

接枝纳米炭黑的制备

李仙会, 吴驰飞

(华东理工大学 材料科学与工程学院 高分子合金研究室, 上海 200237)

摘要: 利用机械剪切的方法, 进行炭黑表面的原位接枝, 在强大剪切力的作用下, 炭黑聚集体被打碎, 得到了接枝纳米炭黑。对该纳米炭黑用场发射扫描电镜、原子力显微镜、热失重分析和红外光谱分析等进行了研究表征。热失重和红外分析表明, 接枝物接枝到纳米炭黑表面。FESEM 和 AFM 则表明通过上述接枝后, 纳米炭黑粒子分散均匀, 且粒径接近原生粒径。实验表明最佳的型腔填入量为 60%~70%。

关键词: 纳米炭黑; 机械力; 原位接枝

从 1912 年被发现对橡胶具有很好的补强作用, 能赋予橡胶较高模量、低生热和高补强能力, 特别是能显著提高轮胎耐磨性能以后, 炭黑就成为一种非常重要的工业原料, 用于高分子材料的增强、赋予特殊功能、改善加工性能和增量效应等, 因而在橡胶等诸多行业被广泛应用。

但众所周知, 炭黑的原生粒子小, 比表面积大, 表面能高, 粒子间存在很强的自聚作用, 是一种难分散的填料。同时, 炭黑表面的官能团含量低, 与其它物质的亲和力小, 很难稳定分散在各种极性和非极性溶剂以及聚合物基体中, 限制了其应用。

为了提高炭黑在聚合物基体及溶剂中的分散稳定性, 炭黑的表面改性备受关注。

到目前为止, 人们对炭黑已经进行了大量的表面物理和化学改性的研究, 如表面活性剂吸附处理、偶联剂处理、等离子体处理等; 另外一种常用的和有效的化学改性炭黑的手段就是在炭黑表面进行聚合物接枝改性, 通过炭黑表面的高分子接枝, 在其表面形成一层高分子层, 利用高分子层间相互作用, 使炭黑得以稳定分散。

经上述各方法改性的炭黑在有机溶剂和聚合物基体中的分散性能都有较大的改善, 特别是经聚合物接枝改性的炭黑, 除具有炭黑本身的优良特性外, 还具有高分子材料的一些优异性能, 是一类新型功能化无机/有机杂化材料。

然而这些炭黑的改性方法通常是在溶液中进行, 炭黑颗粒的尺寸控制困难, 且工艺复杂, 不利于工业化生产。

本研究采用机械剪切的方法, 在炭黑表面进行原位接枝, 在强大剪切力的作用下, 炭黑聚集体被打碎, 得到接枝纳米炭黑。其可应用于抗静电的涂料、油墨领域, 也可用于制备具有特殊功能的新型纳米复合材料, 如各向异性的导电材料、抗静电材料及超韧性工程塑料等。

1 实验部分

1.1 实验原料

炭黑 N220, 三菱化学工业株式会社产品; 接枝化合物, 自制。

1.2 纳米炭黑的制备

将炭黑和接枝化合物按比例混合均匀, 在一定条件下, 于 Haake 旋转流变仪中混炼得接枝炭黑。然后在索氏抽提器中抽提 72h, 以除去未接枝的化合物。

1.3 表征

1.3.1 热失重分析(TGA)

用热失重分析仪(SDT Q600 V5.0 Build 63, TA, 美国)进行热失重分析。氮气保护, 测试温度范围: 室温~800℃, 升温速率为每分钟 10℃。

1.3.2 红外分析(FTIR)

使用红外光谱仪(Nicolet AVATAR360 FT

IR) 采用表面反射的模式进行分析。

1.3.3 场发射扫描电镜(FESEM)

取一定量接枝炭黑样品在丙酮中超声分散 15min, 再把分散好的悬浮液滴在平整的铜样品台上, 待丙酮挥发干净, 用场发射扫描电镜(JSM 6700, JEOL, 日本)观察。

1.3.4 原子力显微镜(AFM)

悬浮液滴于云母上, 用原子力显微镜(Digital Instruments Nanoscope, 美国)观察。

1.3.5 粒径表征

取 0.01g 炭黑样品分散于 40ml 丙酮中, 超声分散 10min, 然后将上述溶液再稀释 20 倍, 再在同样的条件下超声分散 5min, 制得分散液。用激光粒度仪(Zeta Potential / Particle Sizer NICOMP 380 ZLS, 美国)进行粒度测试。

2 结果与讨论

2.1 炭黑接枝的表征

在用 Haake 旋转流变仪对炭黑混合物进行机械剪切作用时, 在剪切力的作用下, 炭黑聚集体被打碎, 而且, 接枝化合物同时被原位接枝到炭黑表面。为了证明接枝的发生, 进行了如下表征。

