

炭黑颗粒尺寸和形态特征的透射电子显微镜分析

郑善亮, 郑丽娜, 吴爱芹, 刘爱芹

(怡维怡橡胶研究院有限公司, 山东 青岛 266045)

摘要:用透射电子显微镜(TEM)分析炭黑颗粒尺寸和形态特征。结果表明:采用本研究TEM炭黑形貌分析(软件分析)方法测试的炭黑初级粒子平均粒径与炭黑初级粒子粒径标称值相符,炭黑形态特征与实际相符,炭黑电镜比表面积变化趋势与统计吸附层厚度表面积相同。该方法数据准确、可靠,分析高效、便捷。

关键词:透射电子显微镜;炭黑;聚结体;初级粒子;颗粒尺寸;形态特征

中图分类号:O766⁺.1;TQ330.38⁺1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)05-47-05

炭黑是橡胶的主要补强剂,炭黑的微观形貌是影响其补强性能的重要因素。透射电子显微镜(TEM)技术和软件开发水平不断提高,为量化统计炭黑微观形貌提供了可能。

目前炭黑分类通常采用美国材料与试验协会(ASTM)标准ASTM D 1765—2006《橡胶用炭黑标准分类系统》^[1],主要指标为炭黑的DBP吸值、氮吸附比表面积、着色强度和倾注密度等。该方法可以从宏观上对炭黑进行统计分类,但缺点是无法表征炭黑的微观形貌。

炭黑为大量独立存在的聚结体,而聚结体由众多初级粒子经化学键连接后堆积而成。对于不同炭黑,由于组成聚结体的初级粒子尺寸和数量不同,导致聚结体的形态特征(结构)不同,从而致使其在橡胶中的补强效果不同,因此有必要将炭黑的微观形貌作为炭黑分类的参考指标。

ASTM D 3849—2004^[2]包含了炭黑的TEM表征和图像分析,但该方法仅涉及炭黑颗粒(包括初级粒子和聚结体)的尺寸统计,而基本没有涉及炭黑聚结体的形态特征分析。

本工作借鉴ASTM D 3849—2004,进行炭黑制样、TEM表征、图像和软件分析,量化统计和分析炭黑颗粒的尺寸和形态特征,为炭黑的分类、鉴定和使用提供指导。

作者简介:郑善亮(1981—),男,山东青岛人,怡维怡橡胶研究院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶材料的电子显微镜表征工作。

1 实验

1.1 主要设备和仪器

DTD-3R型超声波清洗器,鼎泰(湖北)生化科技设备制造有限公司产品;Tecnai G2 F30型TEM,美国FEI公司产品;3QDS-30型氮吸附比表面积分析仪,美国康塔仪器公司产品。

1.2 炭黑和试剂

炭黑,牌号为N134,N234,N330和N660,美国卡博特公司产品;三氯甲烷(分析纯),南京化学试剂有限公司产品。

1.3 样品制备(以炭黑N134为例)

第1步:称取10 mg炭黑放入离心管中,用移液枪向离心管中注入2 mL三氯甲烷,将离心管置于离心管支架上,并在超声波清洗器内超声分散约5 min。

第2步:另准备一支2 mL离心管,也用移液枪向离心管中注入2 mL三氯甲烷,然后用移液枪吸取第1步中分散好的0.5 mL炭黑溶液(炭黑为炭黑N234,N330或N660,需酌情增大移取量)注入。将离心管置于离心管支架上,并在超声波清洗器内再次超声分散约5 min。

第3步:将一张定性滤纸置于通风橱台面上,并将超薄碳支持膜放在滤纸上方(正面朝上),用移液枪吸取第2步中分散好的炭黑溶液,滴1滴于超薄碳支持膜上,干燥后待用。

1.4 TEM成像

将载有炭黑样品的碳支持膜置于样品杆前端固定,并将样品杆插入TEM预抽室,2 min后送

入镜筒。打开电子枪并在低倍率下找到样品,然后将倍率放大为5 900,再进行合轴、像散调整、聚焦。为提高图像衬度,可选用20 μm 物镜光阑,并在谢尔策欠焦条件下进行拍摄。

