

# 单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料制备工艺的研究

杨前勇, 樊文礼, 康乐, 郭新, 孙立水, 刘莉\*

(青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042)

**摘要:**采用熔融混合和溶液混合工艺制备单壁碳纳米管(SWCNT)/丁基橡胶(IIR)复合材料,研究两种混合工艺对复合材料性能的影响。结果表明:采用两段熔融混合工艺可以显著提高复合材料的电导率和介电常数;与熔融混合工艺相比,溶液混合工艺不仅可以提高SWCNT/IIR复合材料的物理性能和耐热性能,而且可以显著提高复合材料的电导率和介电常数;当SWCNT用量为2 g时,采用溶液混合加乙醇沉淀工艺可以提高复合材料的电导率和介电常数。

**关键词:**单壁碳纳米管;丁基橡胶;复合材料;制备工艺;熔融混合;溶液混合

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>3;TQ333.6

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2020)08-0615-05

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0615



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

碳纳米管(CNT)是一层或多层石墨烯构成的无缝圆柱体,具有开口或封闭端<sup>[1]</sup>。完美的CNT呈六边形晶格键合碳环结构,CNT侧壁中引入的五元碳环和七边碳环等缺陷通常会降低其性能。单壁CNT(SWCNT)和多壁CNT(MWCNT)的直径通常分别为0.8~2 nm和5~20 nm,但是有些MWCNT的直径超过100 nm。CNT长度范围为几十纳米到几厘米,因而CNT桥接分子和宏观尺度。CNT因以上独特的物理和化学结构而具有优异的物理性能、导热性能和导电性能。

理论预测和试验数据表明CNT具有极高的弹性模量和拉伸强度,当仅考虑CNT壁的横截面积时,MWCNT的弹性模量接近1 TPa,拉伸强度接近100 GPa,这比任何工业纤维都高10倍以上<sup>[2-3]</sup>。SWCNT可以作为金属或半导体,长距离传输电子而没有明显的中断,其比铜具有更好的导电性,可以承载高达 $10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度<sup>[4-5]</sup>。此外,CNT具有低堆积密度、大比表面积和极大的纵横比,可促进CNT与聚合物分子的相互作用,进一步提高其在以聚合物为基体的复合材料中的增强作用<sup>[6-9]</sup>。CNT/聚合物复合材料有多种制备方法,包括熔融混合工艺<sup>[10]</sup>、溶液混合工艺<sup>[11-12]</sup>和胶乳混合

工艺<sup>[13-15]</sup>。采用溶液混合法工艺时,CNT和聚合物在受控条件下在溶剂中混合,制得的纳米复合材料浇铸在光滑基底上,但有时在溶剂蒸发后会发现CNT附聚,这大大降低了复合材料的性能。采用胶乳混合工艺时,CNT先分散在去离子水中,再与胶乳混合,混合物浇铸在玻璃板或其他光滑表面上,然后在烘箱中干燥,由于CNT的极性与橡胶不同,仍有一些CNT附聚物存在于复合材料中。采用熔融混合工艺时,CNT附聚物通过强剪切作用分散在橡胶基质中,但CNT的分散效果较差。

本工作研究熔融混合和溶液混合工艺对SWCNT/丁基橡胶(IIR)复合材料性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

IIR,牌号268,美国埃克森美孚公司产品;SWCNT,牌号CNT100,北京德科岛金科技有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

SK1608型双辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司;KSV-2RT-100T型平板硫化机,东莞市科盛实业有限公司产品;GT-7016-AR型气压自动切片机和AI-7000S型拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品;TG209F1型热重(TG)分析仪,德国

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51972185)

**作者简介:**杨前勇(1994—),男,湖北天门人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事功能高分子材料的改性研究。

\*通信联系人(1119311052@qq.com)

