# 炭黑表面能与甲苯抽出物透光率的关系

路 明,张红霞,和富金,李 明,张 超,衣黎明 (怡维怡橡胶研究院有限公司,山东青岛 266045)

摘要:选取具有相同比表面积、不同甲苯抽出物透光率的炭黑N134,采用反相色谱测试其表面能,考察炭黑表面能与甲苯抽出物透光率的关系。结果表明:当甲苯抽出物透光率低时,炭黑N134晶体边缘的高能位点被不完全燃烧的原料油或者烃类物质占据,炭黑N134的表面能色散分量低;当甲苯抽出物透光率为77%时,炭黑N134的表面能色散分量为233.6 mJ·m<sup>-2</sup>,甚至比甲苯抽出物透过率为92%的炭黑N234低约24%;当甲苯抽出物透光率高于82%时,随着甲苯抽出物透光率的提高,炭黑N134的表面能色散分量呈线性提高;当甲苯透光率为99%时,炭黑N134的表面能色散分量达到511.0 mJ·m<sup>-2</sup>。炭黑生产企业可通过控制工艺和原材料提高炭黑纯净度,以提高炭黑质量。

关键词:炭黑;表面能;色散分量;甲苯抽出物;透光率;正烷烃;吸附自由能;反相色谱
中图分类号:TQ330.38<sup>+</sup>1;O657.7
文章编号:1000-890X(2020)
文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0709-04 DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0709



炭黑是轮胎行业应用最为广泛的补强填料, 是一种利用油类或者天然气等碳氢化合物裂解和 不完全燃烧而生成的黑色粉末状物质<sup>[1]</sup>。目前轮 胎行业应用最为广泛的是炉法炭黑。在炉法炭黑 的生产过程中,煤气和空气首先混合燃烧以形成 火焰,然后原料油喷入火焰,接着喷入冷水使生成 的炭黑烟气急冷<sup>[2]</sup>。炭黑的微观结构、粒子形态和 表面性能都极为特殊,表征炭黑的常规参数主要 有比表面积、吸油值、着色强度、加热减量、灰分含 量、甲苯抽出物透光率等。甲苯抽出物透光率主 要与炭黑纯净度有关,不完全燃烧的原料油或者 烃类物质沉积在炭黑表面越多,甲苯抽出物透光 率越低。

除常规参数外,填料的表面能已经成为公认 的影响填料补强性能的参数。反相色谱(IGC)已 经被证明是一种用来表征橡胶与其他物质,如石 墨<sup>[3]</sup>、碳纳米管<sup>[4]</sup>等相容性非常高效、可信、方便 的方法<sup>[5]</sup>。IGC已经被广泛应用于炭黑、白炭黑 等各种填料的表面能测试<sup>[6-13]</sup>,从IGC得到的信 息进一步明确了表面能在橡胶补强中所起的作

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0307100)

E-mail:lum@everi.com.cn

用<sup>[14]</sup>。炭黑的表面能主要与比表面积有关,比表 面积越大,表面能越高,补强性能越好<sup>[7]</sup>。在惰性 气体中将炭黑高温热处理,其表面的含氧官能团 逐渐分解,炭黑表面高能位点逐渐暴露,表面能随 之变大;用硝酸将炭黑表面氧化,表面能色散分量 显著降低,所以除比表面积外,表面能还与炭黑的 表面化学息息相关<sup>[15]</sup>。

本工作对气相色谱仪进行改装,将炭黑填充 在不锈钢柱内作为固定相,已知试剂(正烷烃)作 为探针。以炭黑N234作为参比物,考察了具有相 同比表面积、不同甲苯抽出物透光率的炭黑N134 的表面能,重点分析甲苯抽出物透光率对炭黑表 面色散分量的影响。

#### 1 实验

#### 1.1 主要原材料

炭黑N134,A,B,C,D,E厂家产品,参数见表 1;炭黑N234,卡博特(中国)投资有限公司产品;甲 烷,青岛恒安气体有限公司产品;正丁烷,青岛恒 丰祥气体有限公司产品;正戊烷和正庚烷,国药集

表1 炭黑参数

项目	炭黑N134					炭黑
	А	В	С	D	Е	N234
甲苯抽出物透光率/%	77	82	89	97	99	92
氮吸附比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	143	143	142	146	146	119

