

淤浆共混法制备碳纳米管/天然橡胶复合材料及其性能的研究

何燕, 郭昌, 徐瑾, 崔连雷

(青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用淤浆共混法制备碳纳米管(CNTs)/天然橡胶(NR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明,与机械共混法和胶乳共混法相比,淤浆共混法可以使CNTs良好地分散于NR基体中,所制备的CNTs/NR复合材料导热性能均匀,拉伸强度和撕裂强度提高。

关键词:碳纳米管;天然橡胶;复合材料;淤浆共混法;分散性;导热性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332

文章编号:1000-890X(2019)02-0101-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0101

碳纳米管(CNTs)具有高力学性能、高弹性模量、高导电性和相对化学惰性等特点,被广泛应用于聚合物复合材料^[1-7]、催化领域^[8-10]和储能材料^[11-15]中。在橡胶材料中加入CNTs,以期进一步提高橡胶的力学、导电和导热等性能,但由于CNTs容易在橡胶基体中发生团聚^[16],从而不能很好地发挥单根CNTs所具有的优异性能,因此必须解决好CNTs在橡胶基体中的分散问题。

目前,CNTs与橡胶的共混方法主要有3种,即机械共混法^[17-20]、胶乳共混法^[21-23]和溶液共混法^[24-25]。机械共混法方便快捷,但在混炼过程中CNTs容易在橡胶基体中发生团聚,共混效果不佳;胶乳共混法在一定程度上改善了CNTs的分散问题,但并不能阻止CNTs的团聚,同时天然胶乳与CNTs共混后会出现CNTs自然沉降,在破乳后得到的橡胶母粒中CNTs的分散性较差;溶液共混法虽然有利于CNTs的分散,但在制备橡胶母粒的过程中同样也会发生CNTs的沉降问题,并且该方法工艺复杂,制备过程中用到了多种有机溶剂,后处理繁琐。

本研究提出一种制备CNTs/天然橡胶(NR)复

合材料的新方法,即通过添加表面活性剂和采用粉末状小料来增大胶乳的粘稠程度,再将CNTs分批、分量地加入天然胶乳中,形成类似淤浆的橡胶复合材料,该方法称为淤浆共混法。淤浆共混法简捷、易实现,而且能够改善胶乳共混和溶液共混过程中出现的CNTs沉降问题。在此采用淤浆共混法制备CNTs/天然橡胶(NR)复合材料,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 原材料

CNTs,型号GT300,纯度大于95%,管径为80~150 nm,长度为0.5~5 μm ,山东大展纳米材料有限公司产品;天然胶乳(固形物质量分数为0.62)、炭黑N220、防老剂4020、硬脂酸、硫黄、促进剂TBBS、十二烷基硫酸钠(SDS)和无水乙醇均为市售品。

1.2 试验配方

天然胶乳(以干胶计)或NR 100,炭黑N220 40,CNTs 3,氧化锌 5,硬脂酸 2,SDS 4,防老剂4020 1,硫黄 3,促进剂TBBS 1。

1.3 试样制备

用研钵将防老剂4020、硬脂酸、促进剂TBBS和SDS等颗粒状小料分别研磨成粉状。取一定量的天然胶乳,边搅拌边加入SDS,然后将粉状防老

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51676103)

作者简介:何燕(1973—),女,山东青州人,青岛科技大学教授,博士,主要从事材料的热物理性能研究。

E-mail:1031907656@qq.com

剂4020、硬脂酸和促进剂TBBS等小料加入天然胶乳中,继续搅拌10 min;将CNTs分为10等份,将1等份CNTs加入胶乳中并不断搅拌,待第1等份CNTs完全混入胶乳后再加第2等份,重复上述操作直至10等份CNTs都混入胶乳中;混入小料和CNTs的胶乳呈现淤浆状,将这些淤浆从烧杯中取出平铺于大表面皿,再置于50℃的烘箱中烘烤24 h;烘干后的共混胶在开炼机中加入炭黑和硫黄。混炼胶停放12 h后在150℃下硫化10 min,制成硫化胶。

为了与淤浆共混法进行对比,分别采用机械共混法和胶乳共混法制备混炼胶和硫化胶(硫化条件为150℃×10 min),其中机械共混法所用NR为天然胶乳经破乳、烘干得到。