选好位置后插入CCD相机开始连续导航拍摄,共拍摄约50张图像(如图1所示)(炭黑为单个聚结体较大的炭黑N234,N330或N660,应酌情增加图像数量),使所有图像的聚结体总数为3 000左右。

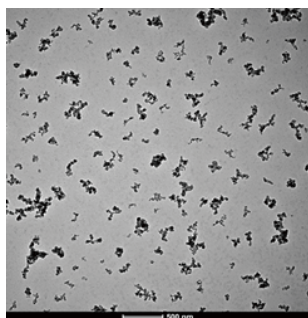


图1 炭黑N134的TEM图像

1.5 炭黑形貌分析(软件分析)

1.5.1 参数

在炭黑形貌分析软件中,每个聚结体的直接测量参数包括如下5个:炭黑聚结体面积(A ,如图2所示), nm^2 ;炭黑聚结体周长(P ,如图3所示), nm ;炭黑聚结体凸圆的Feret直径(L_i ,如图4所示), nm ;聚结体凸圆Feret直径中的最大值($L_{\max}$)和最小值($L_{\min}$), nm 。

每个聚结体的计算数据包括如下9个:每个聚结体等效圆直径(D)= $(4A/\pi)^{1/2}$, nm ;每个聚结体聚结系数(α)= $13.092(P^2/A)^{-0.92}$;每个聚结体内初级粒子平均粒径(d_p)= $\alpha P A/P$, nm ;每个聚结体体积(V_A)= $(8/3)A^2/P$, nm^3 ;每个聚结体内初始粒子平均体积(V_p)= $\pi d_p^3/6$, nm^3 ;每个聚结体内初级粒子数量(n)= V_A/V_p ;每个聚结体凸圆周长(C)= $(\sum \pi L_i)/16$, nm ;每个聚结体结构度(S)= P/C ;每个聚结体不等轴度(H)= $L_{\max}/L_{\min}$ 。

炭黑颗粒尺寸的统计数据包括如下14个:炭黑初级粒子总数量(n_t)= $\sum n$;炭黑初级粒子平均粒径(m)= $(\sum n \times d_p)/n_t$, nm ;炭黑初级粒子粒径标准偏差(sd)= $[\sum n(d_p - m)^2/(n_t - 1)]^{1/2}$, nm ;炭黑初级粒子重均粒径(w_m)= $(\sum n \times d_p^4)/(\sum n \times d_p^3)$, nm ;炭黑初级粒子粒径不均匀指数(h_i)= w_m/m ;炭黑

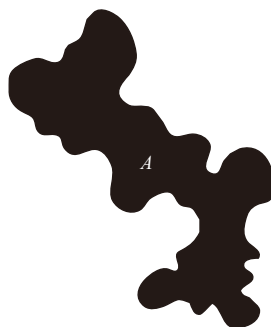


图2 A示意

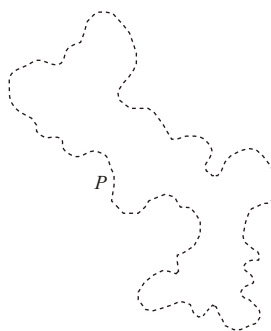
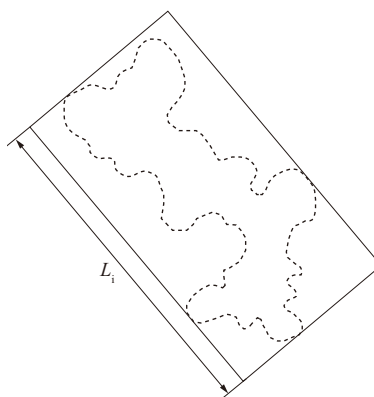


