

端羟基聚丁二烯包覆多壁碳纳米管的制备及其对顺丁橡胶的补强研究

耿洁婷, 王中光, 闫志佩, 徐 玲, 华 静*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:研究端羟基聚丁二烯包覆多壁碳纳米管(MWNTs)的制备及其对顺丁橡胶(BR)的补强效果。结果表明:将 MWNTs 与 HTPB 研磨,可使聚合物包覆在 MWNTs 表面,显著提高 MWNTs 在甲苯等溶剂中的溶解性;对 MWNTs 进行羧酸化处理可进一步改善 HTPB 对 MWNTs 的包覆效果,提高 MWNTs 在 BR 中的分散性,增强 MWNTs 与 BR 的界面粘合力,使其在 BR 基体中表现出更好的补强效果。

关键词:端羟基聚丁二烯;碳纳米管;顺丁橡胶;补强

中图分类号:TQ333.2;TQ330.38+3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2013)07-0395-05

碳纳米管因其独特的结构和优异的物理化学性能^[1-3]而被广泛应用于聚合物中以期提高聚合物的导热、导电和物理性能等^[4-5]。但碳纳米管本身具有很高的表面自由能,易发生团聚,在聚合物基体中不易分散,限制了其应用^[6]。碳纳米管的表面改性处理是提高其在聚合物中的分散能力进而制备性能优良的碳纳米管/聚合物复合材料的重要途径之一^[7]。通常的改性方法按成键原理可分为共价键修饰^[8]和非共价键修饰^[9]。

本工作将液体端羟基聚丁二烯(HTPB)分别与原始多壁碳纳米管(MWNTs)和混酸氧化处理的羧基化多壁碳纳米管(MWNTs-COOH)进行简单研磨,以期碳纳米管表面能够包覆聚丁二烯分子链,改善其在橡胶相中的分散性,然后分别将处理前后的碳纳米管与顺丁橡胶(BR)共混,观察其在橡胶基体中的分散,并研究其对 BR 的补强作用。

1 实验

1.1 主要原材料

MWNTs,直径 10~30 nm,长度 0.5~40 μm ,由化学气相沉积法制备,深圳市纳米港有限

公司产品;浓硫酸(质量分数为 0.95~0.98),分析纯,烟台三和化学试剂有限公司产品;浓硝酸(质量分数为 0.65~0.68)和过氧化氢水溶液(质量分数为 0.3),分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂产品;甲苯,分析纯,青岛江山化学试剂有限公司产品;HTPB,羟值为 0.613 5 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,淄博齐龙化工有限公司产品;BR,牌号 9000,齐鲁石化橡胶厂产品。

1.2 主要设备和仪器

玛瑙研钵,直径 70 mm,市售品;53 kHz 超声清洗器,上海科导超声仪器有限公司产品;微孔滤膜混合纤维膜,孔径为 0.22 μm ,上海市新亚净化器件厂产品;ZK-82B 型电热真空干燥箱,上海实验仪器厂产品; $\Phi 160 \text{ mm} \times 320 \text{ mm}$ 两辊开炼机,上海轻工机械技术研究所产品;XLB-25 t 平板硫化机,青岛市第三橡胶机械厂产品;RC90 型转矩流变仪,德国 Haake 公司产品;GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 GT-AT-7000M 型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;FTIR-Magna-750 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产品;JEM-2100EX 型透射电子显微镜(TEM)和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 碳纳米管的羧酸化

将 0.5 g MWNTs 置于 180 mL 质量分数为

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2011EL008)

作者简介:耿洁婷(1982—),女,山东青岛人,青岛科技大学讲师,硕士,主要从事聚合物合成与性能研究。

* 通信联系人

0.3 的过氧化氢水溶液中超声分散 30 min, 80 °C 冷凝回流 2 h 并减压过滤后, 用去离子水洗涤至滤液为中性。真空干燥后, 将试样加入到体积比为 3 : 1 的硫酸/硝酸混酸中, 60 °C 超声 2 h, 减压过滤, 将得到的碳纳米管用去离子水反复洗涤至滤液为中性, 放入 80 °C 真空干燥箱中烘干备用^[10]。

1.3.2 HTPB 包覆碳纳米管的制备

将 MWNTs 和 MWNTs-COOH 分别与 HTPB (质量比为 1 : 1) 在玛瑙研钵中均匀研磨 30 min 后, 溶于 10 mL 甲苯中, 经超声清洗器超声 20 min 后静置, 观察分散情况。