耐驰公司产品;SBC-12型离子溅射仪,北京中科科仪股份有限公司产品;Novocontrol宽频介电阻抗谱仪,北京汇德信科技有限公司产品。

### 1.3 试样制备

将100 g生胶和SWCNT(变量)以及小料(5 g氧化锌、3 g硬脂酸、1 g促进剂MBTS、0.5 g促进剂TMTD、0.5 g硫黄)按照不同工艺共混,分别采用熔融混合和溶液混合工艺,并对两种混合工艺进行了改进,具体如下[TM0, TM1, TM2, SM1, SM2, SM3, SM4工艺分别对应TM0, TM1, TM2, SM1, SM2, SM3, SM4混炼胶和硫化胶(硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ )]。

TM0工艺:100 g生胶和小料在开炼机上混炼,不加SWCNT。

TM1工艺:100 g生胶和4 g SWCNT混合后在开炼机上混炼,再加入小料。

TM2工艺:采用两段混合法,将25 g生胶和4 g SWCNT混合后在开炼机上混炼,下片停放一段时间后,一段混炼胶再与75 g生胶共混,加入小料。

SM1工艺:100 g生胶用正己烷溶解后配制为质量分数为0.05的溶液,生胶溶液和4 g SWCNT超声处理0.5 h,两者混合后加入小料,机械搅拌2 h,然后倒在洁净的基底上真空干燥。

SM2工艺:在SM1工艺的基础上作改进,当生胶和SWCNT混合溶液机械搅拌结束后,在混合溶液中加入无水乙醇(乙醇与正己烷的质量比为3:2),橡胶分子会包裹SWCNT聚沉,然后真空干燥。

SM3工艺:除SWCNT用量为2 g外,其余与SM1工艺相同。

SM4工艺:除SWCNT用量为2 g外,其余与SM2工艺相同。

### 1.4 测试分析

(1) SWCNT的pH值:按照GB/T 3780.7—2016进行测试。

(2) 硫化特性:采用RPA2000橡胶加工分析仪按照GB/T 16584—1996测试,温度为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 物理性能:邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(4) 动态力学性能:按照ASTM D 6204—2015进行测试,以剪切模式对混炼胶进行应变扫描,测

试条件:温度  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,应变范围  $0\sim 100\%$ ,频率  $1\text{ Hz}$ 。

(5) 热稳定性能:以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率在 $30\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行测试,其中在 $30\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内使用氮气气氛,在 $600\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内切换为氧气气氛。

(6) 导电性能:使用SBC-12型离子溅射仪对直径为25 mm的圆形试样正反两面喷金,然后用宽频介电阻抗谱仪测试试样的导电性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SWCNT的pH值

SWCNT的pH值测定采用橡胶用炭黑pH值的测试方法(具体步骤为:称取5 g SWCNT置于圆底烧瓶中,加入50 mL蒸馏水和5 mL乙醇,然后将圆底烧瓶密闭,微沸加热15 min,待悬浮液冷却稳定后,取上层清液,测定其pH值),试验结果表明,SWCNT的pH值为7.5,且测试的重现性良好。

### 2.2 硫化特性

采用不同制备工艺得到的SWCNT/IIR混炼胶的硫化特性如表1所示。

表1 SWCNT/IIR混炼胶的硫化特性

项 目	TM0	TM1	TM2	SM1	SM2	SM3	SM4
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.01	1.56	1.58	1.61	1.73	1.23	1.16
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.75	5.26	5.45	5.65	5.93	4.84	4.60
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.75	3.70	3.87	4.01	4.20	3.61	3.44
$t_{10}/\text{min}$	4.63	3.81	3.74	3.27	3.23	4.57	4.02
$t_{90}/\text{min}$	14.99	13.37	13.27	12.58	12.65	12.75	12.71

