

干法球磨改性无烟煤及其对丁苯橡胶的补强特性研究

梁夏夏 张 乾* 杨世诚 张玉德

(河南理工大学化学化工学院, 焦作 454001)

摘 要 使用氨基、乙烯基、环氧基和巯基 4 种类型硅烷偶联剂对无烟煤进行干法球磨改性, 将改性无烟煤填充丁苯橡胶中制备煤基/丁苯橡胶复合材料。结果表明, 硅烷偶联剂分子与煤颗粒表面发生了一定的相互作用, 改善了煤的表面性能, 煤基/丁苯橡胶复合材料的力学性能得到很大的提高, 有较好的补强的作用。当填充质量为 50 份时, 巯基类型硅烷偶联剂改性无烟煤对复合材料的拉伸强度和撕裂强度较纯丁苯橡胶分别从 1.66 和 13.24MPa 提高到 7.45 和 25.27MPa。

关键词 无烟煤, 硅烷偶联剂, 球磨改性, 补强

Research dry ball-milling modification of anthracite and its reinforcement for styrene butadiene

Liang Xiaxia Zhang Qian Yang Shicheng Zhang Yude

(School of Chemical and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454001)

Abstract The surface modified anthracite samples were prepared by dry ball milling modification process using amino, vinyl, epoxy and sulfide silane coupling agent respectively. These four kind of modified coal samples were introduced into rubber matrix by mixed method respectively. The results showed that the silane molecule was chemically grafted on the surface of coal particles, improved the dispersibility of coal particles in styrene butadiene rubber. The modified coal had good reinforcement effect and greatly enhanced the mechanical properties of filled rubber composite materials. The tensile strength and breaking strength of modified anthracite filled 50 phr of sulfide silane increased from 1.66 to 7.45MPa and 13.24 to 25.27MPa respectively.

Key words anthracite coal, silane coupling agent, ball milling modification, reinforcement

在我国,煤主要作为一次性能源直接燃烧供热和发电。煤炭作为一种含炭矿产资源,具有广泛的应用价值。目前,煤炭高效利用的主要途径就是将其加工成化工产品或转化成材料^[1]。煤基材料目前主要包括煤基功能性填料、煤基橡胶复合材料、煤基树脂复合材料、煤基高分子功能材料和新型炭材料等^[2]。在煤基功能性填料研究领域,无烟煤具有潜在的自身优势,其碳含量高、孔隙率高、芳香环缩合程度大、芳香层片定向性好,煤分子排列向石墨化转变,片层之间由弱氢键连接,形成类似于石墨的二维微晶片层结构^[3-5]。无烟煤结构单元的主体是带有

烷基、羟基、羧基、甲氧基等侧链基团的芳香烃,整体结构主要由缩合芳香环和少量的氢化芳香环、脂环和杂环通过脂键、醚键交联而成。基本结构的外围除了连接着烷基侧链外,还有一些像羧基、羟基、甲氧基和醚键等含氧官能团^[6]以及少量硫醇(R—SH)、硫醚、二硫醚、杂环硫等含氮和含硫官能团^[7],正是这些侧链结构的排列方式以及活性含氧官能团的含量,严重影响无烟煤的化学反应活性^[8]。与低煤化程度的煤相比,由于无烟煤煤化度高,桥键、侧链和官能团减少,活性较低,必须通过化学改性,进一步提高其反应活性,才能增加其与有机改性剂分

基金项目:国家自然科学基金(51104060、51304074);河南理工大学博士基金(648479);河南省高等学校矿业工程材料重点学科开放实验室开放基金(MEM12-4)

作者简介:梁夏夏(1990-),男,硕士,主要从事矿产资源加工利用技术研究。

联系人:张乾(1983-),男,副教授,主要从事矿物材料研究。

子的反应能力,进而提高与聚合物材料的相容性。

本研究通过干法球磨改性,研究了不同种类硅烷偶联剂对无烟煤表面官能团的影响,并将改性煤粉与丁苯橡胶熔融共混,制备了无烟煤/丁苯橡胶复合材料,研究了复合材料的力学性能及改性粉体的补强机理。

1 实验部分

1.1 原材料

以某地无烟煤为原料,粗磨后备用,其中原料 $10\mu\text{m}$ 以下颗粒的含量为37.15%;氨基、乙烯基、环氧基和巯基硅烷偶联剂,均为工业品,由杭州杰西卡化工有限公司提供;丁苯胶1500E(工业品),吉林石化公司。

1.2 无烟煤的球磨改性

无烟煤粗碎筛分至 200 目以下,使用行星磨干法球磨改性。干法球磨改性工艺条件为:转速 550r/min,时间 4h,研磨介质球与无烟煤的质量配比为 8:1,改性剂用量为研磨介质球与无烟煤总质量的 0.86%。