1.3.3 碳纳米管/BR 胶料的制备

将 HTPB 包覆 MWNTs (HTPB/MWNTs) 和 HTPB 包覆 MWNTs-COOH (HTPB/MWNTs-COOH) 分别与 BR 一起置于两辊开炼机上于 30~40 °C 下辊压 5~8 min, 然后采用电热平板硫化机压片, 热压温度为 80 °C, 时间为 10 min, 冷压时间为 20 min, 制得 MWNTs/BR 胶料。

1.3.4 碳纳米管/BR 复合材料的制备

将 HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 分别与 BR 在转子转速为 45 r · min⁻¹、温度为 50 °C 的转矩流变仪中塑炼 2 min, 然后依次加入硬脂酸、纳米氧化锌、防老剂 D、防老剂 4020、促进剂 CZ 和硫黄混炼 4 min, 常温下将得到的混炼胶置于两辊开炼机上补充混炼约 10 min, 出片。胶料在室温下停放 24 h 后, 采用无转子硫化仪在 150 °C/10 MPa 的条件下测定 t_{90} , 然后在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150 °C/10 MPa × t_{90} , 硫化后试片在室温下放置 24 h, 裁成标准试样进行性能测试。

1.4 性能测试

(1) 红外光谱分析: 采用红外光谱仪测试碳纳米管的红外光谱, 溴化钾研磨压片制样。

(2) TEM 分析: 采用 TEM 分析 HTPB 对碳纳米管的包覆情况, 加速电压为 200 kV。

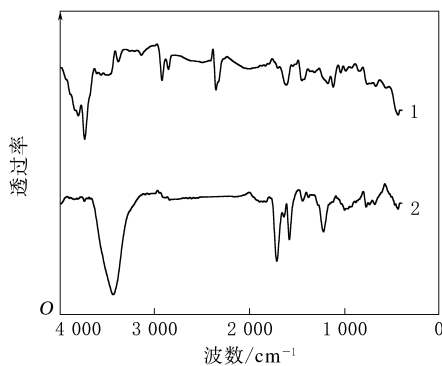
(3) 拉伸性能: 采用电子拉力机测试碳纳米管/BR 生胶的拉伸性能。

(4) SEM 分析: 液氮淬断碳纳米管/BR 硫化试样后采用 SEM 对其断面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的红外光谱分析

MWNTs 和 MWNTs-COOH 的红外光谱如图 1 所示。



1—MWNTs; 2—MWNTs-COOH。

图 1 MWNTs 和 MWNTs-COOH 的红外光谱

从图 1 可以看出: MWNTs 和 MWNTs-COOH 的红外光谱均在 1 613 cm⁻¹ 处出现了 MWNTs 的 C=C 骨架伸缩振动吸收峰^[11]; 此外 MWNTs-COOH 的红外光谱在 1 712 cm⁻¹ 处还出现了 C=O 伸缩振动吸收峰, 这与文献^[12]得到的结果一致, 表明经过双氧水和混酸的氧化处理后, 碳纳米管表面氧化带有羧基官能团。

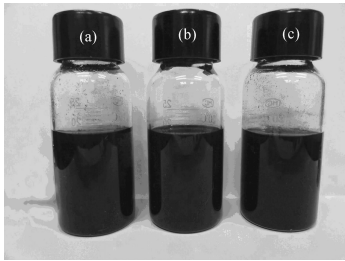
2.2 碳纳米管在甲苯中溶解性对比

MWNTs, HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 在甲苯中的溶解情况如图 2 所示。

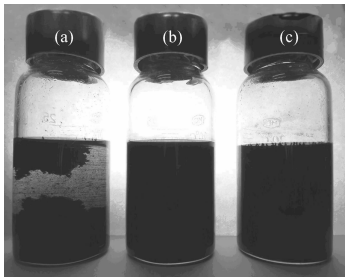
从图 2 可以看出, 静置 1 min 后, 3 种碳纳米管在甲苯中均有较好的溶解性。静置 3 min 后, 溶解 MWNTs 的试管中有絮状物悬浮于甲苯中, 试管底部出现大量沉淀物; HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 在甲苯溶剂中溶解效果仍较好。静置 30 min 后, 溶解 MWNTs 的试管中有大量絮状物沉淀于试管底部, 抱簇成团, 溶剂上层变得澄清; HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 在甲苯中的溶解性仍较好, 溶液呈均相体系, 稳定性高。这说明 HTPB 包覆后的碳纳米管在有机溶剂中的溶解程度得到很大改善。HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 静置 72 h 后始有沉淀物出现。