从表1可以看出,添加SWCNT能够缩短混炼胶的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ ,提高硫化速率,这可能是因为碱性的SWCNT有利于促进硫化。TM1和TM2混炼胶的 $F_L$ ,  $F_{\max}$ ,  $t_{10}$ 及 $t_{90}$ 均非常接近,这说明在采用熔融混合工艺时,两段熔融共混不会影响混炼胶的硫化特性。SM1和SM2混炼胶的 $F_L$ ,  $F_{\max}$ ,  $t_{10}$ 及 $t_{90}$ 也很接近,这说明在采用溶液混合工艺时,通过添加乙醇使SWCNT和IIR聚沉不会影响混炼胶的硫化特性。SM1和SM2混炼胶的 $F_L$ ,  $F_{\max}$ ,  $F_{\max}-F_L$ 比TM1和TM2混炼胶大, $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 较短,这可能是因为SWCNT在SM1和SM2混炼胶中得到更好的分散,且碱性的SWCNT具有促进硫化效果<sup>[15]</sup>。分别对比SM1和SM3及SM2和SM4混炼胶,发现SWCNT

用量较大的混炼胶的 $F_L$ ,  $F_{\max}$ ,  $F_{\max} - F_L$ 均较大,这是由于SWCNT用量增大后,更多的橡胶分子链被吸附,橡胶变形需要更大的力,混炼胶的转矩增大。SM3和SM4混炼胶的 $t_{10}$ 分别较SM1和SM2混炼胶延长, $t_{90}$ 变化不大。

### 2.3 物理性能

SWCNT/IIR硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 SWCNT/IIR硫化胶的物理性能

项 目	TM0	TM1	TM2	SM1	SM2	SM3	SM4
邵尔A型硬度/ 度	27	37	38	39	41	36	37
300%定伸应力/ MPa	0.99	2.50	2.50	2.60	2.72	1.26	1.26
拉伸强度/MPa	7.15	9.43	8.42	12.24	12.82	12.34	12.15
拉断伸长率/%	769	675	643	669	670	723	849

从表2可以看出, TM1和TM2硫化胶的硬度和拉伸强度均低于SM1和SM2硫化胶,这可能是因为SWCNT在SM1和SM2胶料中的分散性更好,能吸附更多的橡胶分子链,提高了硫化胶抵抗外力变形的能力。TM1和TM2硫化胶的300%定伸应力与SM1和SM2硫化胶非常接近,虽然SWCNT在TM1胶料中的分散性较差,应力集中度高,但当硫化胶伸长率为300%时,应力的集中还不足以产生裂纹破坏,橡胶分子链包埋SWCNT的聚集体抵抗外力变形的能力相近。TM1与TM2及SM1与SM2硫化胶之间的物理性能差别不大,可能是因为SWCNT在橡胶基体中的分散状态差别较小。

分别对比SM1与SM3及SM2与SM4硫化胶,发现在采用溶液混合工艺时,添加2或4 g SWCNT的复合材料拉伸强度相差不大,但添加4 g SWCNT的复合材料拉断伸长率较低,硬度较高。这是由于SWCNT用量增大后其能吸附更多的橡胶分子链,在外力作用下橡胶分子链伸展的程度更低,导致硫化胶拉断伸长率降低;同样,由于SWCNT用量增大后其吸附了更多的橡胶分子链,提高了硫化胶抵抗外力变形的能力,硫化胶的刚度增加,硬度提高。

