

纳米炭黑粒子的表征及其在聚合物中的应用

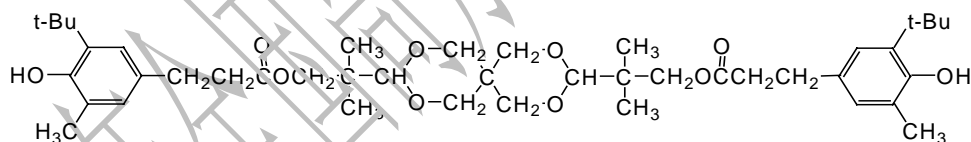
李仙会, 许海燕, 陈静, 吴驰飞*

华东理工大学高分子合金研究室, 上海 200237

关键词: 有机小分子 接枝炭黑 表征 纳米复合材料

炭黑因其具有耐热、耐腐蚀、以及高的导电性、低的热膨胀系数等特点, 可用于高分子的增强、功能赋予、改善加工性和增量效应等, 因而被广泛应用于橡胶等诸多行业^[1]。但因炭黑的原生粒子小, 表面积大, 表面能高, 极易凝集, 在 高分子基体或有机溶剂中的均匀分散比较困难, 限制了其应用。为了提高炭黑在 高分子基体及溶剂中的分散稳定性, 可以使用表面活性剂^[2]或偶联剂^[3]对炭黑进行 处理, 或在炭黑表面接枝适当的聚合物^[1,4], 但这些方法通常是在溶液中进行的, 炭 黑颗粒的尺寸控制困难, 且工艺复杂, 不利于工业生产。本文采用机械剪切的方法, 利用强大的剪切力打碎炭黑的聚集体, 同时在其表面进行有机小分子原位接 枝反应。

实验用主要原料为炭黑(N220)和有机小分子 AO-80^[5], 其结构式如下。



在 140℃ 将炭黑和 AO-80 按一定的比例于 Hakke 旋转流变仪中混炼得到接枝 炭黑。接枝样品在索氏抽提器中抽提 72h, 以除去未接枝的有机小分子。用热失重 分析 (TGA)、红外分析 (FTIR)、粒径测试和原子力显微镜 (AFM) 等进行表征。

同时用接枝炭黑对聚碳酸酯 (PC)、聚乙烯 (HDPE) 和聚丙烯 (PP) 改性。

图 1 是接枝炭黑 (GCB) 和原炭黑的 TG 分析。从图 1 可以看出对于原炭黑而 言, 其从室温到 800℃ 的失重约为 3.5%。这部分失重主要是炭黑表面的挥发份的

* 通讯作者: E_mail: wucf@ecust.edu.cn

失重所致。而经过有机小分子接枝的炭黑，从室温到 800 的失重量约为 11%。而且有机小分子 AO-80 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的有机小分子失重所致。

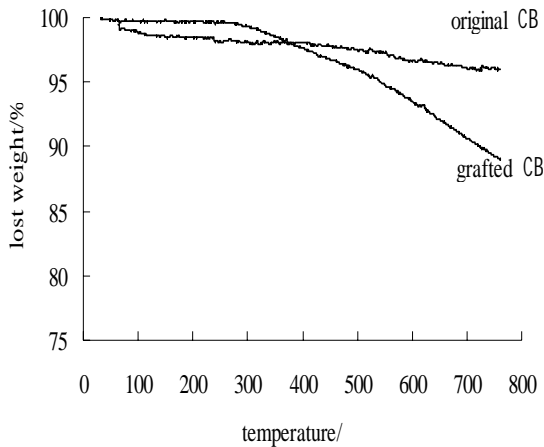


Fig.1 The TG curves of CBs

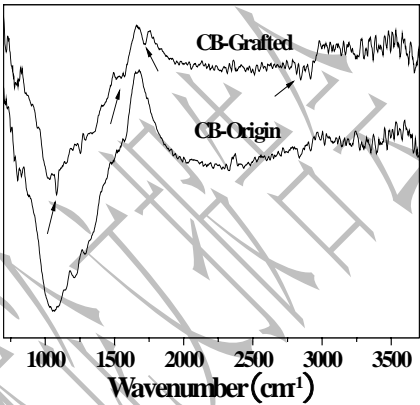


Fig.2 The FTIR-ATR spectra of CBs

图 2 为接枝炭黑的 FTIR-ATR 图谱。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 AO-80 分子接枝到炭黑表面，与前述的 TGA 结果相吻合。

Table1 The particle size of original N220

Size (nm)	94	140	180	205	234	267
Number(%)	21	20	40	13	5	2

Table2 The particle size of grafted N220

Size (nm)	54	58	61	196	208
Number(%)	40	38	20	1	1

表 1 和表 2 为接枝前后炭黑的粒径结果。接枝后的炭黑粒径 98%都集中在 60nm 以下，而在同样测试条件下的普通炭黑的粒径则大得多，且分布很宽。由表 1 和表 2 表明在强大剪切力的作用下，炭黑的聚集体确被打碎，从而使得接枝炭黑