1.4 测试分析

(1) 扫描电子电镜(SEM)分析:混炼胶片裁样,采用Hitachi SU8010型SEM观察试样表面状况。

(2) 导热性能:硫化胶的热导率采用LFA447型激光闪光导热分析仪测试。

(3) 物理性能:硫化胶的拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,试样采用哑铃形;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,试样采用直角形。

(4) Payne效应分析:混炼胶的储能模量(G')—应变曲线采用RPA2000橡胶加工分析仪测试。

2 结果与讨论

2.1 表现形貌

采用胶乳共混法和淤浆共混法制备的共混胶表现形貌如图1所示。

从图1(a)可以看出,CNTs与天然胶乳经共混和破乳后,在共混胶上可以看到深浅分明的分布状况,深色部位为CNTs团聚(将这种CNTs团聚形式称为“小团”)的位置,浅色部位为NR较多的位置,说明传统的胶乳共混法不能很好地将CNTs分散于NR基体中。由于CNTs已经以“小团”的形式混入NR基体中,在共混胶开炼过程中开炼辊的剪切力很难打开这些已经包覆到橡胶基体中的“小团”,因而胶乳共混法很难使CNTs在NR基体中分散均匀。

从图1(b)可以看出,淤浆共混法的共混胶通



(a) 胶乳共混法



(b) 淤浆共混法

图1 共混胶的表现形貌

体呈现灰黑色,整个表面皿中的共混胶找不出天然胶乳所呈现的乳白色,说明CNTs已经在NR中分散均匀,并且由于共混体系在这种状态下的粘度很高,避免了CNTs的沉降问题,有效地减少了CNTs的团聚过程。

2.2 SEM分析

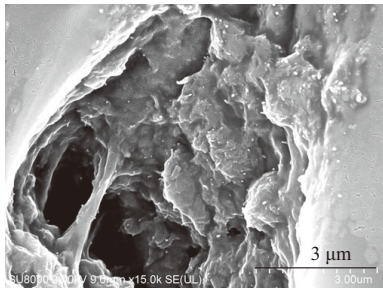
采用胶乳共混法和淤浆共混法制备的混炼胶的SEM照片如图2所示。

从图2(a)中仅能看到少量露头的CNTs,这是由于胶乳共混法使CNTs以“小团”的形式分散于NR基体中,在CNTs用量相同的情况下,CNTs团聚成“小团”的数量越多,单根CNTs存在的几率就越小,在SEM下看到的单根CNTs就少。而从图2(b)中却发现大量出头的单根CNTs,说明采用淤浆共混法制备的混炼胶可以使CNTs在NR基体中得到较为均匀的分散。

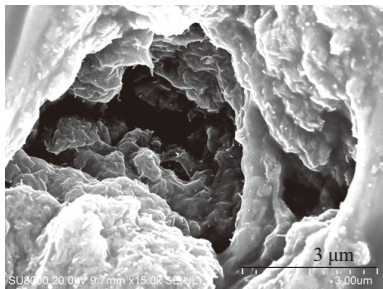
2.3 导热性能

取机械共混法、胶乳共混法和淤浆共混法的硫化胶片各一片,每个硫化胶片在如图3右上角所示的位置分别裁取5个圆形试样,进行导热性能测试,结果如图3所示。

从图3可以看出:机械共混法硫化胶片上所取5个试样的热导率波动很大,最大值与最小值相差



(a) 胶乳共混法



(b) 淤浆共混法

放大1.5万倍。

图2 共混胶的SEM照片

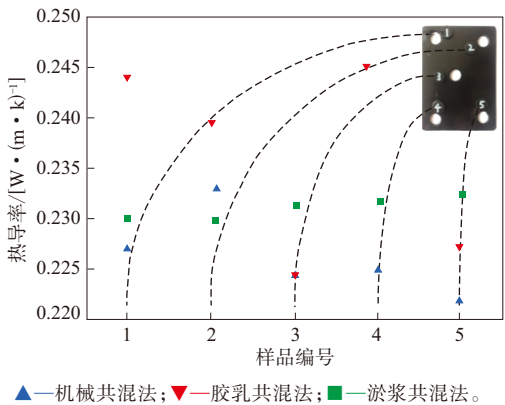


图3 硫化胶的热导率

0.011 W · (m · K)⁻¹;胶乳共混法硫化胶片上所取5个试样的热导率波动最大,最大值与最小值相差0.022 W · (m · K)⁻¹;淤浆共混法硫化胶片所取5个试样的热导率十分平稳,最大值与最小值仅相差0.002 W · (m · K)⁻¹。