### 2.4 动态力学性能

SWCNT/IIR混炼胶的剪切模量( $G'$ )-应变( $\epsilon$ )曲线如图1所示。

由图1可知,混炼胶的 $G'$ 随着应变的增大而急剧降低,SWCNT用量较大的混炼胶 $G'$ 降幅较

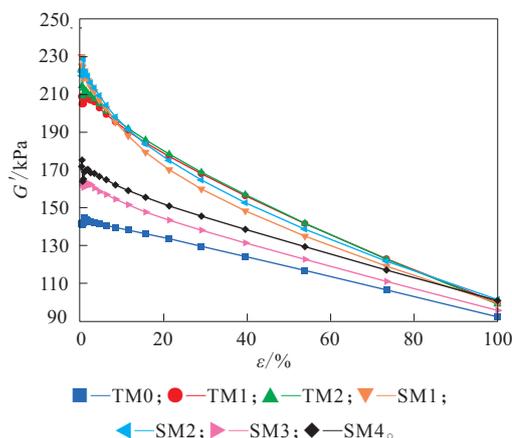


图1 SWCNT/IIR混炼胶的 $G'$ - $\epsilon$ 曲线

大,Payne效应明显。TM1和TM2混炼胶的 $G'$ 初始值比SM1和SM2混炼胶稍低,这可能是因为SM1和SM2混炼胶中SWCNT的分散性略好于TM1和TM2混炼胶。SM4混炼胶的 $G'$ 初始值比SM3混炼胶高。

### 2.5 热稳定性能

SWCNT/IIR硫化胶的TG曲线见图2。SWCNT/IIR硫化胶的TG分解分为两个阶段:阶段1是在氮气气氛下IIR基质的分解;阶段2是在氧气气氛下具有更高键合能的SWCNT结构中碳-碳键的热氧化。

从图2可以看出:各种SWCNT含量的SWCNT/IIR硫化胶在氮气气氛下的第1次分解均始于约346 °C,这可能是IIR相开始分解;第2次分解可能是SWCNT中碳-碳键的降解。

SWCNT/IIR硫化胶的TG分析结果如表3所示,其中 $T_2$ 和 $T_{80}$ 分别为质量损失率为2%和80%时

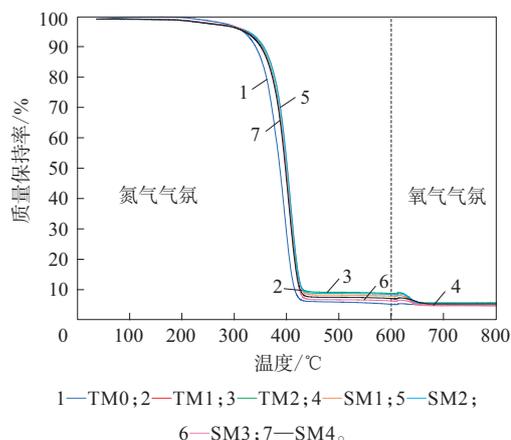


图2 SWCNT/IIR硫化胶的TG曲线

表3 SWCNT/IIR硫化胶的TG分析结果

项目	TM0	TM1	TM2	SM1	SM2	SM3	SM4
分解率/%							
阶段1	95.03	92.17	91.43	92.27	91.78	93.89	93.11
阶段2	0.48	3.07	3.15	2.92	2.99	1.62	1.79
$T_2/^\circ\text{C}$	293.08	270.00	276.28	281.53	281.47	284.86	276.28
$T_{80}/^\circ\text{C}$	405.52	414.32	415.70	417.56	417.80	414.56	414.33

对应的温度。

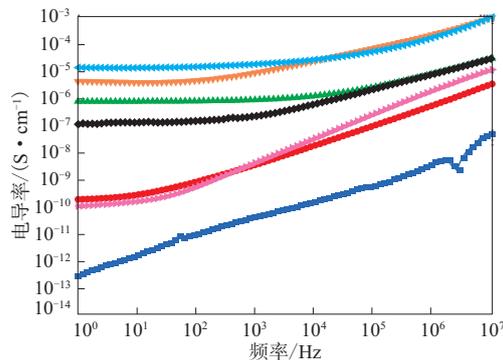
从表3可以看出,未填充SWCNT的硫化胶的 $T_2$ (293.08 $^\circ\text{C}$ )最高,而填充SWCNT的硫化胶的 $T_2$ 平均值为278.4 $^\circ\text{C}$ 。SM1和SM2硫化胶的 $T_{80}$ 略高于TM1和TM2硫化胶,这可能是由于SWCNT在SM1和SM2胶料中分散较好从而提高了SWCNT与IIR的相互作用,使硫化胶的耐热性能提高。但TM1与TM2硫化胶及SM1与SM2硫化胶之间 $T_{80}$ 差别很小,可能是因为SWCNT分散程度很接近。SM3和SM4硫化胶的 $T_{80}$ 低于SM1和SM2硫化胶,这可能是因为在SM3和SM4胶料中SWCNT含量较小,IIR与SWCNT的缠结交联减少,降低了硫化胶的耐热性能。