图 1 是接枝炭黑和原炭黑的 TG 曲线分析。从图 1 可以看出, 对于原炭黑而言, 其从室温升到 800℃的失重约为 3.5%。这部分失重主要是炭黑表面的挥发分的失重所致。而经过接枝的炭黑, 从室温到 800℃的失重量约为 11%。而且接枝化合物的失重起始温度大约在 300~350℃之间, 这与接枝炭黑的失重温度相吻合, 说明接枝炭黑的失重是接枝物的失重所致。

图 2 为接枝炭黑的 FTIR ATR 图谱分析。2916、2847 cm^{-1} 处为甲基特征吸收峰, 1713 为 C=O 特征吸收峰, 1574、1512 为苯环双键的特征吸收峰, 1254、1082 处为 C-O 特征吸收峰。这也表明化合物接枝到炭黑表面, 与前述的 TGA 结果相吻合。

3.2 纳米炭黑的形貌观察

上述的研究表明, 接枝化合物确实被原位接枝到了炭黑的表面。而且在机械剪切力的作用下, 炭黑聚集体也被打碎。对所得的纳米炭黑进一步进行表征。

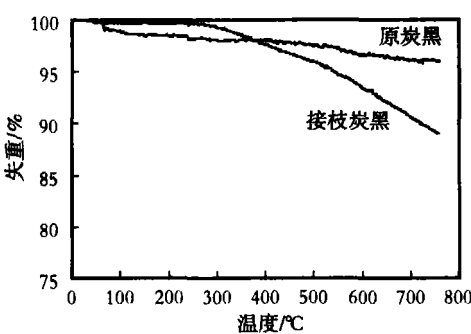


图 1 接枝炭黑和原炭黑的 TG 曲线

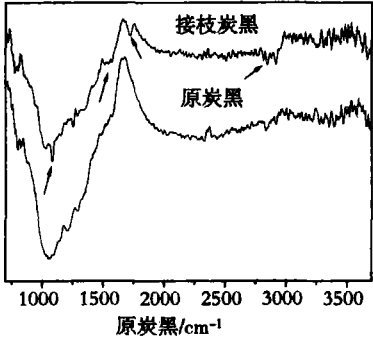


图 2 接枝炭黑和原炭黑的 FTIR ATR 光谱

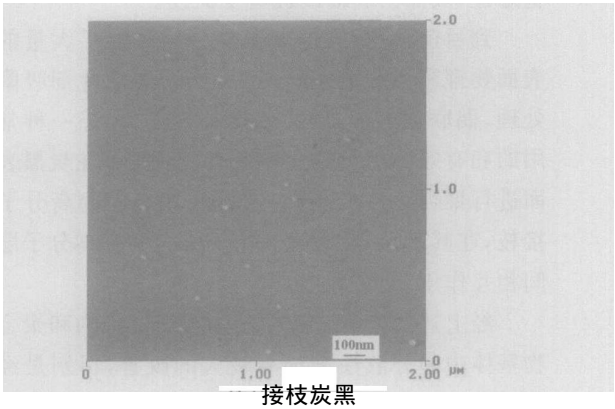
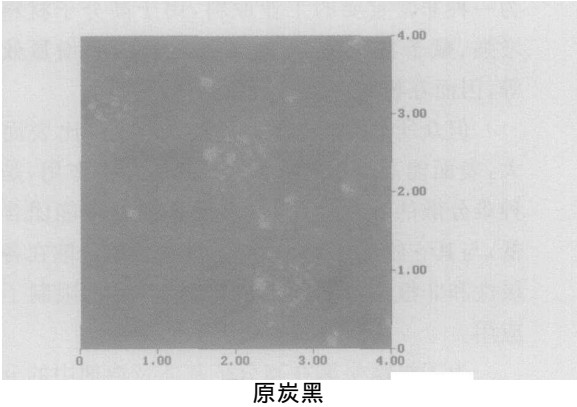
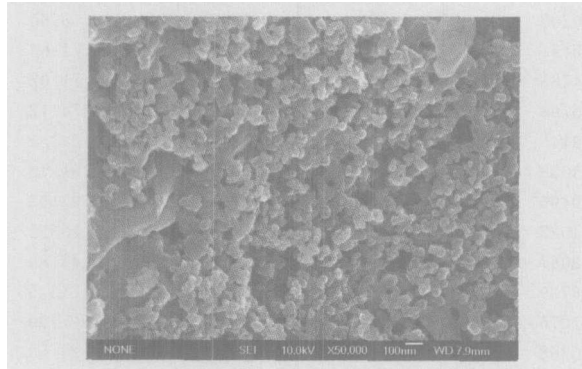


