大到小依次为:0.5 wt% > 0.2 wt% > 5 wt% > 1 wt% > 2 wt%。由此可知 2 wt% 的 PVA 在云母片上的形貌是最平整的。



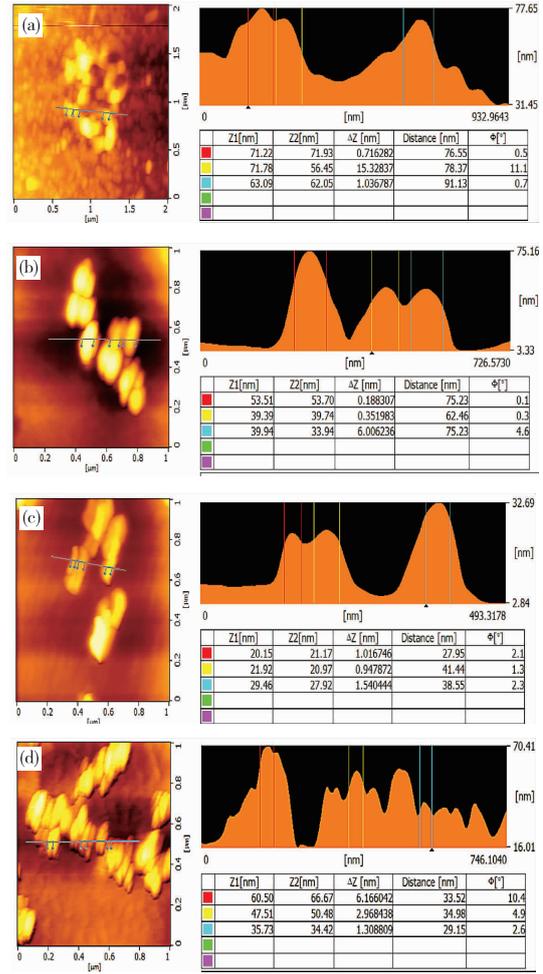
(a:0.2 wt% ; b:0.5 wt% ; c:1 wt% ; d:2 wt% ; e:5 wt%)

图 2 不同浓度 PVA 的 AFM 轮廓图

2.2 不同炭黑的 AFM 形貌分析

图 3 是不同炭黑的 AFM 形貌图。从图 3(a) 可知, 喷雾炭黑聚集体截面轮廓呈一团乱麻状, 说明聚集体是由多个较小的炭黑聚集体或者炭黑粒子构成, 其粒径从左到右依次是 77 nm、78 nm、91 nm, 这表明其粒径尺寸分布比较广, 结构也比较高。图 3(b) 中, N774 炭黑聚集体的粒径为 70 nm, 表面较平滑, 结构较低。图 3(c) 中, N234 的粒径约 30 nm, 表面也比较粗糙、结构较高。图

3(d) 中, N375 的粒径在 30 nm 左右, 结构高、呈树枝状。



(a:喷雾炭黑;b:N774;c:N234;d:N375)

图 3 不同炭黑的 AFM 形貌图

2.3 不同炭黑的吸附力曲线分析

不同炭黑的吸附力平均值见表 1, 吸附力曲线统计结果如图 4 所示。

表 1 不同炭黑表面吸附力与脱吸附力的平均值

样品	吸附力/nN	脱附力/nN
喷雾炭黑	0.339	2.343
N774	0.549	3.174
N375	0.469	5.938
N234	0.176	7.102

从图 4(a) 和表 1 可知: 喷雾炭黑的吸附力主要集中在 0.2 nN ~ 0.5 nN 之间, 其中出现频率最多的吸附力约为 0.34 nN, 吸附力平均值为 0.339 nN, 表明其分布曲线偏差不大, 符合一定的正态分布, 这可能与其粒径分布广、表面的特殊结构有关。从图 4(b) 和表 1 可知: N774 的吸附