分析认为,机械共混法硫化胶的热导率波动很大,说明机械共混法并不能使CNTs在NR基体中形成良好的分散,这是由于CNTs在胶料开炼时加入,大量的CNTs会在开炼机两辊之间堆积,堆积的CNTs在挤压入NR基体的过程中容易团聚,这就造成同一硫化胶片中某些区域的CNTs聚集,某些区

域的CNTs数量又很少。在硫化胶片中CNTs聚集的区域导热性能很好,而在CNTs缺失的区域导热性能很差。胶乳共混法硫化胶出现了最大的热导率差值,说明CNTs的分散性很差。当CNTs加入水中,由于CNTs不溶于水,因此多数CNTs以“小团”形式分散在水中,形成CNTs的悬浮液,将悬浮液与天然胶乳混合后CNTs会继续以“小团”形式存在,这就造成CNTs在NR基体中分散不均,且这种“小团”一旦在NR基体中形成便很难再分开,即使在开炼辊的强剪切力下也难分开;CNTs与胶乳混合后会出现沉降,CNTs的沉降现象会在破乳过程中进一步释放,使得CNTs分散性很差。淤浆共混法硫化胶的热导率均匀是因为:(1)粉末状小料的加入增加了胶乳的粘度,少量CNTs加入胶乳后由于胶乳的粘度适中,既保证了CNTs能够搅入胶乳,同时又避免CNTs沉降;(2)表面活性剂SDS的链式烷基通过疏水作用吸附在CNTs表面,SDS上的硫酸根增大了CNTs的负电量,增加了CNTs间的静电排斥力,从而提高了悬浮液的稳定性^[26],因此淤浆共混法可以确保CNTs在NR基体中得到良好的分散。

2.4 物理性能

取机械共混法、胶乳共混法和淤浆共混法的硫化胶片,按照国家标准分别裁剪出5个拉伸强度和3个撕裂强度测试试样,试验结果如表1和2所示。

表1 硫化胶的拉伸强度					MPa
项 目	试样编号				
	1	2	3	4	5
机械共混法	19.37	22.12	21.19	14.66	13.52
胶乳共混法	19.39	21.02	19.48	21.84	21.30
淤浆共混法	23.53	24.34	23.60	23.35	23.88

表2 硫化胶的撕裂强度			kN · m ⁻¹
项 目	试样编号		
	1	2	3
机械共混法	71	72	66
胶乳共混法	66	70	69
淤浆共混法	72	73	70

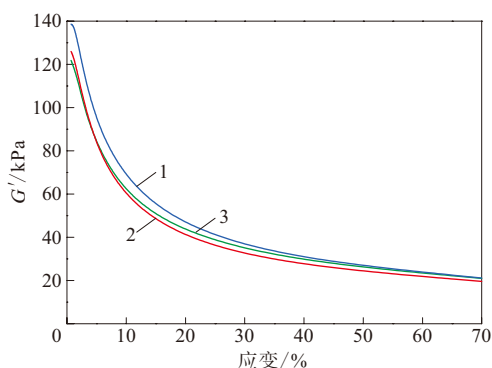
从表1可以看出,机械共混法、胶乳共混法和淤浆共混法硫化胶的平均拉伸强度分别为18.17, 20.61和23.74 MPa,淤浆共混法硫化胶的拉伸强度分别比机械共混法和胶乳共混法硫化胶提高了

30.6%和15.2%。分析认为,机械共混法和胶乳共混法的CNTs在与NR的共混过程中容易发生团聚,一旦CNTs团聚体出现在NR基体中,不仅起不到补强NR的作用,相反其与NR基体结合不牢,成为复合材料的缺陷部位,而在试样拉伸时这些缺陷部位易断裂。同时,CNTs在NR基体中的分散越不均匀,CNTs团聚体越多,复合材料的拉伸性能越差。淤浆共混法制备的复合材料的拉伸性能最好、最稳定,这说明淤浆共混法可以更好地将CNTs分散于NR基体中,并且可以推测淤浆共混法能够有效减少CNTs的团聚体。