## 2.6 导电性能

SWCNT/IIR硫化胶的电导率-频率曲线和介电常数-频率曲线分别如图3和4所示。

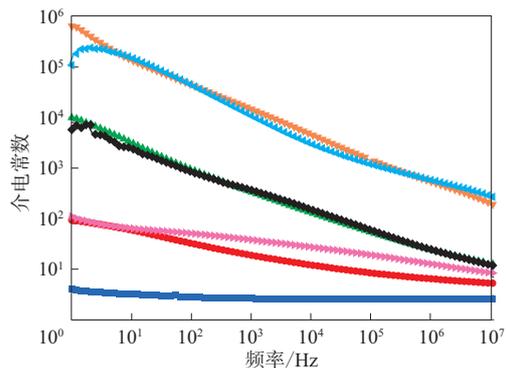
从图3可以看出,随着频率的增大,硫化胶的电导率均增大,这是因为频率增大后电荷载流子能得到更充分的跃迁。相对于传统的熔融混合工艺,采用两段熔融混合工艺可以显著提高硫化胶的电导率,这可能是两段熔融混合前期橡胶中SWCNT的浓度较高,高剪切力使SWCNT得到较好的分散,SWCNT聚集体之间的距离更小,更有利于载流子的跃迁。在采用溶液混合工艺时,当SWCNT用量为4 g时,SM1和SM2硫化胶的电导率相近,难以判断SM1和SM2哪种工艺更好;当SWCNT用量为2 g时,SM4硫化胶的电导率远远大于SM3硫化胶,可能是因为SM4工艺采用乙醇促使橡胶分子链包裹SWCNT聚沉,避免了传统溶液混合工艺中由于溶剂挥发导致的SWCNT自聚集,提高了SWCNT的分散程度。

从图4可以看出:随着频率的增大,SWCNT/IIR硫化胶的介电常数急剧减小,这是因为硫化胶在一定频率下发生弛豫;而未添加SWCNT的TM0硫化胶的介电常数与频率无关。在采用熔融混合工艺时,TM2硫化胶的介电常数远远大于TM1硫



注同图1。

图3 SWCNT/IIR硫化胶的电导率-频率曲线



注同图1。

图4 SWCNT/IIR硫化胶的介电常数-频率曲线

化胶,这是由于TM2硫化胶中SWCNT得到了更好的分散,形成的极化界面更多,界面极化效应增强,介电常数显著增大。在采用溶液混合工艺时,当SWCNT用量为4 g时,SM1和SM2硫化胶的介电常数也远大于TM1和TM2硫化胶,这是因为在溶液混合时SWCNT分散更好,形成了更多的极化界面,使介电常数增大;当SWCNT用量为2 g时,SM4硫化胶的介电常数远大于SM3硫化胶,这可能是因为在乙醇促使橡胶分子链包裹SWCNT聚沉,避免了传统溶液混合法中由于溶剂挥发导致的SWCNT自聚集,形成了更多的极化界面,使介电常数增大。