2.3 碳纳米管的 TEM 分析

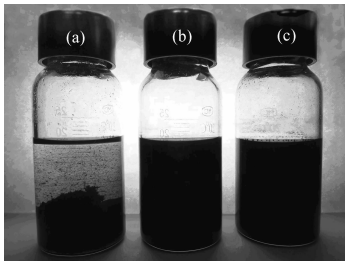
MWNTs, HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-



(a)静置 1 min



(b)静置 3 min



(c)静置 30 min

a—MWNTs;b—HTPB/MWNTs;c—HTPB/MWNTs-COOH。

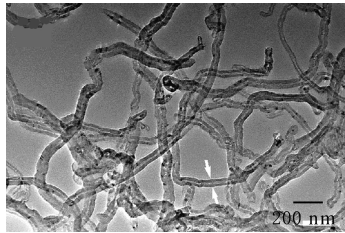
图 2 MWNTs,HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 在甲苯中的溶解性

COOH 的 TEM 照片如图 3 所示。

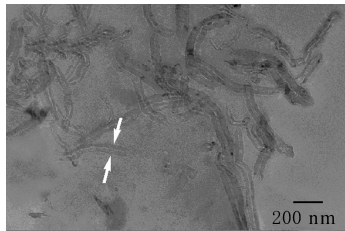
从图 3 可以看出:原始 MWNTs 在甲苯中的团聚和缠绕现象严重,分散性逊于 HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH;碳纳米管与 HTPB 研磨后[见图 3(b)和(c)],碳纳米管明显变短,管壁明显变粗[图 3(a),(b)和(c)中箭头标识的碳纳米管直径分别为 29,33 和 39 nm],羧酸化处理的碳纳米管与 HTPB 研磨后管壁变粗更明显。这说明通过研磨的方法可以将 HTPB 包覆在碳纳米管表面,而对碳纳米管进行羧酸化处理可进一步提高包覆程度。

2.4 碳纳米管/BR 胶料的拉伸性能

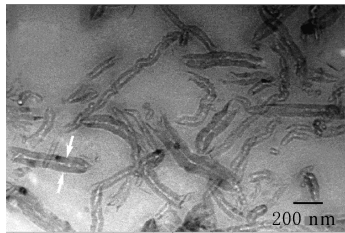
BR, HTPB/MWNTs/BR 和 HTPB/MWNTs-COOH/BR 胶料的 100%定伸应力和拉伸强度分