从表2可以看出,硫化胶的撕裂强度表现与拉伸强度相似。

2.5 Payne效应分析

Payne效应是指在一定范围内橡胶材料的 G' 随着应变的增大而减小的现象^[27],可以用来评价填料在橡胶基体中的分散性优劣^[28]。Payne效应这种非线性行为出现在小应变范围内(应变小于100%)。设定应变范围为0~70%,混炼胶复合材料的 G' 与应变的关系曲线如图4所示。



1—机械共混法;2—胶乳共混法;3—淤浆共混法。

图4 混炼胶的 G' 与应变的关系曲线

在实际应用中通常将 $\Delta G'$ 作为Payne效应的量化指标。从图4可以看出,机械共混法、胶乳共混法和淤浆共混法混炼胶的 $\Delta G'$ 分别为117.42, 106.32和100.85 kPa,其中淤浆共混法混炼胶的 $\Delta G'$ 最小,说明淤浆共混法可以使填料均匀地分布在NR基体中,从而验证了前面的结论。

3 结论

(1)天然胶乳在淤浆状态下有利于CNTs的混

入;CNTs通过淤浆共混法可以在NR基体中形成良好的分散状态,并且能有效减少CNTs团聚体的形成。

(2)淤浆共混法制备的CNTs/NR复合材料的导热性能均匀,在同一硫化胶片的5个不同位置取样测试的最大与最小电导率之差仅为 $0.002 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

(3)淤浆共混法制备的CNTs/NR复合材料的拉伸强度和撕裂强度均比机械共混法和胶乳共混法制备的CNTs/NR复合材料有所提高。

参考文献:

- [1] Venugopal G, Veetil J C, Raghavan N, et al. Nano-Dynamic Mechanical and Thermal Responses of Single-walled Carbon Nanotubes Reinforced Polymer Nanocomposite Thinfilms[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 26(1): 1-10.
- [2] Zhang M, Zhang C, Du Z, et al. Preparation of Antistatic Polystyrene Superfine Powder with Polystyrene Modified Carbon Nanotubes as Antistatic Agent[J]. Composites Science & Technology, 2017, 138(1): 1-7.
- [3] Ma W, Li G, Zhou Z, et al. Preparation of Paper-based Hydrophobic Composite Films Using Fluoropolymers Grafted Carbon Nanotubes[J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2017, 27(1): 95-104.
- [4] Gokoglan T C, Soylemez S, Kesik M, et al. A Novel Approach for the Fabrication of a Flexible Glucose Biosensor: The Combination of Vertically Aligned CNTs and a Conjugated Polymer[J]. Food Chemistry, 2017, 220(1): 299-305.
- [5] 耿洁婷, 刘凯, 华静, 等. 碳纳米管/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 871-876.
- [6] 秦颖, 赵华强, 马驹, 等. 改性碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 426-430.
- [7] 宋洋, 刘力, 田明, 等. 碳纳米管/白炭黑/炭黑补强溶聚丁苯橡胶纳米复合材料导电性能的研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(9): 517-521.
- [8] Xiao J, Pan X, Zhang F, et al. Size-dependence of Carbon Nanotube Confinement in Catalysis[J]. Chemical Science, 2017, 8(1): 278-283.
- [9] Tavares I S, Figueiredo C F B R, Magalhaes A L. The Inner Cavity of a Carbon Nanotube as a Chemical Reactor: The Effect of Geometry on the Catalysis of a Menshutkin SN_2 Reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2017, 121(1): 2165-2172.
- [10] Li Q, Yang Y, Wang L, et al. Mechanism and Kinetics of Magnesium Sulfite Oxidation Catalyzed by Multiwalled Carbon Nanotube[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203(1): 851-858.
- [11] Wallar C, Luo D, Poon R, et al. Manganese Dioxide-Carbon Nanotube Composite Electrodes with High Active Mass Loading for