图3 P示意



以四边形凸圆为例。聚结体实际上多为三十二边形凸圆,相当于将Feret边旋转16次,每次旋转 11.25° ,共16个 L_i 值。

图4 L_i 示意

初级粒子面均粒径(d_{sm})= $(\sum n \times d_p^3)/(\sum n \times d_p^2)$, nm ;炭黑电镜比表面积(EMSA)= $6\,000/(\rho \times d_{sm})$ ($\rho=1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;炭黑聚结体总数(N_t),通常为3 000左右;炭黑聚结体平均粒径(M)= $\sum D/N_t$, nm ;炭黑聚结体粒径标准偏差(SD)= $[\sum (D-M)^2/(N_t-1)]^{1/2}$, nm ;炭黑聚结体重均粒径(W_M)= $\sum D^4/\sum D^3$, nm ;炭黑聚结体粒径不均匀指数(H_i)= W_M/M ;炭黑聚结体结构度(S_i)= $(\sum S)/N_t$;炭黑聚结体不等轴度(H_i)= $(\sum H)/N_t$ 。

1.5.2 分析

本研究TEM炭黑形貌分析软件1.0界面(如图5所示)主要由3个区域组成:图像区域、参数设置区域、分析数据输出区域。点击读入图片按钮可将炭黑的TEM图像读入到图像区域。

(1) 图像参数设置(如图6所示)。首先设置标尺,一般选择手动,如所有图像标尺一致,则可勾选统一。将标尺数值填入方框内,按住鼠标左键沿图像标尺画一条与标尺等长的线段,最后点击鼠标右键完成设置。调节最大值与最小值拖拉条设置聚结体连通阈值,使每个聚结体都成为一个独立的连通阈,以便测量 A 、 P 、 L_i 。调节面积最大值与面积最小值拖拉条筛选聚结体,滤除团聚的

较大聚结体和碎片状的较小聚结体。

(2) 炭黑颗粒尺寸的计算和输出(如图7所示)。点击尺寸计算按钮,测量每个聚结体的 A 和 P ;然后点击尺寸输出按钮,输出计算数据。

(3) 炭黑颗粒形态特征数据的计算和输出(如图7所示)。点击形态计算按钮,测量每个聚结体的 L_i ,然后点击形态输出按钮,输出每个聚结体的计算数据 C 、 S 和 H 值,以及全部聚结体形态特征的统计数据 S_i 和 H_i 值。