(a)MWNTs



(b)HTPB/MWNTs



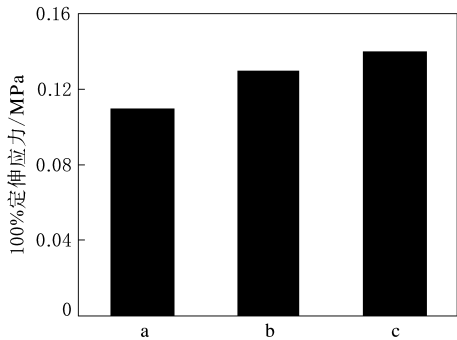
(c)HTPB/MWNTs-COOH

放大 4 万倍。

图 3 MWNTs,HTPB/MWNTs 和 HTPB/MWNTs-COOH 的 TEM 照片

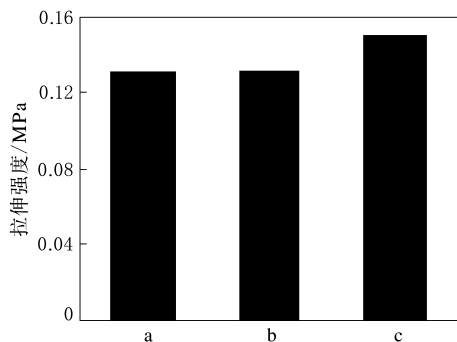
别如图 4 和 5 所示。

从图 4 和 5 可以看出,添加 MWNTs 后,胶料的 100%定伸应力高于纯 BR;羧酸化处理的碳纳米管可使胶料的强度增幅更大,这可能是由于



a—BR;b—HTPB/MWNTs/BR;c—HTPB/MWNTs-COOH/BR。BR/MWNTs 并用比为 100/3。

图 4 BR,HTPB/MWNTs/BR 和 HTPB/MWNTs-COOH/BR 胶料的 100%定伸应力



注同图4。

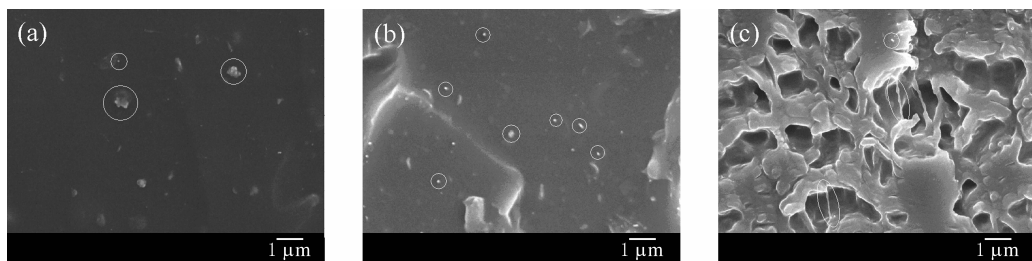
图5 BR、HTPB/MWNTs/BR 和 HTPB/MWNTs-COOH/BR 胶料的拉伸强度

碳纳米管表面的羧基和 HTPB 中的羟基反应,使碳纳米管表面与 HTPB 分子链通过共价键相连,从而提高了其在 BR 基体中的分散性,并增强了其与橡胶基体的粘合力。

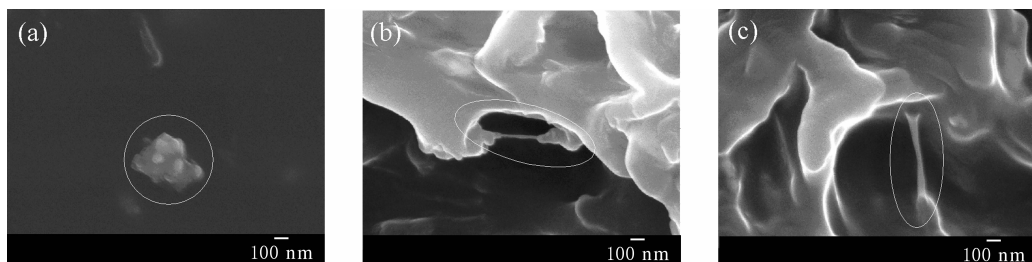
2.5 碳纳米管/BR 复合材料的 SEM 分析

BR、HTPB/MWNTs/BR 和 HTPB/MWNTs-COOH/BR 复合材料的 SEM 照片如图 6 所示。

从图 6(A)和(B)可以看出:未改性碳纳米管在橡胶基体中出现明显的团聚现象[见图片(a)],说明分散性不好;HTPB 包覆碳纳米管在橡胶基体中分散性明显变优[见图片(b)和(c)],材料断



(A)放大 1 万倍



(B)放大 5 万倍

注同图 2。

图6 BR、HTPB/MWNTs/BR 和 HTPB/MWNTs-COOH/BR 复合材料的 SEM 照片

面呈现出韧性断裂的特征,且可见“拔丝”现象,说明包覆改性后的碳纳米管与橡胶界面的结合力增强;相较于 HTPB/MWNTs 在橡胶基体边缘处才出现“拔丝”现象,HTPB/MWNTs-COOH 在橡胶基体中即出现该现象,说明羧基化处理的碳纳米管与 HTPB 研磨后,在橡胶相中分散更好,与基体界面粘合力很强。

3 结论

(1)将碳纳米管与 HTPB 研磨,可使聚合物包覆在碳纳米管表面,显著提高碳纳米管在甲苯等溶剂中的溶解性。

(2)对碳纳米管进行羧酸化处理可进一步改善 HTPB 对碳纳米管的包覆效果,提高碳纳米管在橡胶相中的分散性,增强碳纳米管与橡胶界面的粘合力,使其在橡胶基体中表现出更好的补强效果。

参考文献:

- [1] Yu M F, Files B S, Arepalli S, et al. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties[J]. Phys. Rev. Lett., 2000, 84(24): 5552-5555.
- [2] Niyogi S, Hamon M A, Hu H, et al. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. Acc. Chem. Res., 2002, 35(12): 1105-1113.