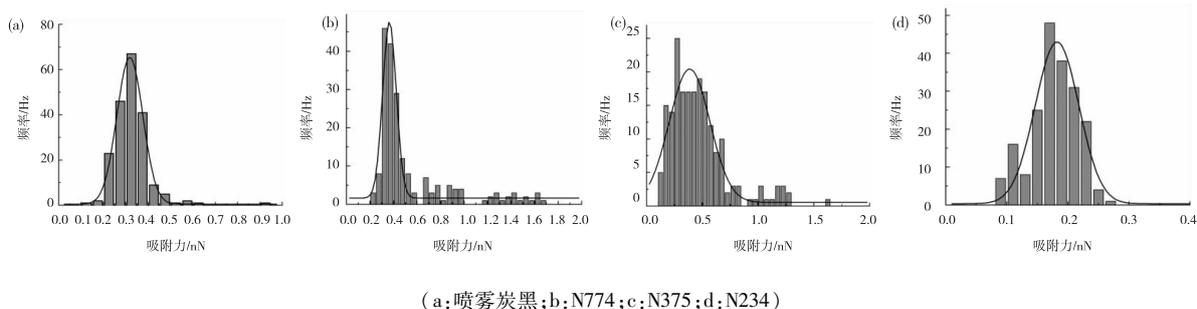


图4 不同炭黑的吸附力曲线统计结果

力主要分布在0.2 nN ~ 1.0 nN 之间,其中出现频率最多的吸附力约为0.4 nN,平均吸附力为0.549 nN,两者相差较大,表明其分布曲线不符合正态分布,这可能与其结构低、尺寸大有关。从图4(c)和表1可知:N375的吸附力分布在0.1 nN ~ 0.9 nN 之间,其中出现频率最多的为0.46 nN,平均吸附力为0.469 nN,两者相差不大,这种可能与其结构高、表面粗糙有关。从图4(d)和表1可知:N234的吸附力主要集中在0.1 nN ~ 0.3 nN 之间,分

布区间范围较窄,其中出现频率最多的吸附力约为0.176 nN,平均吸附力为0.176 nN,是最小的,这可能与其尺寸最小、结构较高有关。研究结果表明 N774 的吸附力分布范围最广,这可能与其结构低有关。由此说明炭黑结构越低,其吸附力分布越广。