(4) 炭黑初级粒子粒径分布曲线的输出(如图8所示)。点击生成曲线按钮,自动生成初级粒子粒径分布曲线,横坐标为初级粒子粒径,纵坐标为对应初级粒子出现的概率。

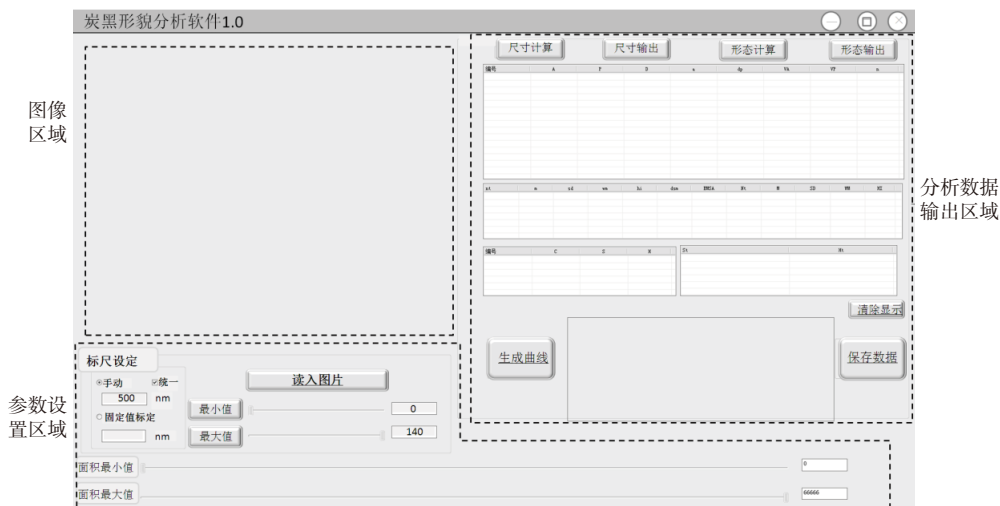


图5 炭黑形貌分析软件1.0界面

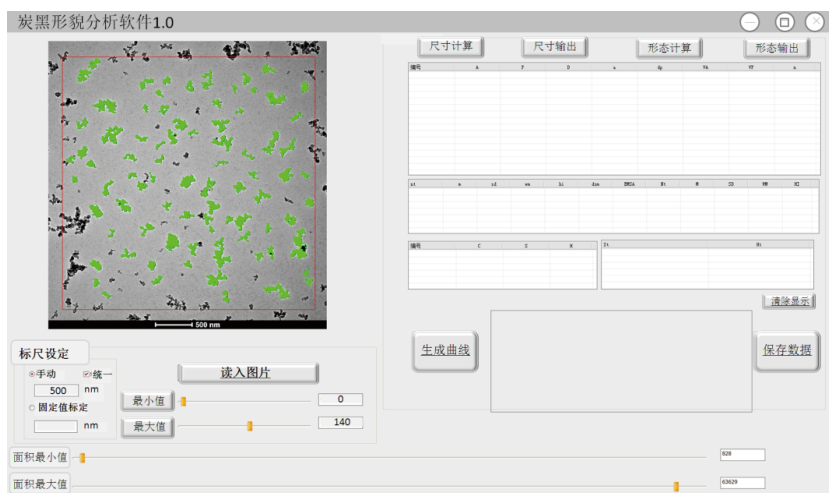


图6 图像参数的设置界面



图7 数据的计算和输出界面

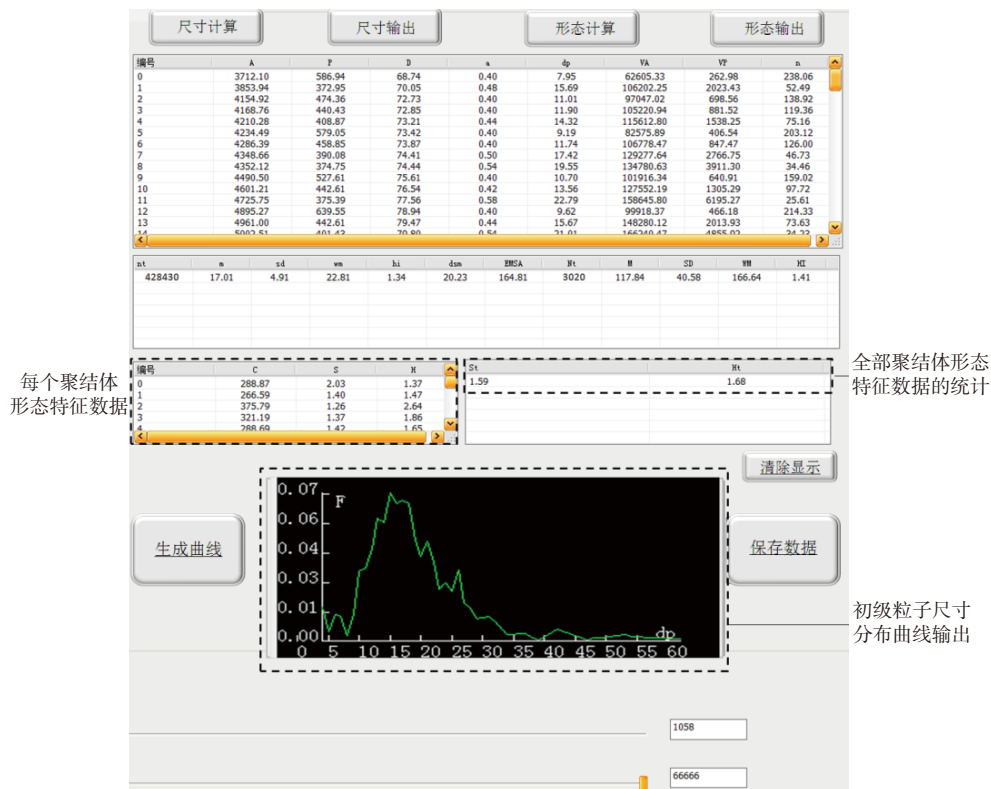


图8 初级粒子粒径分布曲线的输出界面

磨炭黑相符。

2 结果与讨论

炭黑颗粒尺寸和形态特征数据见表1。

从表1可以看出: 炭黑N134, N234, N330和N660的 m 与其初级粒子粒径标称值(分别为11~19, 20~25, 26~30和49~60 nm)相符^[3]; 与炭黑N330和N660相比, 炭黑N134和N234的 S_t 和 H_t 明显较大, 这与炭黑N134和N234本身为高结构超耐

