

SiO₂-螺旋纳米碳纤维双相炭黑的制备及结合胶性能研究

罗少伶^{1,2} 陈 建^{1,2*} 代祖洋^{1,2} 聂 松^{1,2}

(1.四川理工学院材料科学与工程学院,自贡 643000;

2.材料腐蚀与防护四川省重点实验室,自贡 643000)

摘 要 双相炭黑是新型的填料,螺旋纳米碳纤维(HCNF)是具有特殊结构的炭材料。以气相生长 HCNF 为基础,通过原位生成法制备了双向炭黑——SiO₂/螺旋纳米碳纤维(SiO₂-HCNF),研究了 SiO₂-HCNF 的制备与性质。最后与炭黑 N330 和 HCNF 进行结合胶性能对比。结果表明:SiO₂-HCNF 结合胶的抗拉强度较天然橡胶(NR)提高了 0.2MPa,较 HCNF 结合胶提高了 0.098MPa,并且结合胶量也提高了 8.27%。

关键词 螺旋纳米碳纤维,双相炭黑,结合胶

Preparation and bound rubber's property of dual phase carbon black of SiO₂-HCNF

Luo Shaoling^{1,2} Chen Jian^{1,2} Dai Zuyang^{1,2} Nie Song^{1,2}

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

Abstract Dual phase carbon black is a new type of filler,and helical carbon nanofibers (HCNF) is a new carbon material with special structure. The manufacture and properties of dual phase carbon black (SiO₂-HCNF) were discussed,which was prepared by in-situ synthesis method used HCNF by chemical vapor deposition. Finally the properties of bound rubber was investigated by comparing SiO₂-HCNF with carbon black (N330) and HCNF. The tensile strength of bound rubber of SiO₂-HCNF was increased up to 0.2MPa compared with the nature rubber (NR) and 0.098MPa with HCNF,the bound rubber of SiO₂-HCNF content was increased to 8.27% compared with HCNF.

Key words helical carbon nanofiber,dual phase carbon black,bound rubber

橡胶制品中除生胶外均含有大量的填料^[1-3],可分为补强剂和填充剂。填充剂主要作用是增加体积,从而降低成本;补强剂主要作用是提高机械性能^[4-9]。炭黑是橡胶制品重要的补强剂和填充剂^[5],其赋予橡胶制品一系列的优异性能,如抗拉强度、硬度、疲劳寿命和磨耗性能等^[6-9],是不可或缺的填料。近年来,随着沉淀白炭黑的提出和绿色轮胎的推广,橡胶填料才慢慢改变^[5]。炭黑、白炭黑存在自身的优缺点^[4,10-11],为了达到最好的效果,实现炭黑和二氧化硅(SiO₂)优势互补和其他优异的效果,王梦蛟^[12]提出双相填料的概念,在炭黑生产流程中喷入

有机硅化合物,然后通过缺氧燃烧使得 SiO₂ 粒子沉积在炭黑表面,最后制得炭黑和 SiO₂ 的双相填料。双相炭黑是通过共价键构成复合材料,比未处理的炭黑表现出更为优异的综合性能^[12-14]。

螺旋纳米碳纤维(HCNF)因其形态的独特性,有独立的物理化学性能而得到众多专家的广泛关注和研究^[15]。经大量研究验证,加入少量的 HCNF 就能提高复合材料的机械拉伸性能^[16]。说明与等量其他填料相比,HCNF 补强后具有更大的体积分数,更强的结合力。

本实验首次在 HCNF 表面,运用原位生成法将

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川理工学院研究生创新基金(y2015007);自贡市科技创新苗子工程(2015CXM06)

作者简介:罗少伶(1992-),男,硕士研究生,主要从事新型碳材料的研究。

联系人:陈建(1963-),男,教授,主要研究方向为新型碳材料、专用树脂。

SiO₂ 颗粒沉积到 HCNF 上,制备出双相炭黑 SiO₂-HCNF。采用天然橡胶(NR)溶剂法制备结合胶,测定其拉伸性能。将多种填料如炭黑 N330、HCNF 和双相炭黑利用溶剂法制备得到结合胶,通过考察不同填料制得的结合胶的拉伸性能,探讨出 HCNF 进行改性的研究意义,最后得出双相填料的加入对 NR 的机械拉伸性能及其他性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

螺旋纳米碳纤维(HCNF),实验室以乙炔为碳源,纳米镍为催化剂自制;四氢呋喃(AR)、氨水(AR)、二甲氨基吡啶(DMAP,AR),成都市科龙化工试剂厂;硅酸四乙酯(TEOS,纯度≥99.9%),阿拉丁试剂有限公司;聚丙烯酸(PAA,重均分子量 $M_w \approx 3000$),上海晶纯试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),德国布鲁克公司;电子拉伸试验机(BLJ-B 型),济南三泉中石实验仪器有限公司。