2.4 不同炭黑的脱附力曲线分析

不同炭黑的脱附力曲线的统计结果由图5所示,脱附力平均值见表1。

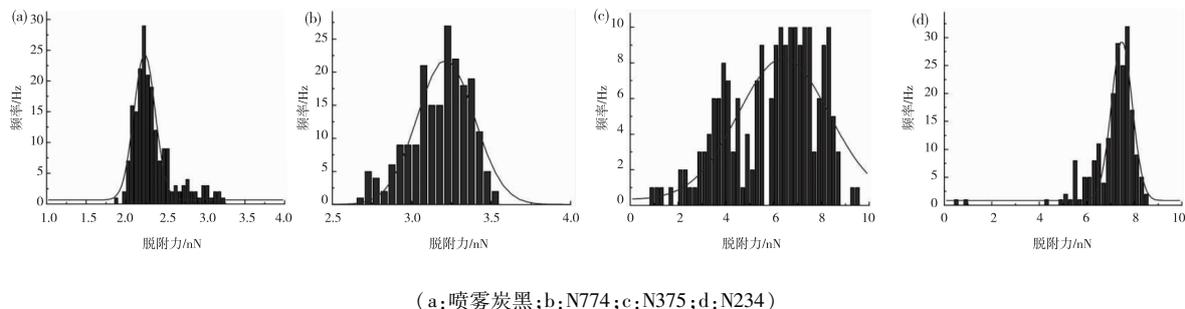


图5 不同炭黑的脱附力曲线统计结果

从图5(a)和表1可知:喷雾炭黑的脱附力主要集中在2.0 nN ~ 3.3 nN 之间,其中出现频率最多的脱附力约为2.3 nN,脱附力平均值为2.343 nN,表明其分布曲线偏差不大,这可能与其粒径大、粒径分布广、结构高有关,也可能与其表面的特殊结构有关。从图5(b)和表1可知:N774的脱附力主要分布在2.7 nN ~ 3.6 nN 之间,其中出现频率最多的脱附力约为3.3 nN,平均脱附力为3.174 nN,两者相差不大,说明其分布曲线符合正态分布,这可能与其结构低、尺寸大有关。从图5(c)和表1可知:N375的脱附力分布在4.1 nN ~ 8.8 nN 之间,频率出现最多的为7.86 nN,平均脱附力为5.936 nN,两者相差不大,这可能是与结构高、表面粗糙有关。从图5(d)和表1可知:N234的脱附力主要集中在1 nN ~ 10 nN 之

间,分布区间范围宽,其中出现频率最多的脱附力在6 nN ~ 8.2 nN 之间,这可能与其尺寸最小、结构较高有关。研究结果表明 N774 的脱附力分布范围最窄,N234的脱附力分布区间最广。由此说明炭黑表面的脱附力分布与其结构特征有关。

2.5 不同炭黑表面吸附力与脱附力

不同炭黑表面吸附力与脱附力的平均值见表1。从表1给出的可知:几种炭黑的平均脱附力都要比其平均吸附力高;N774表面的吸附力最高,N375其次,N234最小;N234表面的脱附力最高,其次是N375,最小的为N234。研究结果表明四种炭黑表面活性由大到小依次为:N234 > N375 > N774 > 喷雾炭黑。N234的表面活性最大,说明其表面存在更多的活性点。N234和N375具

有较高的活性,其原因可能是它们的粒径小、表面粗糙度大,以及炭黑内部存在着同心圆排列的石墨微晶。石墨微晶可看作尺寸较小的多层石墨烯(类石墨烯结构),这些炭黑聚集体表面微观形貌上存在不同程度的缺陷,缺陷处存在部分活性点,使炭黑具有较高的表面活性。喷雾炭黑表面活性低于炭黑 N774、N234 和 N375,这可能与其炭黑尺寸大、结构高但表面较为平整光滑有关;此外其微粒间容易发生团聚导致比表面积降低、表面存在的缺陷较少、与探针针尖发生生物化作用的活性位点减少等原因都可降低其表面活性。

3 结 论

(1) PVA 溶液浓度为 2 wt% 时,在云母片上可形成均匀、平整的 PVA 膜,得到完整的样品形貌图。

(2) 喷雾炭黑的聚集体呈乱麻状,N375 的聚集体呈树枝状,喷雾炭黑的尺寸和分布区间都较大,在 70 nm ~ 100 nm 之间;炭黑 N774、N234 和 N375 的尺寸分别为 70 nm、30 nm 和 30 nm。

(3) 四种炭黑表面活性由大到小依次为: N234 > N375 > N774 > 喷雾炭黑,N234 和 N774 分别具有最低和最高的吸附力,为 0.176 nN 和 0.549 nN,N375 和喷雾炭黑的吸附力分别为 0.469 nN 和 0.339 nN。N234、N375、N774、喷雾炭黑的脱附力分别为 7.102 nN、5.938 nN、3.174 nN、2.343 nN,其中 N234 的脱附力最高。

参 考 文 献:

- [1] 范汝新. 炭黑工业大国的建设历程-中国炭黑工业 65 周年发展概述(上)[J]. 中国橡胶,2016,32(2):21-25.
- [2] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [3] 朱永康. 橡胶用补强炭黑发展的新动向[J]. 弹性体,2009,18(1):72-76.
- [4] 李炳炎,朱兴玲,范汝新. 中国炭黑原料油现状和趋势[C]//2004 全国炭黑技术研讨会论文集. 广西北海:中国化工学会,全国橡胶工业信息总站,2004:10-27.
- [5] 吉田清彦,木洋. 世界炭黑工业概况[J]. 炭黑工业,2002(1):32-35.
- [6] 陈建,罗少伶,聂松,等. 炭黑活性研究方法进展[J]. 四川理工学院学报:自然科学版,2016,29(1):1-6.
- [7] 周洁. 热解炭黑的表面特性及其资源化应用研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.
- [8] 李康. 再生炭黑橡胶补强性能的研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.
- [9] 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.
- [10] 陈建,崔文静,谢纯,等. 高结构炭黑表面活性的研究[C]//第十一届全国新型炭材料学术研讨会论文集,太原:中国科学院山西煤炭化学研究所,2013:283-294.
- [11] DONNET J B. Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites [J]. Carbon, 1982,20(4):267-282.
- [12] PAPIRER E, LACROIX R, DONNET J B. Chemical modifications and surface properties of carbon blacks [J]. Carbon, 1996,34(12):1521-1529.
- [13] PAPIRER E, DENTZER J, LI S, et al. Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses [J]. Carbon, 1990,29(1):69-72.
- [14] 彭昌盛,宋少先,谷庆宝. 扫描探针显微技术理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007:5-12.
- [15] 杨序纲,杨潇. 原子力显微术及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012:3-16.
- [16] 王更新. 结合 AFM 和电化学方法直接测量单分子配位力取得突破性进展[J]. 材料工程,1993(10):38-40.
- [17] STANIMIROVA R D, GURKOV T D, KRALCHEVSKY P A, et al. Surface pressure and elasticity of hydrophobic HFBII layers on the air-water interface: rheology versus structure detected by AFM imaging [J]. Langmuir, 2013,29(20):6053-6067.
- [18] MERKEL R, NASSOY P, LEUNG A, et al. Energy landscapes of receptor-ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy [J]. Nature, 1999,397(6714):50-53.

- [19] ZHU X,SIAMANTOURAS E,LIU K K,et al.Determination of work of adhesion of biological cell under AFM bead indentation[J].Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,2016,56(5):77-86.
- [20] NIU T,CAO G.Power-law rheology characterization of biological cell properties under AFM indentation measurement[J]. Rsc Advances, 2014, 4 (55): 29291-29299.
- [21] SMOLYAKOV G,PRUVOST S,CARDOSO L,et al. AFM peakforce QNM mode: evidencing nanometre-scale mechanical properties of chitin-silica hybrid nanocomposites[J]. Carbohydr Polym, 2016, 151: 373-380.
- [22] PELLE F D, BATTISTA R D, VÁZQUEZ L, et al. Press-transferred carbon black nanoparticles for class-selective antioxidant electrochemical detection [J]. 2017,9:29-36.

Characterizing the Surface Activity of Different Carbon Blacks by Atomic Force Microscopy

GU Qilong^{1,2}, GONG Yong^{1,2}, CHEN Jian^{1,2}, HE Gang^{1,2}, DAI Zuyang^{1,2}, LIN Xiaoli^{1,2}, LIU Sha^{1,2}

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

Abstract: Atomic force contact mode (AFM) was used to characterize the morphology of different concentrations of PVA solution. Spray carbon black, carbon black N774, N375, and N234 were then fixed on PVA to characterize their morphology and make force curve. The results showed that when the concentration of PVA solution was 2 wt%, a uniform and even PVA film was formed on the mica sheet. The size of the sprayed carbon black was relatively large with the distribution at 70 nm to 100 nm, and that of carbon blacks N774, N234, and N375 were 70 nm, 30 nm and 30 nm, respectively. The structure of spray carbon black as well as N375 was higher, and their aggregates were indistinct and dendritic, respectively. N234 and N774 had the lowest and the highest adsorptive forces of 0.176 nN and 0.549 nN, respectively, and those of N375 and sprayed carbon black were 0.469 nN and 0.339 nN, respectively. The surface desorption forces of N234, N375, N774 and the spray carbon black were of 7.102 nN, 5.938 nN, 3.174 nN and 2.343 nN, respectively, with that of N234 being the highest. The order of surface activity of the four carbon blacks was: N234 > N375 > N774 > sprayed carbon black. The surface activity distribution of the sprayed carbon black was more concentrated, and that of the other three types of carbon black were relatively dispersed.

Key words: AFM; carbon black; force curve; surface activity; adsorptive force; desorption force