炭黑的统计吸附层厚度表面积(STSA)与EMSA对比见表2。

从表2可以看出: 随着炭黑 m 增大, STSA和EMSA都呈明显减小趋势; 同种炭黑的EMSA比STSA大, 这是由于测试原理不同所致, STSA采用物理吸附进行测试, 而EMSA是通过炭黑TEM图像进行分析和计算。

表1 炭黑颗粒尺寸和形态特征数据

项 目	炭黑N134	炭黑N234	炭黑N330	炭黑N660
粒子尺寸数据				
m/nm	17.01	21.31	26.32	50.63
sd/nm	4.91	5.21	7.23	13.24
w_m/nm	22.81	26.01	30.9	60.14
h_i	1.34	1.22	1.17	1.19
d_{sm}/nm	20.23	23.02	28.57	56.21
$\text{EMSA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	164.77	144.8	116.67	59.3
M/nm	117.84	145.67	171.65	208.21
SD/nm	40.58	49.31	63.22	73.42
W_M/nm	166.64	199.69	244.96	288.64
H_i	1.41	1.37	1.43	1.39
聚结体形态特征数据				
S_i	1.59	1.61	1.46	1.31
H_i	1.68	1.66	1.56	1.53

3 结语

用TEM对炭黑成像,并用自主开发的炭黑形貌分析软件1.0分析TEM图像,获得炭黑颗粒尺寸和形态特征的量化统计数据。本方法测试的炭黑 m 与初级粒子粒径标称值相符,炭黑形态特征与实

表2 炭黑的SAST与EMSA $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

比表面积	炭黑N134	炭黑N234	炭黑N330	炭黑N660
STSA	136	110	80	41
EMSA	165	145	119	60

际相符,EMSA与STSA变化趋势相同。

本方法数据准确、可靠,分析手段高效、便捷。但炭黑形貌分析软件(第1版)仍存在一些不足之处,在今后将进行一些改进和提高。

参考文献:

[1] ASTM D 1765—2006, Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products[S].
[2] ASTM D 3849—2004, Standard Test Method for Carbon Black—Morphological Characterization of Carbon Black Using Electron Microscopy[S].
[3] Jean-Baptiste Donnet, Andries Voet. Carbon Black[M]. Michigan: University Microfilms International A Bell & Howell Information Company, 1991:20.

收稿日期:2017-11-06

Analysis of Size and Morphological Characteristics of Carbon Black Particle by Transmission Electron Microscope

ZHENG Shanliang, ZHENG Lina, WU Aiqin, LIU Aiqin
(EVE Rubber Institute Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: Analysis of the size and morphological characteristics of carbon black particle by transmission electron microscope (TEM) was carried out. The results showed that, using the morphology analysis method of carbon black by TEM and the software developed in this study, the average diameter of carbon black primary particle was consistent with the standard values, the morphological characteristics of carbon black was consistent with the actual structure, and the trend of electron microscope surface area (EMSA) was same as the statistical thickness surface area (STSA). This method provided accurate and reliable data, and analysis was efficient and convenient.

Key words: transmission electron microscope; caron black; aggregate; primary particle; particle size; morphological characteristics

横滨橡胶开发超大型浮式气动橡胶护舷

中图分类号:TQ336.4 文献标志码:D

日本横滨橡胶有限公司宣布开发出世界上最大的浮式气动橡胶护舷,护舷直径达6 m。浮式生产储卸船系统(LNG-FPSO)必须能够高效、安全地在海上卸载和转移液化天然气(−160 ℃温度下

储存)运送船。横滨橡胶新开发的超大型护舷有助于提高液化天然气运送船卸载操作的安全性。

气动护舷是一种充气的减震橡胶制品,它漂浮在两艘船之间或船与码头之间,以防止船移动时对其他船体和码头造成的损害。超大型护舷可用于各种大型海上安全施工工作。

(钱伯章)