- [3] Tanaka K, Fujioka Y, Kubono A, et al. Electrically Developed Morphology of Carbon Nanoparticles in Suspensions Monitored by in Situ Optical Observations under Sinusoidal Electric Field[J]. Colloid. Polym. Sci., 2006, 284(5): 562-567.
- [4] Lau A K, Hui D. The Revolutionary Creation of New Advanced Materials-Carbon Nanotube Composites[J]. Composites. Part B. Engineering, 2002, 33(4): 263-277.
- [5] Jung Y C, Sahoo N G, Cho J W. Polymeric Nanocomposites of Polyurethane Block Copolymers and Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes as Crosslinkers[J]. Macromol. Rapid. Comm., 2006, 27(2): 126-131.
- [6] Klim S T, Choi H J, Hong S M. Bulk Polymerized Polystyrene in the Presence of Mutiwall Carbon Nanotubes[J]. Colloid. Polym. Sci., 2007, 285(5): 593-598.
- [7] Perez L D, Zuluaga M A, Kyu T, et al. Preparation, Characterization and Physical Properties of Mutiwall Carbon Nanotube/Elastomer Composites[J]. Polym. Eng. Sci., 2009, 49(5): 866-874.
- [8] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, et al. Carbon Nanotube-Polymer Composites; Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties[J]. Prog. Polym. Sci., 2010, 35(3): 357-401.
- [9] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, et al. Chemistry of Carbon Nanotubes[J]. Chem. Rev., 2006, 106(3): 1105-1136.
- [10] 陈宪宏, 丰涛, 王建锋, 等. 酯化法制备苯乙烯基功能化多壁碳纳米管的研究[J]. 功能材料, 2008, 39(5): 870-873.
- [11] Velasco-Santos C, Martinez-Hernandez A L, Castano V M. Hydrogen Bonding of Polystyrene Latex Nanospheres to Sidewall Carbon Nanotubes[J]. J. Phys. Chem. B., 2004, 108(49): 18866-18869.
- [12] Deng J N, Zhang X Q, Wang K, et al. Synthesis and Properties of Poly(ether urethane) Membranes Filled with Isophorone Diisocyanate-grafted Carbon Nanotubes[J]. J. Mem. Sci., 2007, 288(1-2): 261-267.

收稿日期: 2013-01-01

Preparation of Multi-walled Carbon Nanotube Modified by Hydroxyl-terminated Polybutadiene and Its Effect on Reinforcement of BR

GENG Jie-ting, WANG Zhong-guang, YAN Zhi-pei, XU Ling, HUA Jing

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotube (MWNTs) was modified by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and its effect on the reinforcement of BR was studied. The results showed that the surface of MWNTs was wrapped by HTPB by grounding MWNTs with liquid HTPB, and then the solubility of MWNTs in solvents such as toluene was improved. When MWNTs was pretreated to have carboxylic groups functionalized on the surface, the modification efficiency of HTPB wrapping was increased, which resulted in better dispersion of MWNTs in BR, higher interfacial adhesion between MWNTs and BR, and improved reinforcement effect.

Key words: hydroxy-terminated polybutadiene; carbon nanotubes; BR; reinforcement

2012 年江西黑猫炭黑出口量大幅增长

中图分类号: TQ127.1⁺⁺¹ 文献标志码: D

2012 年, 江西黑猫炭黑股份有限公司出口额和出口销售比例分别为 13.31 亿元和 29.35%, 同比分别增长 44.20% 和 23.27%; 实现营业收入 46.5 亿元, 同比增长 16.96%; 净利润为 1 亿元, 同比下降 20%。

2012 年, 该公司主营业务综合毛利率为 14.90%, 同比下降 1.11%, 主要原因为 2012 年

炭黑下游轮胎行业开工不足, 炭黑产能结构性过剩明显, 产品价格不能及时跟随原料价格上涨进行相应调整, 从而导致年度毛利率下降。

该公司规模优势明显, 随着黑猫炭黑唐山分公司等新建产能的陆续建成投产, 2012 年产能规模已达到 86 万 t, 产能位居全球第四。预计 2014 年, 黑猫炭黑山东济宁分公司 20 万 t 炭黑生产基地建成, 其总产能将超过 100 万 t。

(原中国橡胶工业协会炭黑分会 郭隽奎)