

天然橡胶原位接枝炭黑的分散性研究*

许海燕** 吴驰飞

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

摘 要 采用原位固相接枝方法,使在高温和强剪切作用下降解的天然橡胶接枝到炭黑表面.采用透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)等方法观察了接枝前后的炭黑粒子形貌变化,发现未接枝炭黑以微米级的附聚体形式存在,而由于炭黑聚集体被强剪切力部分破坏,接枝炭黑的聚集程度明显减弱,粒子的尺寸减小.采用激光光散射粒度仪对接枝前后炭黑的粒度进行分析,接枝炭黑的体积平均粒径为 164 nm,远小于测得的原炭黑的粒径 797 nm.采用沉降法、透光率法及 zeta 电位测量研究了接枝改性对炭黑在溶剂中的分散性及分散稳定性的影响,结果表明,接枝炭黑在接枝分子的溶剂中的分散性变好,分散稳定性提高.

关键词 炭黑,接枝炭黑,分散性,分散稳定性

炭黑的原生粒子很小,一般在 10 ~ 100 nm(由生产工艺决定),同时炭黑表面的极性官能团、非极性官能团含量很低,与其它物质(如有机高分子、有机溶剂和水等)的亲合力弱于炭黑粒子之间的凝聚力,所以炭黑很难稳定地分散在各种高分子基体和溶剂中.由于炭黑是一种重要的工业原料,在橡胶、塑料及涂料工业中有广泛的应用,为获得符合要求的产品,必须使炭黑均匀稳定地分散在各种介质中,因此研究炭黑的分散性将成为一个重要的课题^[1,2].近 20 年迅速发展起来的炭黑表面接枝技术是改善炭黑分散性的一个重要的手段^[3,4],但是,目前所使用的炭黑表面接枝方法都是在溶液中进行的,工艺复杂,这极大的限制了炭黑接枝技术在工业领域的应用,因此,必须探索新的炭黑接枝改性技术.

本研究室采用固态机械共混的方法,将炭黑与易产生活性自由基的有机小分子在 Haake 转矩流变仪中进行共混,利用强大的剪切力破坏炭黑的团聚体产生自由基,然后再与有机小分子发生接枝反应,制备了有机小分子接枝的纳米炭黑.所制备的接枝炭黑不易团聚,且在塑料、橡胶以及溶剂里分散均匀^[5~13].在有机小分子接枝炭黑的研究基础上,本研究室利用天然橡胶在高温及剪切力的作用下易降解产生大分子自由基的特性,通过原位固相接枝法在炭黑表面接枝天然橡胶,结果表明对炭黑进行接枝改性提高了炭黑与橡胶基体之间的相互作用力,改善了炭黑的分散性,提高

了炭黑填充天然橡胶的物理机械性能^[14~16].

本文研究了对炭黑进行接枝改性后炭黑的分散性.通过直接观察以及借助紫外分光光度计考察了接枝炭黑粒子在溶剂中的分散性和分散稳定性,并通过 TEM、AFM 等手段观察了接枝炭黑粒子的形貌.

1 实验部分

1.1 实验原料

炭黑 N220,原生粒子粒径 20 ~ 25 nm,美国卡博特(Cabot)化工有限公司提供.天然橡胶(NR),门尼黏度 80 ($M_{LL+4}^{100^\circ\text{C}}$),泰国产 3 # 烟片胶.甲苯,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司产品.环己烷,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司产品.

1.2 样品制备

采用原位固相接枝方法,使天然橡胶在高温和强剪切作用下降解,并接枝到炭黑表面.具体方法是将 150 g 天然橡胶在 180℃、60 r/min 的条件下,于 Haake 旋转流变仪(Rheomix600p, Thermo Electron Corp.,德国)中降解一定时间后,加入一定量的炭黑(CB)混炼得到接枝炭黑(GCB),改变炭黑的添加量和天然橡胶的降解时间可以得到不同接枝率的接枝炭黑^[15].将接枝炭黑按照文献[15]中的方法测定接枝率,本文所使用的接枝炭黑的接枝率介于 5% ~ 45% 之间.