1.2 双相炭黑的制备

首先,将化学气相沉积法制得的 HCNF 用 1:1 (质量比)的浓硫酸和浓硝酸混合溶液在 90℃ 酸化 2h,制得羟基化的 HCNF(HO-HCNF),洗涤干燥待用。

其次,分别称取 0.1g HO-HCNF、0.2g PAA、0.2g 二环己基碳二亚胺(DCC)和 0.02g DMAP 放入烧瓶中,加入 50mL 四氢呋喃超声振荡 30min,接着移入反应釜中 60℃ 磁力搅拌 48h。制得 PAA-G-HCNFs。

然后,分别称取 0.1g PAA-G-HCNFs、0.1g DCC 和 0.01g DMAP 倒入 80mL 无水四氢呋喃中超声分散。移入反应釜中并逐滴加 5mL 硅烷偶联剂 KH550。恒温 60℃ 进行磁力搅拌,所得产物即为 KH550-HCNF。

最后,称取 0.1g KH550-HCNF 于反应釜中,加入一定量 TEOS、1mL 氨水和 70mL 乙醇搅拌 12h,离心并用无水乙醇清洗,在 70℃ 真空干燥得到最终产物 SiO₂-HCNF。

1.3 双相填料结合胶的性能测试

将 2g NR 完全溶于 100mL 二甲苯,称取一定量的填料(SiO₂-HCNF、HCNF 和 N330)超声分散在 50mL 二甲苯中,将 NR 溶液与填料分散液混合,在 50℃ 下搅拌 10h 后在沙浴锅中 70℃ 干燥,得到 NR 与填料均匀混合的橡胶块。按照国家标准

GB/T 528—2009 测定橡胶的拉伸性能。称取 0.25g(m_1 ,g)橡胶块,浸泡在二甲苯中 48h,然后浸泡于丙酮中 24h,干燥后称量剩余质量(m_2 ,g),则可计算结合胶的含量 $w\% = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 HO-HCNF、PAA-G-HCNFs、KH550-HCNF 和 SiO₂-HCNF 的 FT-IR 谱图。

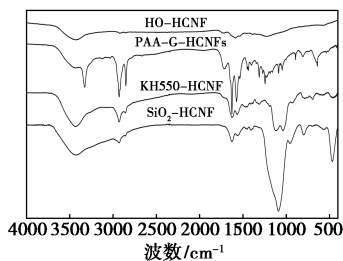


图 1 试样的 FT-IR 谱图

由图可知,在 HO-HCNF 的 FT-IR 谱图中有 3440cm⁻¹ 羟基峰,说明在此状态下,羟基是大量存在的,所以酸化的 HCNF 达到了期望的结果,表面产生了大量的羟基,制得了 HO-HCNF。在 PAA-G-HCNFs 的 FT-IR 谱图中,1720cm⁻¹ 处存在一个特征峰,判定为羰基峰,是由羧基和羰基共同作用产生的。因为羧基中存在的羰基的伸缩振动频率为 1720cm⁻¹ 左右,而游离态的羰基在 1760cm⁻¹ 左右。所以羧基为后续反应物表面提供了大量活性点。从 KH550-HCNF 的 FT-IR 谱图中可以看到,1556 和 3300cm⁻¹ 处是亚氨基的弯曲振动峰和伸缩振动峰,1045 和 2935cm⁻¹ 处是 C—O 键和 C—H 键的振动峰。另外,在 1121cm⁻¹ 处存在 Si—O 键的振动峰。从 SiO₂-HCNF 的 FT-IR 谱图中可以看到,796cm⁻¹ 处存在 Si—O—Si 的特征峰,证明了 SiO₂ 的存在。

将接枝产物用四氢呋喃反复震荡洗涤过后,官能团未改变,证明发生了化学反应,在表面接枝成功。通过 SiO₂-HCNF 各步反应产物的 FT-IR 谱图,证明 SiO₂-HCNF 是将 SiO₂ 接枝到 HCNF 表面,而非机械混合。

2.2 双相炭黑配方研究

不同 TEOS 加入量能够制得不同 SiO₂ 含量的 SiO₂-HCNF,可通过其结合胶的机械性能(抗拉强度和屈服强度)判定 SiO₂-HCNF 的性能,寻找到 TEOS 的最佳加入量,获得性能更好的 SiO₂-