的粒径变小。

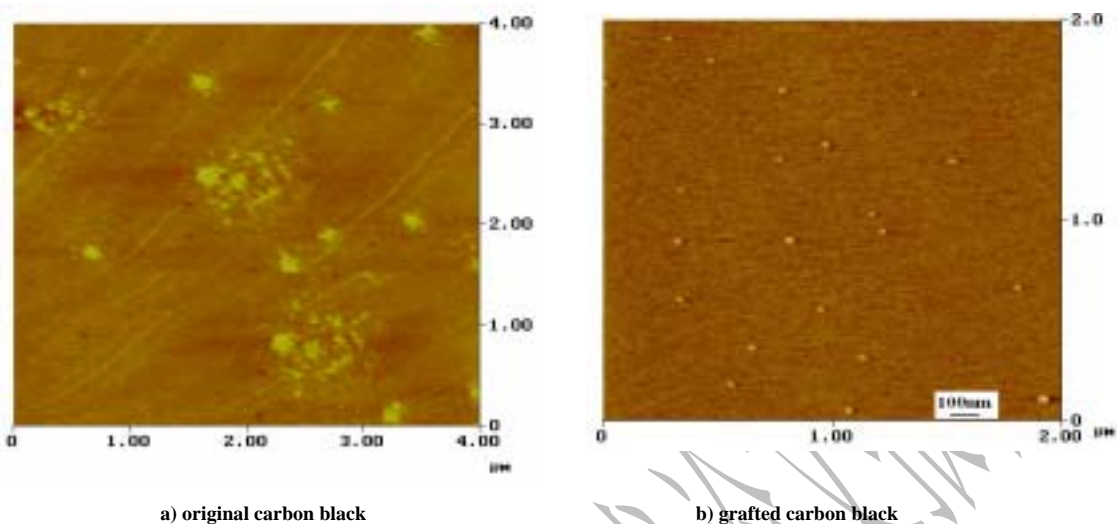


Fig.3 The AFM of original and grafted carbon black

为了进一步确证上面的结论，对接枝前后的炭黑进行了 AFM 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与整个视场内，且粒径在 20 至 40 nm，与原生粒子的粒径相当。

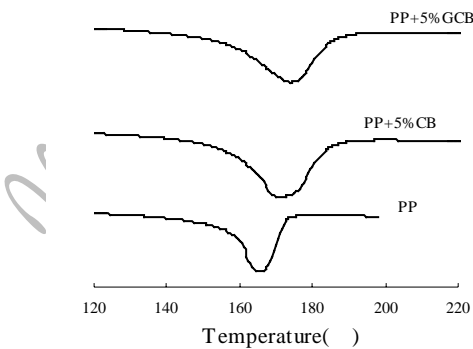


Fig.4 The DSC curves of PP modified by CB and grafted CB



Fig.5 The composite of PC/GCB(98/2)

对添加 5% 的原炭黑和 5% 的接枝炭黑的聚丙烯进行差示扫描量热分析(DSC)，其结晶的熔点如图 4 所示。纯 PP 的结晶熔融峰的峰值温度为 165.4 ，添加原炭

黑的 PP 的结晶熔融峰的峰值温度为 171.1 , 而添加 5% 的接枝炭黑的 PP 的结晶熔融峰的峰值温度为 174.1 , 比纯 PP 提高了 9.7 。将接枝炭黑添加到与接枝小分子相溶性较好的聚碳酸酯 (PC) 中 , 添加量为 2% 。所得的 PC/GCB 复合材料为半透明的 , 如图 5 所示。而同样添加量的 PC/CB 复合材料则是完全不透明的。

参考文献

- [1]李炳炎, *炭黑生产与应用手册*, 北京:化学工业出版社,2003:1
- [2]Weiss A., Dingenouts N., et al., *Langmuir*, 1998, 14: 5083
- [3] Plueddemann E. P., “*Silane Coupling Agent*” 2nd ed. Plenum Press, New York, 1991:157
- [4]Tsubokawa N, Fujiki K, Sone Y., *Polymer Journal*, 1988, 20:213.
- [5] Wu C-F, Akiyama S., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2004, 42: 209

Characterization of Nano-Carbon Black Particles and Its Application in polymers

Xianhui Li, Haiyan Xu, Jing Chen and Chifei Wu *

Polymer Alloy Laboratory

East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237

Abstract : The grafting organic small molecule on the surface of carbon black was investigated. The results of FTIR and TGA indicated that organic small molecule was grafted onto the surface of carbon blacks. Also, the particle size of the most grafted carbon blacks was less than 60 nm. The melting point of polypropylene filled by 5% grafted carbon black was higher about 10 than that of pure PP. The transparency of polycarbonate filled with the grafted carbon black was also studied.

Keywords: Organic small molecule; Characterization; Grafted carbon black;

Nanocomposite