1.3 测试与表征

1.3.1 透射电子显微镜镜(TEM) 将经过抽

* 2008-10-06 收稿,2008-12-17 修稿.国家自然科学基金重点项目(基金号 50733001)资助;** 通讯联系人,E-mail: xuhaiyan@ecust.edu.cn

提提纯的接枝炭黑分散在甲苯中,用吸管吸取少量分散液滴在有碳膜支撑的铜网上,用透射电镜(JEM-2010,JEOL,日本)观察接枝炭黑粒子的形貌及分散状态,分析样品采用 1.3.3 节中用于粒度分析的悬浮液。

1.3.2 原子力显微镜(AFM) 将经过抽提提纯的接枝炭黑分散在甲苯中,用原子力显微镜(AJ-Ⅲ型,上海爱建纳米科技发展有限公司)对 tapping 模式接枝前后炭黑进行形貌观察。

1.3.3 粒度测试及 zeta 电位 将接枝前后的炭黑分别取 0.010 g 放入有 40 mL 溶剂的烧杯中,封口后放入超声波清洗器中(DL-180A,上海之信仪器有限公司)超声分散 10 min,水温控制为 25℃。将上述溶液再稀释 20 倍,再在同样的条件下超声分散 5 min 后使用激光光散射纳米粒度仪(Nicomp 380ZLS, Particle Sizing System, 美国)测定炭黑的粒径及 zeta 电位。

1.3.4 悬浮液的分散稳定性研究

通过沉降法观察接枝前后炭黑在溶剂中的分散稳定性。将 0.1 g 未接枝炭黑、0.1 g 接枝炭黑分别分散在 40 mL 甲苯溶剂中,超声时间为 30 min,此外,将 0.1 g 未接枝炭黑和 0.03 g NR 不经任何处理分散于甲苯中,将分散液稀释 10 倍后观察其分散情况。

接枝炭黑的分散性以其分散液的分散稳定性指数(D)表征,如式(1)所示:

$$D(\%) = (T_0 - T_s) / T_s \times 100\% \quad (1)$$

式中 T_0 为去离子水的透光率, T_s 为测试样品的透光率。

采用紫外可见分光光度计(754 型,上海分析仪器总厂)测定透光率^[17],测试波长为 430 nm,以去离子水为参比液。

自然沉降实验是将经过抽提提纯的接枝炭黑分散在天然橡胶的溶剂(本文选用了甲苯和环己烷)中,配成 1 g/L 的分散液,超声波分散 30 min 后静置,每隔 12 h 取 1 mL 分散液,加入 50 mL 溶剂稀释,然后测分散稳定性指数。测试时每次都从炭黑分散液液面下 1.5 cm 处取液体,以使每次所测得的透光率具有可比性。

离心沉降实验是取 5 mL(1 g/L)炭黑分散液,在 4000 r/min 的转速下离心一定时间(t)后取 1 mL 上层分散液,加入 50 mL 溶剂稀释,然后测其分散稳定性指数。

2 结果与讨论

2.1 接枝前后炭黑的 TEM 照片

通过接枝炭黑样品的透射电子显微镜(TEM)照片可了解其分散性能,如图 1 所示,所用的接枝炭黑的接枝率为 37.9%。图 1(a),(c)是普通炭黑在不同放大倍数下的透射电镜照片。由图中可见,普通 N220 炭黑显示出强烈的凝聚趋势,是由一个近似球形的初级粒子串连而成的直链状、支链状、环状等类型的聚集体结构,尺寸达到微米级。

图 1(b),(d)分别是与普通炭黑放大倍数相对应的接枝炭黑的透射电镜照片。与未接枝炭黑相比,接枝炭黑的分散情况得到了明显改善,聚集情况明显减轻,基本呈串珠状,这是因为接枝炭黑在制备过程中聚集体受到一定程度的破坏,而且在炭黑表面接枝上了天然橡胶分子,由于不同粒子表面橡胶分子链之间的空间位阻作用,阻止了炭黑再次团聚,使得接枝炭黑的分散性能变好,粒径明显减小。