HCNF。

TEOS 加入量对 SiO₂-HCNF 结合胶机械性能的影响如图 2 所示,图中 R_m 为抗拉强度,R 为屈服强度。由图可知,当 TEOS 加入量为 0.5g 时,制得 SiO₂-HCNF 结合胶的拉伸强度和屈服强度达到峰值,随着 TEOS 加入量的增加, SiO₂-HCNF 结合胶的拉伸性能依次下降。分析其原因,随着 TEOS 加入量的增加, SiO₂ 在 HCNF 表面的接枝量先增加,而后趋于饱和,加入量继续增加生成的 SiO₂ 未完全接枝,而是以 SiO₂ 单颗粒形式存在。在制备 SiO₂-HCNF 结合胶的过程中,未加入 KH550, SiO₂ 不能与 SiO₂-HCNF 结合胶完成分散,最终影响了 SiO₂-HCNF 结合胶的性能。因此,TEOS 最佳加入量为 0.5g。

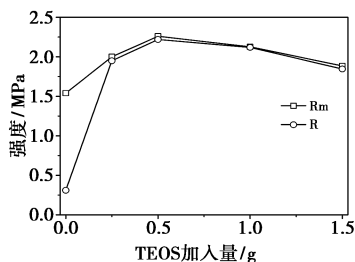


图 2 TEOS 加入量对 SiO₂-HCNF 结合胶机械性能的影响

2.3 不同填料所制结合胶的性能对比分析

不同填料加入量对结合胶抗拉强度的影响如图 3 所示。由图可知,随着填料加入量的增加,结合胶的抗拉强度呈现一个递增的趋势。加入相同量的反应产物, HCNF 的拉伸性能要优于 N330,而加入相同量 SiO₂-HCNF 时,产物的抗拉强度更高,提高了 0.2MPa。因此,在相同加入量下, SiO₂-HCNF 的拉伸性能比 HCNF 更优异,提高了 0.098MPa。并且,双相炭黑 SiO₂-HCNF 的生成某种程度上改善了 HCNF 的拉伸性能。

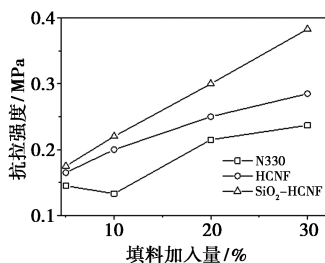


图 3 不同填料加入量对结合胶抗拉强度的影响

结合胶含量是一个重要的表征结合胶性能的标准,常常作为填料补强性能的量度,主要包含了弹性体与炭黑之间化学的、物理的以及机械作用。

图 4 显示了不同填料加入量对结合胶含量的影响。由图可知,结合胶含量越高,填料和橡胶形成的结合作用越大,其拉伸性能更优异。比较 HCNF 和 SiO₂-HCNF 的结合胶, SiO₂-HCNF 的结合胶产量提高了 8.27%。相应的抗拉强度也呈现出增强的趋势。

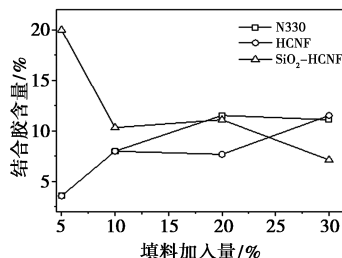


图 4 不同填料加入量对结合胶含量的影响

3 结论

FT-IR 分析结果表明成功制备了双相炭黑 SiO₂-HCNF。改变 TEOS 加入量,获得不同 SiO₂ 含量的 SiO₂-HCNF 填料,结果表明,TEOS 最佳加入量为 0.5g,继续添加 TEOS,产物中 SiO₂ 含量提高,结合胶的拉伸性能反而降低。HCNF 制备的 SiO₂-HCNF 结合胶抗拉强度比 NR 提高了 0.2MPa;比 HCNF 作填料,抗拉强度提高了 0.098MPa,结合胶的产量增加了 8.27%。SiO₂-HCNF 填充橡胶与炭黑、HCNF 相比,填充双相填料的产物拉伸强度和结合胶含量有显著提高。

参考文献

- [1] 张士齐,贾红兵,刘卫东.填料-橡胶的化学和物理作用及其对补强的影响[J].橡胶工业,2003,50(4):201-204.
- [2] 王梦蛟.聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续 3)[J].轮胎工业,2001,21(1):38-44.
- [3] Zhong X O, Hanafi I, Azhar A B. Optimisation of oil palm ash as reinforcement in natural rubber vulcanisation: a comparison between silica and carbon black fillers[J]. Polymer Testing, 2013, 32(4): 625-630.
- [4] Strauß Michael, Pieper Thomas, Peng Weiguo, et al. Structure of filled rubbers and mechanism of reinforcement[J]. Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia, 1993, 76(1): 131-136.
- [5] 王晓波.橡胶中炭黑的分散度的评价机理和方法研究[D].青岛:青岛科技大学,2013.
- [6] 危银涛,杨挺青,马六成,等.炭黑填充橡胶复合材料动态力学性能和生热预报[J].橡胶工业,2000,47(2):67-73.
- [7] 李跃,任文坛,张勇,等.橡胶/炭黑导电复合材料的压阻效应研究进展[J].化工新型材料,2012,40(9):123-131.

(下转第 139 页)