作者简介:路明(1990—),女,山东聊城人,怡维怡橡胶研究院 有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶补强相关基础研究及产品开 发工作。

团化学试剂有限公司产品;正己烷,天津市大茂化 学试剂厂产品。

#### 1.2 主要测试仪器

7890B型气相色谱仪和氢离子火焰检测器,安 捷伦科技有限公司产品。

# 1.3 试样制备及测试

将炭黑过标准筛,得到直径0.3~0.5 mm的 炭黑颗粒,将样品填入直径为2.17 mm的不锈钢管 中,记录装入样品的质量。将填充柱装在气相色 谱仪上,载气为氦气,氦气流速为21 mL•min<sup>-1</sup>,隔 垫吹扫流量为1 mL•min<sup>-1</sup>,检测器空气流量为400 mL•min<sup>-1</sup>,氢气流量为30 mL•min<sup>-1</sup>,尾吹气流 量为25 mL•min<sup>-1</sup>。将填充柱在180 ℃下运行999 min,使信号基线稳定。测试温度为180 ℃,测试时 将探针与甲烷一起注入进样口。

甲苯抽出物透光率采用GB/T 3780.15—2016 《炭黑 第15部分:甲苯抽出物透光率的测定的标 准》进行测试。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 测试原理

填料的表面能一般采用无限稀释法测定。当 无限稀释的探针分子与填料表面发生吸附-解吸 时,可以忽略气体分子之间的相互作用,保留时间 的长短只与探针与填料的相互作用有关。探针与 填料的相互作用越强,吸附-解吸过程越慢,保留 时间越长;二者的相互作用越弱,吸附-解吸过程 越快,保留时间越短,即可通过保留时间的长短表 征探针分子与固相表面的相互作用。填料的表面 自由能(y<sub>s</sub>)主要由色散分量和极性分量组成,其他 相互作用一般忽略不计。色散分量用来表征填料 与其他物质的相互作用力,极性分量主要包括偶 极-偶极相互作用、氢键、酸碱相互作用等。表面 能色散分量具体计算方法如下<sup>[6-10,16]</sup>。

标准状态下的探针吸附自由能  $(\Delta G^{\circ})$  通过公式 (1) 求得。

$$\Delta G^{0} = -RT \ln(\frac{CV_{\rm N}}{Sg}) \tag{1}$$

式中:R为气体常数,8.314 J•(mol•K)<sup>-1</sup>;T为柱 温,K;C为常数,299;S为填料比表面积,m<sup>2</sup>•g<sup>-1</sup>; g为填充柱中所装填料质量,g; $V_N$ 为正烷烃保留体 积,通过公式(2)求得。

$$V_{\rm N} = Dj(t_{\rm r} - t_{\rm m})(1 - \frac{P_{\rm W}}{P})\frac{T}{T_{\rm f}}$$
(2)

式中:D为通过皂膜流量计测得的流速, mL•min<sup>-1</sup>; $t_r$ 为保留时间,min; $t_m$ 为设备的死时间,通常通过甲烷测得,min; $P_W$ 为室温下的纯水蒸 气压力,kPa;P为色谱柱压力,kPa; $T_f$ 为实验室温 度,K;j为James-Martin校正因子,用于校正流入色 谱柱的压力 $P_i$ 和流出色谱柱的压力(大气压力) $P_o$ 的不同,通过公式(3)计算。

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_{\rm i}/P_{\rm o})^2 - 1}{(P_{\rm i}/P_{\rm o})^3 - 1}$$
(3)

以正烷烃(正丁烷、正戊烷、正己烷、正庚烷 等)作为探针,测得其吸附自由能ΔG<sup>°</sup>。随着碳原 子数的增大,正烷烃的吸附自由能成线性升高。

亚甲基的吸附自由能 ( $\Delta G_{CH_2}$ ) 可通过公式 (4) 求得。

$$\Delta G_{\rm CH_2} = -RT \ln \frac{V_{\rm N(n)}}{V_{\rm N(n+1)}} \tag{4}$$

式中, W<sub>(n)</sub>和W<sub>(n+1)</sub>分别代表含有n和(n+1)个碳 原子的正烷烃的保留体积。

炭黑的表面自由能色散分量(<sub>γ</sub><sup>d</sup>)可以通过公式(5)计算。

$$\gamma_{\rm s}^{\rm d} = \frac{\Delta G_{\rm CH_2}^2}{4N^2 a^2 \gamma_{\rm CH_2}} \tag{5}$$