2.2 接枝前后炭黑的 AFM 照片

图 2(a),2(b)分别是普通炭黑和接枝炭黑的原子力显微镜图像,所用的接枝炭黑的接枝率为 37.9%。从图 2(a)可以看出普通炭黑是以球形初级粒子组成的微米级的聚集体形式存在。由图 2(b)可以看出,由于炭黑表面接枝的橡胶分子的影响,接枝炭黑粒子凝聚趋势降低,分散性变好。

2.3 分散稳定性

在炭黑分散体系中,细小炭黑颗粒由于布朗运动,粒子间经常发生碰撞。而且颗粒间的有效碰撞是多次发生的。碰撞中的颗粒间存在相互吸引作用与相互排斥作用。当炭黑粒子间相互吸引作用力大于排斥力时,炭黑颗粒就会凝聚在一起,则分散体系絮凝、沉淀。当炭黑粒子间排斥作用力大于吸引力时,体系就会保持在稳定分散状态。颗粒间的排斥作用产生于两种不同的来源——一是由于颗粒上双电层(或表面电荷)之间的相互作用;另一种排斥力是由于非离子性物质(包括吸附的分散介质的分子)的吸附层之间的相互作用造成的。这两种作用机理可以分别称为电稳定作用和空间位阻稳定作用^[18]。本文所讨论的炭黑颗粒间同时存在这两种作用。

2.3.1 沉降法对炭黑分散液直接观察 表 1 是通过肉眼对接枝前后炭黑分散稳定性的直接观

察结果,所用的接枝炭黑接枝率为 23.1% .将接枝、未接枝炭黑分散在甲苯中,为了对比,将炭黑和天然橡胶未经任何处理,超声分散于甲苯中,直接观察炭黑在溶剂中的分散情况.普通炭黑经过超声 30 min 后,仍然不能在甲苯中完全分散,炭黑与甲苯呈分相状态,并且炭黑很快就完全沉降到容器底部.而接枝炭黑以及炭黑与天然橡胶的混合物却能在甲苯中良好分散,观察不到分相现象发生,在短时间内两种体系的分散稳定性都较

好,30 min 内都没有发生沉降情况.但是,较长一段时间后,炭黑与天然橡胶的混合物的稳定性情况变差,能看到容器底部渐渐出现沉淀物,这主要是由于天然橡胶溶于甲苯中使得体系的黏度增加,这对于炭黑的分散是有利的,但是,炭黑颗粒之间依然存在较强的相互吸引力,因此体系不能保持稳定分散.而接枝炭黑分散体系分散稳定性更好,3 天后只在浓溶液的容器底部观察到少量沉淀,这是因为炭黑表面接枝的天然橡胶分子之