1.3 煤/橡胶复合材料的制备

将丁苯橡胶 1500E 在开炼机(XSK160,江都天源试验机械有限公司)上塑炼 10 次,然后依次加入促进剂 NS、氧化锌、脂肪酸、改性无烟煤、硫磺等,其质量份比例为促进剂 NS:氧化锌:脂肪酸:改性无烟煤:硫磺=100:1:3:1:50:1.75。混炼均匀后打 5 次三角包,薄通 4 次后出片,制得生胶片,并在硫化测定仪(ZWL-Ⅲ,江都市真新威仪器有限公司)测定硫化指标,胶料置入模具在平板硫化机(郑州大众机械制造有限公司)上模压硫化成型,硫化工艺为 $10\text{MPa} \times t_{90}$ 。

1.4 性能测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR27型, 布鲁克)表征无烟煤微晶结构表面官能团的基本情况。实验采用KBr压片法,煤与KBr的质量比为1:200,扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描累计次数16次。

采用 X 射线光电子能谱仪 (PHI5300/ESCA, 美国 PE) 对煤样进行 XPS 测试, 激发源为 $\text{Al}^{\text{K}\alpha}$ (1486.6 eV) X 射线, 功率为 300 W, 分析时的基础真空为 3×10^{-7} Pa, 电子结合能用污染碳的 C1s 峰 (284.6 eV) 校正。

煤基炭/丁苯橡胶复合材料的力学性能采用电子万能试验机(WL-D2500N,江都市真新威仪器有

限公司)进行测试,测试项目主要包括:混炼胶的拉伸强度、定伸强度、扯断伸长率、扯断永久变形(GB/T 531—99)、撕裂强度(GB/T 529—99)、硬度(GB/T 528—98)。

采用场发射扫描电子显微镜(S4800 LV, 日立)对煤/丁苯橡胶复合材料的断面进行扫描分析, 加速电压为 5.0kV。

2 结果与讨论

2.1 改性无烟煤红外光谱分析

图1为硅烷偶联剂干法球磨改性煤粉的红外光谱图。从图中可知,未改性煤样中 3145cm^{-1} 为一OH的伸缩振动吸收峰,经过改性后峰的位置蓝移到 $3124\sim 3134\text{cm}^{-1}$,吸收峰强度增大且更加宽化。改性煤样在 3013cm^{-1} 处的 $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ 和 2920cm^{-1} 处的 $\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$ 振动吸收峰都略有增强,同样位于 1400cm^{-1} 的亚甲基($-\text{CH}_2-$)振动峰或者羰基峰也明显增强,尤以氨基硅烷改性煤样的最为显著。位于 $1000\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 范围内的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{O}-$ 的伸缩振动峰在改性后,吸收峰面积增大,其中经环氧基硅烷改性后的增加最为明显。位于 1600cm^{-1} 处归属于苯环 $\text{C}=\text{C}$ 和螯合羰基官能团的吸收峰,经环氧基硅烷改性后分化成 1597cm^{-1} 处和 1654cm^{-1} 处两个小峰,而巯基硅烷改性煤样则在 1614cm^{-1} 处和 1593cm^{-1} 处分化两小峰,氨基硅烷改性煤样分化的双肩峰位于 1614cm^{-1} 和 1600cm^{-1} ,而乙烯基硅烷改性煤样在此位置没有出现双肩峰。各官能团位置和强度的变化,说明硅烷偶联剂分子与煤颗粒表面发生了一定的相互作用。

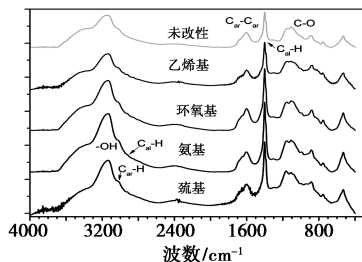


图 1 硅烷偶联剂干法球磨改性煤粉的红外光谱图

2.2 改性无烟煤 XPS 分析

为了进一步探究硅烷偶联剂对煤粉的改性作用机理,使用 XPS 对未改性煤和环氧基改性煤进行测试,结果见图 2。从图中可以发现,环氧基改性煤在结合能 282~294eV 范围的 O1s 峰的强度明显高于对应未改性煤,而在 532~538eV 范围的 C1s 峰的强度则明显低于对应的未改性煤。两种煤的 C1s、

O1s 和 N1s 特征 XPS 峰情况见表 1。

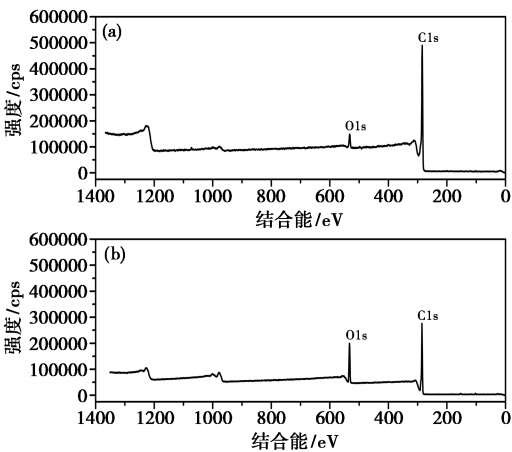


图 2 未改性煤粉(a)和环氧基改性煤粉(b)的 XPS 谱图

表 1 未改性煤粉和环氧基改性煤粉的 C1s、O1s 和 N1s 特征 XPS 峰基本情况

元素	未改性煤粉			环氧基改性煤粉		
	峰位/ eV	峰高/ CPS	原子含 量/eV	峰位/ eV	峰高/ CPS	原子含 量/eV
C1s	284.76	49153.58	93.20	284.82	20941.92	80.41
N1s	398.50	335.66	1.41	407.47	314.71	0.73
O1s	532.64	2693.42	5.13	532.46	7349.50	18.71