式中:N为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;a为 一个亚甲基基团所占面积, $0.06 \text{ nm}^2$ ; $\gamma_{CH}$ 为一个亚 甲基的表面自由能,mJ•m<sup>2</sup>。

亚甲基的表面自由能可通过公式(6)计算。

#### 2.2 正烷烃的吸附自由能

采用无限稀释法测试炭黑的表面能。根据 探针在色谱柱中的保留时间计算正丁烷、正戊烷、 正己烷、正庚烷在不同炭黑表面的吸附自由能。 将正烷烃的吸附自由能与正烷烃的碳个数(*C<sub>n</sub>*)作 图,如图1所示。

从图1可以看出:正烷烃在A和B两厂炭黑 N134表面的吸附自由能几乎一致,且最低,甚至 比比表面积更小的炭黑N234表面更低;随着甲苯 抽出物透光率的升高,正烷烃在炭黑N134表面的 吸附自由能呈上升趋势,即相互作用增强,吸附-



# **图1** 正烷烃的吸附自由能与正烷烃的碳个数的关系 解吸速率变慢。

正烷烃的碳个数与正烷烃的吸附自由能的 曲线斜率即为一个亚甲基在炭黑表面的吸附自由 能。从图1还可以看出,随着炭黑N134的甲苯抽 出物透光率提高,斜率逐渐增大,依次为5.667, 5.677,6.755,7.520和8.381 kJ•mol<sup>-1</sup>,参比炭黑 N234的斜率为6.506 kJ•mol<sup>-1</sup>,即亚甲基在炭黑 表面的吸附自由能逐渐升高,这与正烷烃在炭黑 表面的吸附自由能变化趋势一致。

### 2.3 炭黑的表面能色散分量

由公式(5)和(6)计算炭黑的表面能色散分量,表面能色散分量与甲苯抽出物透光率关系如图2所示。





参比炭黑N234的表面能色散分量为307.9 mJ•m<sup>-2</sup>,当甲苯抽出物透光率为77%和82%时,炭黑N134的表面能色散分量为233.6和234.5 mJ•m<sup>-2</sup>,比炭黑N234的表面能色散分量低约

24%;当甲苯抽出物透光率大于82%时,随着甲苯 抽出物透光率的提高,炭黑N134的表面能色散分 量线性提高,当甲苯抽出物透光率为99%时,炭黑 N134的表面能色散分量为511.0 mJ•m<sup>-2</sup>,比A厂 炭黑N134的表面能色散分量提高119%。

已知炭黑的表面能来自于晶体边缘的微观 结构,炭黑粒径越小和比表面积越大,炭黑的高能 位点越多和表面能越大<sup>[17]</sup>。甲苯抽出物透光率越 低,沉积在炭黑表面的原料油及烃类小分子物质 越多,这些小分子物质覆盖炭黑表面的活性点,使 活性点减少,表面能色散分量降低。

表面能色散分量可以用来表征填料与低极 性聚合物如NR的相互作用,填料的表面能色散分 量越高,聚合物-填料的相互作用越强;填料的表 面能色散分量越低,聚合物-填料的相互作用越 弱<sup>[7]</sup>。聚合物-填料的相互作用与硫化胶性能息息 相关,聚合物-填料的相互作用强,填料的补强效 果好,硫化胶的300%定伸应力与100%定伸应力的 比值大,耐磨性能优良<sup>[15]</sup>。

甲苯抽出物透光率低表明炭黑表面能色散分 量低,聚合物-炭黑的相互作用弱,炭黑的补强性 能差。所以,在炭黑生产过程中,应重视甲苯抽出 物透光率指标。通过优化反应炉直径和长度,控 制燃烧强度、反应温度、反应时间和停留时间,可 以生产出表面干净、纯度高的炭黑<sup>[17]</sup>。

#### 3 结论

当炭黑表面被原料油或者烃类物质覆盖时, 甲苯抽出物透光率较低,炭黑的表面能色散分量 低,聚合物与炭黑的相互作用弱;随着甲苯抽出物 透光率的提高,炭黑N134的表面能色散分量呈线 性增大,聚合物-填料的相互作用逐渐增强,炭黑 N134的补强性能得到改善。因此炭黑生产企业应 通过工艺和原材料控制,提高炭黑表面纯净度。

#### 参考文献:

- [1] 崔海超,陈仙辉,王城,等.等离子体法炭黑工艺与炉法炭黑工艺的 烟对比分析[J].化工学报,2018,69(7):2815-2821.
- [2] 黄响,陈林冬.低含量多环芳烃环保型炭黑生产工艺研究碳素材 料[J].化工技术与开发,2019,48(2):52-56.
- [3] Ferguson A, Cafrey I T, Backes C, et al. Differentiating Defect and

Basal Plane Contributions to the Surface Energy of Graphite Using Inverse Gas Chromatography[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28 (17):6355–6366.