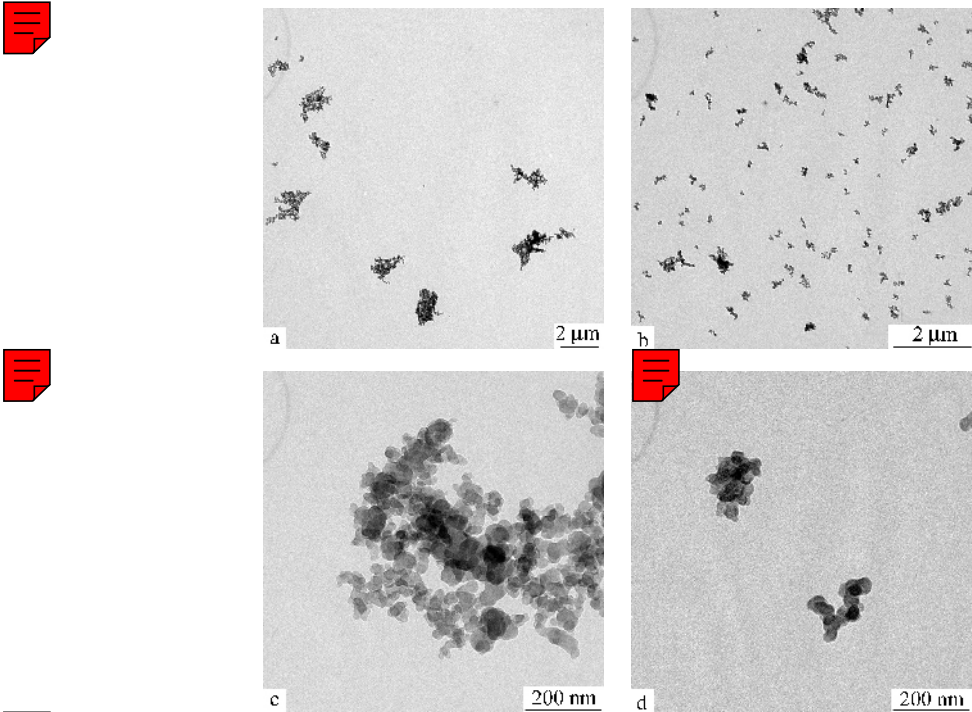


Fig. 1 TEM pictures of carbon blacks (a, c) and grafted carbon blacks (b, d)

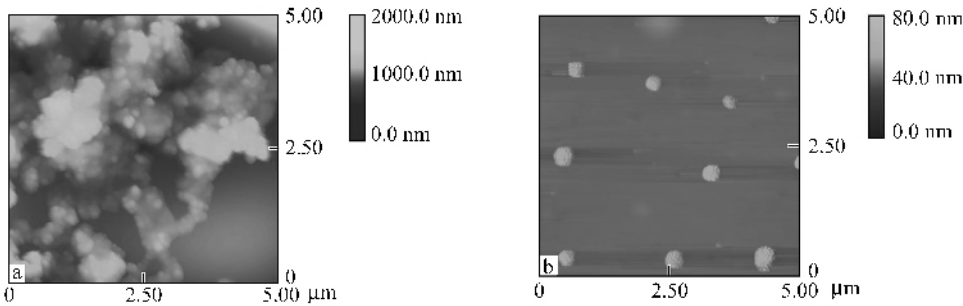


Fig. 2 AFM pictures (height figure) of original carbon black and grafted carbon black

Dispersed phase	Dispersed state	After kept 30 min		After kept 12 h		After kept 3 days	
		Dispersion	Dilution	Dispersion	Dilution	Dispersion	Dilution
GCB	○	○	○	○	○	●	○
NR + CB	○	○	○	●	●	●	●
CB	×	×	×	×	×	×	×

○ Well dispersed, no sediment in the bottom of beaker ; ● Well dispersed, a little sediment in the bottom of beaker ; × Bad dispersed phase separation

间的空间位阻作用阻碍了已分散的炭黑粒子的再次凝聚,使得接枝炭黑粒子的分散稳定性变好.

2.3.2 分散稳定性指数 图3是在自然沉降和离心沉降情况下通过紫外分光光度计对炭黑分散稳定性的考察结果,所用接枝炭黑的接枝率分别为7.3%和23.1%.未接枝炭黑在甲苯中的分散稳定性很差,而接枝后炭黑在溶剂中的分散性和分散稳定性都有了大幅度的提高.这是由于接枝的天然橡胶分子链在甲苯中充分伸展,在炭黑表面能够形成有效的立体屏障(位阻斥力),这样使得炭黑粒子在甲苯中可以保持稳定的分散状态,从图中还可以看出,接枝率的高低对于接枝炭黑的分散稳定性影响不大.而由于环己烷相对与甲苯来说,对天然橡胶并非一种良溶剂,所以接枝炭黑在环己烷中的分散稳定性相对较差.