从表 1 未改性煤粉可知,C1s 吸收峰的强度为 49153.58CPS,C1s 含量为 93.20%;环氧基改性煤粉 C1s 吸收峰的强度为 20941.92CPS,含量为 85.77%;无烟煤经环氧基硅烷干法改性后,C1s 吸收峰的强度显著降低,含量也明显减小。但 O1s 吸收峰的相对强度和 O1s 含量却显著增大,其含量从 5.13%增加到 13.05%。这说明无烟煤经环氧基硅烷改性后,改性剂分子与煤样表面发生了相互作用,导致改性煤样中氧的含量显著增大,有效改善了煤的表面性能,使其亲油性增加。

2.3 煤/橡胶复合材料的力学性能

表 2 为煤粉采用不同种类改性剂进行干法球磨改性后,填充丁苯橡胶的力学性能结果。添加改性煤粉后,几种橡胶复合材料的力学性能较纯丁苯橡胶都有显著的提高。其中经巯基硅烷改性煤粉填充橡胶复合材料的拉伸强度达到 7.45MPa,较纯丁苯橡胶提高 348%。乙烯基硅烷、环氧基硅烷、氨基硅烷改性煤粉填充橡胶复合材料的拉伸强度分别为 7.31MPa、7.28MPa 和 6.35MPa。100%、300%定伸强度和断裂伸长率等指标,均是巯基硅烷改性煤粉填充橡胶最大,分别比纯丁苯橡胶提高了 63%、137%和 94%。

表 2 硅烷偶联剂干法改性煤填充丁苯橡胶的力学性能

改性剂	纯橡胶	巯基	氨基	环氧基	乙烯基
硬度/HA	4	59	57	58	57
拉伸强度/MPa	1.66	7.45	6.35	7.28	7.31
撕裂强度/(N·mm ⁻¹)	13.24	25.27	27.13	26.98	29.37
100%定伸强度/MPa	0.61	1.10	1.02	1.02	0.97
300%定伸强度/MPa	0.91	2.16	2.10	2.20	2.14
断裂伸长率/%	581	1128	956	1051	1083

2.4 煤/橡胶复合材料断面 SEM 分析

图 3 为不同硅烷改性煤粉填充丁苯橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图。从图 3 可知,不同改性剂处理煤粉填充橡胶拉伸断面的 SEM 形貌各有差异。首先,从颗粒大小的分布情况看,环氧基硅烷改性煤粉的颗粒尺寸大小分布较其它 3 种改性粉体更为均匀,氨基硅烷改性粉体的颗粒尺寸较大,大颗粒和小颗粒的粒径差别很大,容易导致应力集中,所以氨基硅烷改性煤粉填充丁苯橡胶的拉伸性能(6.35MPa)明显低于其它 3 种改性剂。从改性粉体在复合材料中的分布情况,可以看出,巯基硅烷煤粉在橡胶基体中分散更为均匀,乙烯剂硅烷煤粉在橡胶基体中分散情况较差,所以巯基硅烷煤粉填充橡胶的拉伸性能(7.45MPa)要略微高于乙烯剂硅烷煤粉填充橡胶(7.28MPa)。对比改性粉体和橡胶基体的相容性可以看出,环氧剂硅烷改性粉体与橡胶基体的相容性更好,其它 3 种改性粉体和基体间结合性较差。

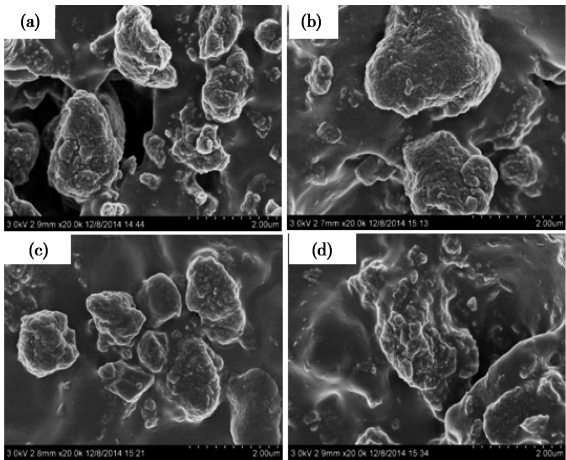


图 3 巯基(a)、氨基(b)、环氧基(c)、乙烯基(d)改性煤填充丁苯橡胶复合材料拉伸断面的 SEM 图

3 结论

(1)采用干法球磨改性制备了硅烷改性无烟煤粉体,其在丁苯胶中具有良好的补强效果。