图 3 接枝炭黑和原炭黑的 AFM 照片

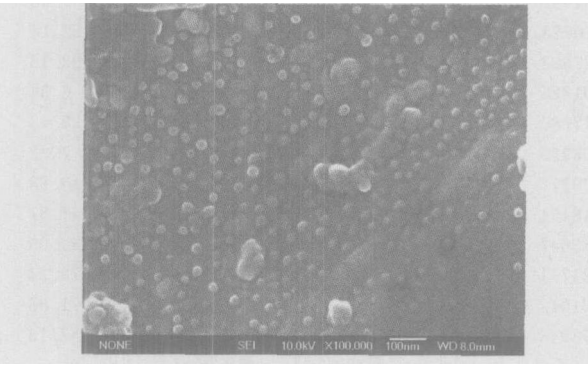
首先, 用原子力显微镜对接枝处理前后的炭

黑进行观察。图 3 是原炭黑和接枝炭黑的 AFM 图像。由图 3 可以明显地看到, 原炭黑是以聚集体的形式存在的, 而且粒径很大, 而接枝炭黑则均匀的分布在整个视场内, 且粒径在 20 ~ 40nm, 与原生粒子的粒径相当。

图 4 是原炭黑和接枝炭黑的 FESEM 照片。从图可以看出, 原炭黑主要是以聚集体和团聚体的结构存在, 几乎没有单个存在的原生粒子。而接枝炭黑则绝大部分是以原生颗粒的形式存在, 具有良好的分散性。FESEM 的结果与 AFM 的结果相一致。表明经过强大的机械剪切力的作用, 炭黑聚集体确实被打碎。以上的结果表明, 经过强大剪切力的作用, 炭黑的聚集体被打碎, 同时接枝化合物接枝到了炭黑表面。



原炭黑



接枝炭黑

图 4 接枝炭黑和原炭黑的 FESEM 照片

3.3 制备条件的优化

纳米炭黑的制备条件对其有较大的影响, 其中物料在 Haake 旋转流变仪中的型腔填入量对炭黑影响较明显。Haake 旋转流变仪不同型腔填入量对接枝率的影响是, 当填入量分别为 53%、59%、64%、75% 时, 接枝炭黑的失重分别为 26.8%、40.0%、50.2%和 11.0%。可以看出, 随

着型腔填入量增大, 其接枝率增加, 到 64%时接枝率最大, 而 75%时, 接枝率又降低, 这是因为填入量太大, 使得炭黑紧紧包裹在转子周围, 因而达不到效果。

图 5 是不同型腔填入量的粒径测试结果(图中给出的是体积分布)。从图中看到, Haake 的型腔填入量为 59%和 64%时, 其粒径的测试结果最小。而粒子小, 则表面积大, 接枝的机会就多, 因而接枝率就大。

上述两者结果一致, 说明型腔的最佳填入量为 60% ~ 70%。

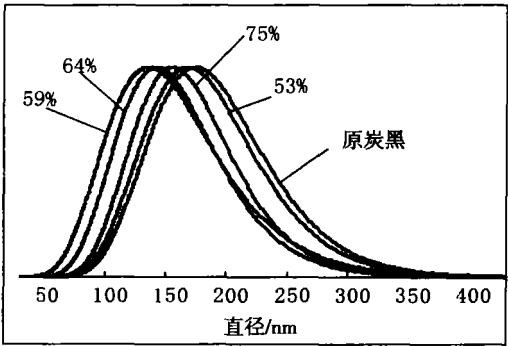


图 5 不同型腔填入量的粒径测试结果

4 结论

1. 借助强大机械力的作用, 实现了炭黑聚集体的粉碎, 并且在打碎聚集体的同时实现了原位接枝反应。
2. 通过热失重和红外分析, 表明了接枝化合物接枝到了纳米炭黑表面。
3. FESEM 和 AFM 的结果表明通过上述接枝后, 纳米炭黑粒子分散均匀, 而且粒径接近原生粒径。
4. 纳米炭黑的制备过程中型腔填入量的影响较明显, 实验表明最佳量为 60% ~ 70%。
5. 纳米炭黑的原创性已经得到国际橡胶研究权威——西敏夫、井上隆教授等的高度评价和国际著名企业的广泛关注。它可以广泛应用于(1)抗静电、导电及吸波纤维;(2)复印机、打印机用油墨及碳粉;(3)防紫外线薄膜;(4)高抗冲增韧工程塑料;(5)透明导电材料;(6)催化和电化学等方面。

参考文献: 略