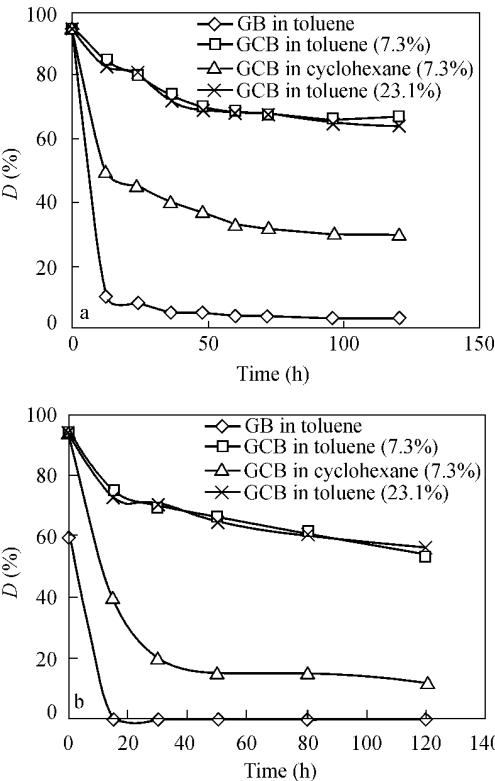


Fig. 3 The dispersibility of CB and GCB
a) The free settlement ; b) The centrifugal settlement

2.3.3 颗粒粒径与 zeta 电位 固体颗粒分散

到液体介质中,颗粒表面带有一定数量的净电荷,吸引同等数量的相反电荷在其周围,紧密层和扩散层交界处滑动面的电位称为 zeta 电位^[19,20]. zeta 电位的绝对值越大,颗粒之间的静电斥力占优势,不易团聚,说明分散体系稳定;相反, zeta 电位的绝对值越小,颗粒之间的范德华引力占优势,容易团聚,说明体系的分散稳定性差.因此,可以通过测量颗粒表面 zeta 电位的大小来评估分散体系的分散稳定性.

表2是接枝前后炭黑在甲苯中的 zeta 电位和粒径,接枝炭黑的接枝率是23.1%.接枝炭黑在甲苯中的 zeta 电位为-44.54 mV,通常,分散体系的 zeta 电位的绝对值大于25 mV可认为是稳定体系,因此可见,对炭黑进行接枝改性可以极大地改善炭黑在溶剂中的分散稳定性.

接枝之后炭黑的粒径小于未接枝炭黑.这是因为在接枝过程中,炭黑的聚集体结构受到一定程度的破坏,而接枝分子的存在又阻止了炭黑粒子重新团聚,因此使得测得的接枝炭黑粒径降低.

Table 2 zeta Potential and particle size of CB and GCB

Solution	zeta Potential (mV)	Mean particle size (nm)		
		Intensity	Volume	Number
CB Toluene	- 6.43	629	797	330
GCB Toluene	- 44.54	210	164	60

3 结论

采用固相原位接枝法制备了降解天然橡胶分子链接枝炭黑.通过 AFM 和 TEM 研究了接枝前后炭黑粒子的形貌,发现经过接枝改性以后,炭黑粒子的聚集程度明显减轻,炭黑的分散性得到改善.通过沉降法、透光率法及 zeta 电位的测量发现接枝炭黑在甲苯和环己烷溶剂中的分散性和分散稳定性同时得到提高.采用激光粒度仪测试了接枝前后炭黑在甲苯中的粒度,接枝炭黑的平均粒径远小于测得的原炭黑的粒径,说明在固相接枝过程中,炭黑聚集体被强剪切力部分破坏,而接枝到炭黑粒子表面的天然橡胶分子链之间的空间位阻作用阻止了炭黑粒子的再次凝聚.