- [4] Imbernon L, Oikonomou E, Norvez S, et al. Chemically Crosslinked yet Reprocessable Epoxidized Natural Rubber via Thermo–activated Disulfide Rearrangements[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6 (23) : 4271–4278.
- [5] Negin Farshchi, Ali Abbasian, Kambiz Larijani. Is Inverse Gas Chromatography (IGC) : A Convenient Method to Determine Compatibility of Rubber Materials[J]. Chromatographia, 2019, 82 (11):1709–1719.
- [6] Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler–Elastomer Interactions. Part I. Silica Surface Energies and Interactions with Model Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64 (4):559–576.
- [7] Wang M J, Wolff S, Donnet J B. Filler–Elastomer Interactions. Part III . Carbon–black Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1991, 64 (5) : 714– 736.
- [8] Wolff S, Wang M J. Filler–Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65 (2): 329–342.
- [9] Wang M J, Wolff S. Filler-Elastomer Interactions. Part V. Investigation of the Surface Energies of Silane-modified Silicas[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1992, 65 (4):715-735.
- [10] Wolff S, Wang M J, Tan E H. Filler-Elastomer Interactions. Part

 $\mathbb{W}.$  Study on Bound Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (2), 163–177.

- [12] Tan E H, Wolff S, Haddeman M, et al. Filler-Elastomer Interactions. Part IX . Performance of Silicas on Polar Elastomer[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (4):594-604.
- [13] Barthel H, Balard H, Bresson B, et al. Hydroxylation of Amorphous Fumed Silicas Demonstrated by IGC, Solid-state NMR and IR Spectroscopies[J]. Organosilicon Chemistry V, 2003. https://doi. org/10. 1002/9783527619924. ch116
- [14] Zhang W J, Leonov A I. IGC Study of Filler–Filler and Filler– Rubber Interactions in Silica–filled Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81 (10) :2517–2530.
- [15] 王梦蛟.填料-弹性体相互作用对填充硫化胶滞后损失、湿摩擦性能和磨耗性能的影响[J].轮胎工业,2007,27(12):712-720.
- [16] Wang M J. Application of Inverse Gas Chromatography to the Study of Rubber Reinforcement[C]. Powders and Fibers:Interfacial Science and Applications. Boca Raton, Florid, USA: CRC Press-Taylor and Francis Group, 2006:123–168.
- [17] 游高军,梁明勇,史瑞杰.高纯度炭黑生产技术和应用探讨[J].橡 胶科技,2019,17(1):41-44.

收稿日期:2020-03-16

# Relationship between Surface Free Energy of Carbon Black and Light Transmittance of Toluene Extract

LU Ming, ZHANG Hongxia, HE Fujin, LI Ming, ZHANG Chao, YI Liming (EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: Surface energy of carbon black (CB) N134 with the same specific surface area and different light transmittance of toluene extract (LTTE) was measured by inverse gas chromatography to investigate the effects of LTTE of CB on surface energy. The results showed that, the dispersive component of surface energy of CB N134 was low when the LTTE was low, because the high energy site of CB crystal edge was occupied by the incomplete combustion oil and alkanes. When the LTTE was 77%, the dispersive component of surface energy of CB N134 was 233. 6 mJ  $\cdot$  m<sup>-2</sup>, which was about 24% lower than that of CB N234 with 92% LTTE. The dispersive component of surface energy of CB N134 increased linearly with the LTTE increasing when the LTTE was higher than 82% and reached 511. 0 mJ  $\cdot$  m<sup>-2</sup> when the LTTE was 99%. The manufacturers of CB could improve purity and quality of CB by controlling production process and raw material.

Key words: carbon black; surface energy; dispersive component; toluene extract; light transmittance; n-alkanes; adsorption free energy; inverse gas chromatography