## 3 结论

(1) 两段熔融混合工艺和一段熔融混合工艺对SWCNT/IIR复合材料物理性能的影响差别较小,但采用两段熔融混合工艺可以显著提高复合材料的电导率和介电常数。

(2) 与熔融混合工艺相比,溶液混合工艺不仅

可以提高SWCNT/IIR复合材料的物理性能和耐热性能,而且可以显著提高复合材料的电导率和介电常数。

(3) 当SWCNT用量为2 g时,采用溶液混合及用乙醇促使橡胶分子链包裹SWCNT聚沉,SWCNT/IIR复合材料具有更大的电导率和介电常数。

#### 参考文献:

- [1] Li G M, Su M. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Peng B, Locascio M, Zapol P, et al. Measurements of Near-ultimate Strength for Multiwalled Carbon Nanotubes and Irradiation-induced Crosslinking Improvements[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(10): 626-631.
- [3] 王婷, 陈宏, 秦锴, 等. 碳系导电填料的导电橡胶研究进展[J]. 橡胶工业, 2019, 66(6): 475-479.
- [4] Wei B Q, Vajtai R, Ajayan P M. Reliability and Current Carrying Capacity of Carbon Nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(8): 1172-1174.
- [5] De V M F L, Tawfik S H, Baughman R H, et al. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications[J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
- [6] Apinya K, Claudia K, Yeamporn N, et al. Influence of Critical Carbon Nanotube Loading on Mechanical and Electrical Properties of Epoxidized Natural Rubber Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2018, 66: 122-136.
- [7] Muataz A, Nazlia G, Elsadig M, et al. Effect of Multi-wall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Natural Rubber[J]. Fullerenes Science and Technology, 2006, 14(4): 496-500.
- [8] Thomas P S, Abdullateef A A, Al-Harhi M A, et al. Electrical Properties of Natural Rubber Nanocomposites: Effect of 1-octadecanol Functionalization of Carbon Nanotubes[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(7): 3344-3349.
- [9] Strumpler R, Glatz-Reichenbach J. Conducting Polymer Composites[J]. Journal of Electroceramics, 1999, 3(4): 329-346.
- [10] Minot E D, Yaish Y, Sazonova V, et al. Tuning Carbon Nanotube Band Gaps with Strain[J]. Physical Review Letters, 2003, 90(15): 156401.
- [11] Du F, Fischer J E, Winey K I. Coagulation Method for Preparing Single-walled Carbon Nanotube/Poly (methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability[J]. Journal of Polymer Science, Part B (Polymer Physics), 2003, 41(24): 3333-3338.
- [12] Safadi B, Andrews R, Grulke E A. Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Thin Films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(14): 2660-2669.
- [13] Das A, Ckelhuber K W, Jurk R, et al. Modified and Unmodified Multiwalled Carbon Nanotubes in High Performance Solution-Styrene-Butadiene and Butadiene Rubber Blends[J]. Polymer, 2008, 49(24): 5276-5283.
- [14] Tschke P, Fornes T D, Paul D R. Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites[J]. Polymer, 2002, 43(11): 3247-3255.
- [15] Nakaramontri Y, Nakason C, Kummerlöwe C, et al. Enhancement of Electrical Conductivity and Filler Dispersion of Carbon Nanotube Filled Natural Rubber Composites by Latex Mixing and In Situ Silanization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2016, 89: 271-291.

收稿日期: 2020-02-20

## Study on Preparation Process of SWCNT/IIR Composite

YANG Qianrong, FAN Wenli, KANG Le, GUO Xin, SUN Lishui, LIU Li

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

**Abstract:** Single wall carbon nanotube (SWCNT) /butyl rubber (IIR) composites were prepared by melt and solution mixing processes, respectively, and the effects of the mixing process on the properties of the composites were studied. The results showed that, the electrical conductivity and dielectric constant of the composite could be significantly improved by the two-stage melt mixing process. Compared with the melt mixing process, the solution mixing process could not only improve the physical properties and heat resistance, but also significantly improve the electrical conductivity and dielectric constant of the composite. When the amount of SWCNT was 2 g, the electrical conductivity and dielectric constant of the composite were improved by using solution mixing combined with ethanol precipitation process.

**Key words:** SWCNT; IIR; composite; preparation process; melt mixing; solution mixing