- Electrochemical Supercapacitors[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(7): 3687–3696.
- [12] Zhang Y, Li K, Ji P, et al. Silicon-multi-walled Carbon Nanotubes-Carbon Microspherical Composite as High-performance Anode for Lithium-ion Batteries[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(1): 3630–3641.
- [13] Tang H, Huang K, Bao Y, et al. Rationally Designed Layer-by-Layer Structure of Fe_3O_4 , Nanospheres@MWCNTs/Graphene as Electrode for Lithium Ion Batteries with Enhanced Electrochemical Performance[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 699(1): 812–817.
- [14] Wang S, Zhao Y, Li C, et al. Local-ordering MoO_2 Nanostructures within Porous N-doped Carbon Nanotubes for High-Rate Reversible Lithium Storage[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 695(1): 1285–1293.
- [15] Zeng Q, Tian H, Jiang J, et al. High-purity Helical Carbon Nanotubes with Enhanced Electrochemical Properties for Supercapacitors[J]. Rsc Advances, 2017, 7(12): 7375–7381.
- [16] Gong S, Zhu Z H, Meguid S A. Carbon Nanotube Agglomeration Effect on Piezoresistivity of Polymer Nanocomposites[J]. Polymer, 2014, 55(21): 5488–5499.
- [17] 马琳, 马连湘, 何燕. 改性碳纳米管对三元乙丙橡胶导热性能和物理性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61(10): 600–604.
- [18] Sugiura T, Fujishige M, Noguchi T, et al. Contact Resistance of Multi-walled Carbon Nanotube/Natural Rubber Nanocomposites with Metallic Ball[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2016, 99(1): 82–85.
- [19] Le H H, Hait S, Das A, et al. Self-healing Properties of Carbon Nanotube Filled Natural Rubber/Bromobutyl Rubber Blends[J]. Polymer Letters, 2017, 11(3): 230–242.
- [20] Gui Y, Zheng J, Ye X, et al. Preparation and Performance of Silica/SBR Masterbatches with High Silica Loading by Latex Compounding Method[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 85(1): 130–139.
- [21] Xu J, Li S, Li Y, et al. Preparation, Morphology and Properties of Natural Rubber/Carbon Black/Multi-walled Carbon Nanotubes Conductive Composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(9): 9531–9540.
- [22] Mohamed A, Anas A K, Bakar S A, et al. Preparation of Multiwall Carbon Nanotubes (MWCNTs) Stabilised by Highly Branched Hydrocarbon Surfactants and Dispersed in Natural Rubber Latex Nanocomposites[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(11): 3013–3023.
- [23] Nair K P, Thomas P, Joseph R. Latex Stage Blending of Multiwalled Carbon Nanotube in Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber: Mechanical and electrical properties[J]. Materials & Design, 2012, 41(1): 23–30.
- [24] Fakhru' l-Razi A, Atieh M A, Girun N, et al. Effect of Multi-wall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Natural Rubber[J]. Fullerenes Nanotubes & Carbon Nanostructures, 2006, 75(1): 496–500.
- [25] Januszko A, Peszke J, Jaworska U, et al. Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites for Controlled Heating Materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(47): 127–129.
- [26] Jiang L, Lian G, Jing S. Production of Aqueous Colloidal Dispersions of Carbon Nanotubes[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2003, 260(1): 89–94.
- [27] Payne A R, Whittaker R E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers[J]. Rubber Chemistry & Technology, 1971, 44(2): 440–478.
- [28] Lu Y L. Preparation and Properties of Natural Rubber Reinforced with Polydopamine-coating Modified Carbon Nanotubes[J]. Express Polymer Letters, 2017, 11(1): 21–34.

收稿日期: 2018-10-27

Properties of Carbon Nanotube/NR Composite by Slurry Blending

HE Yan, GUO Chang, XU Jin, CUI Lianlei

(Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The carbon nanotubes (CNTs)/NR composite was prepared by slurry blending method, and its properties were investigated. The results showed that, compared with mechanical blending method and latex blending method, slurry blending method could make CNTs well distributed in NR matrix, the thermal conductivity of CNTs/NR composite was stable, and the tensile strength and tear strength were improved.

Key words: carbon nanotube; NR; composite; slurry blending method; dispersion; thermal conductivity

启事 自投稿之日起30天内未收到录用通知的作者请与编辑部联系, 确认未被录用或已收到未录用通知的作品方可投向其他刊物, 切勿一稿多投, 谢谢合作!