REFERENCES

1 Zhao Jianyi(赵建义), Wang Chengyang(王成杨), Li Tongqi(李同起). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4) 633 ~ 636
2 Richner R, Muller S, Wokaun A. Carbon, 2002, 40(3) 307 ~ 314
3 Li Bingyan(李炳炎). Handbook of Carbon Black Manufacture and Application(炭黑生产与应用手册). Beijing(北京) Chemical Industry Press(化

学工业出版社),2003.216 ~ 236

4 Hayashi S,Naitoh A,Machida S,Okazaki M,Maruyama K,Tsubokawa N. Appl Organomet Chem,1998,12 743 ~ 748

5 Zhou Xuanquan(周玄全),Wu Chifei(吴驰飞). The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报),2004,14(3) 232 ~ 235

6 Han J J,Zhang X L,Guo W H,Wu C F. J Appl Polym Sci,2006,100(5) 3707 ~ 3712

7 Qian S Y,Huang J F,Guo W H,Wu C F. J Macromol Sci Part B,Phys,2007,46(3) 453 ~ 466

8 Chen J,Li X H,Wu C F. Polym J,2007,39(7) 722 ~ 730

9 Li X H,Guo W H,Wu C F. J Macromol Sci,Part B Phys,2007,46(4) 761 ~ 774

10 Li X F,Guo W H,Zhou Q L,Xu S A,Wu C F. Polym Bull,2007,59(5) 685 ~ 697

11 Xu R L,Wu C F,Xu H Y. Carbon,2007,45(14) 2806 ~ 2809

12 Li Q Y,Wu G Z,Ma Y L,Wu C F. Carbon,2007,45(12) 2411 ~ 2416

13 Li Q Y,Yu N,Qiu Z X,Zhou X J,Wu C F. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects,2008,317(1-3) 87 ~ 92

14 Xu Haiyan(许海燕),Han Jingjie(韩晶杰),Fang Liang(方亮),Wu Chifei(吴驰飞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9) 75 ~ 78

15 Xu H Y,Li B Y,Wu C F. Polym J,2006,38(8) 807 ~ 813

16 Xu H Y,Han J J,Fang L,Shen F,Wu C F. Polym Bull,2007,58(5-6) 951 ~ 962

17 Yao Suwei(姚素薇),Xie Yang(谢扬),Bai Shihe(白世和),Zhang Weiguo(张卫国),Wang Hongzhi(王宏智). Materials Science and Technology(材料科学与工艺),2003,11(4) 423 ~ 425

18 La Huapu(喇华璞),Tong Sanduo(童三多),Shi Juanying(施娟英). Particle Size Measurement(颗粒大小测定). Beijing(北京):China Architecture & Building Press(中国建筑工业出版社). 1984.83 ~ 195

19 Zhou Xiaojun(周晓军),Li Qiuying(李秋影),Wu Chifei(吴驰飞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(4) 366 ~ 370

20 Zhou Xiyong(周细应),Li Weihong(李卫红),He Liang(何亮). Materials Protection(材料保护),2006,39(6) 51 ~ 54

DISPERSION OF *in situ* GRAFTED CARBON BLACK WITH NATURE RUBBER

XU Haiyan, WU Chifei

(School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract In order to improve the dispersibility of carbon black (CB),natural rubber (NR) degraded under high temperature and powerful shear force was grafted onto the CB surface by *in situ* solid state grafting method. The morphology of original CB and grafted carbon black (GCB) particles was investigated by transmission electron microscope (TEM) and atom force microscope (AFM). The results showed that original CB particles fused together and presented as big dendritic agglomerates whose size was several microns, while the size of GCB particles diminished greatly and displayed as small aggregates of about 200 nm,which was because the aggregates of original CB were partly broken by powerful shear force and at the same time the degraded NR molecules was grafted onto the newly CB surface which prevented CB particles from aggregating again. The particle size of original CB and GCB was measured by using a laser light scattering particle sizer. The volume particle size of GCB was 164 nm which was largely less than that of original CB,797 nm. The dispersion and dispersion stability of original CB and GCB were determined with sedimentation,ultraviolet spectrophotometer and zeta potential measurement. Compared with original CB,the dispersion of GCB in the solvent of grafted molecules became better,moreover,the dispersion stability of GCB also was improved.

Keywords Carbon black, Grafted carbon black, Dispersion, Dispersion stability