

单宁酸改性碳纳米管/羧基丁腈橡胶 导热复合材料的性能研究

户婷婷, 韦群桂, 杨丹*, 于利媛, 高珊, 艾佳, 郭文莉

(北京石油化工学院 材料科学与工程学院, 北京 102617)

摘要:研究单宁酸(TA)改性碳纳米管(CNT)(CNT-TA)对CNT/羧基丁腈橡胶(XNBR)导热复合材料性能的影响。结果表明:采用TA对CNT进行非共价键改性可以显著提高CNT在XNBR基体中的分散性,CNT-TA/XNBR复合材料比CNT/XNBR复合材料具有更好的力学性能、介电性能和导热性能;CNT-TA可以应用到其他聚合物基导热复合材料中。

关键词:碳纳米管;单宁酸;改性;羧基丁腈橡胶;导热复合材料;分散性;力学性能;介电性能;导热性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)04-0258-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.04.0258



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着科学技术的发展,电子设备正逐渐趋向于小型化,但电子设备的体积减小使得内部元器件高度集成,从而导致大量的热积累,对其使用寿命、效率以及能耗产生很大的影响。相对于传统的导热材料,聚合物基导热材料有着柔性好和质量小等优点,同时还具有良好的力学性能和成型性能,在微电子等领域应用广泛^[1-7]。聚合物基导热材料主要包括本征型和填充型两类,对比本征型导热材料,填充型导热材料具有易加工、操作过程易掌握、加工成本低廉、可进行工业化生产的优点,因此目前主要通过向聚合物基体中填充导热填料的方法来制得聚合物基导热复合材料^[8-12]。

碳纳米管(CNT)是一种一维碳质纳米材料,具有大的长径比、良好的热稳定性和化学稳定性,是制备聚合物基导热复合材料的理想填料^[13-15]。但CNT在聚合物基体中的分散性差,易出现团聚现象,界面存在较大的热阻,导致其对复合材料导热性能的提高远未达到理想的效果。对CNT进行表面改性有利于增强CNT与聚合物基体间的界面作用力,改善CNT在聚合物

基体中的分散性,从而有效提高复合材料的导热性能^[16-19]。

单宁酸(TA)又称鞣酸,存在于树木的树皮及多种水果中,有着极强的生物活性。单一的TA体系可以通过自氧化沉积在导热填料表面,并形成均匀涂层,从而提高导热填料与聚合物基体的界面结合力^[20]。刘群^[6]采用TA对六方氮化硼表面进行改性,提高了六方氮化硼在聚乙烯醇基体中的分散性,从而获得高导热复合材料。

本工作采用TA对CNT表面进行非共价键改性,采用乳液共混法将CNT和TA改性CNT(CNT-TA)分别填充至羧基丁腈橡胶(XNBR)中,制备导热复合材料,研究CNT-TA对CNT/XNBR复合材料的力学性能、介电性能和导热性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

XNBR胶乳,牌号X550L,上海立深行国际贸易有限公司提供;多壁CNT,牌号TNM1,纯度大于98%,中国科学院成都有机化学有限公司提供;TA和三羟甲基氨基甲烷(Tris),上海泰坦科技股份有限公司产品;过氧化二异丙苯(硫化剂DCP),北京化学试剂有限公司产品;无水氯化钙,麦克林试剂有限公司产品。

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(2019X00002)

作者简介:户婷婷(1999—),女,河南焦作人,北京石油化工学院在读本科生,主要从事高导热弹性体材料的制备和性能研究。

*通信联系人(yangdan@bipt.edu.cn)

1.2 试验配方

XNBR胶乳(以干胶计) 100, 硫化剂DCP 1, CNT或CNT-TA 变量。

1.3 试样制备

1.3.1 CNT-TA的制备

将3 g CNT分散在600 mL去离子水中并超声处理4 h, 加入Tris将溶液pH值调至8.5, 然后加入0.3 g TA, 常温下搅拌3 h, 将产物抽滤后烘干, 得到CNT-TA。

1.3.2 导热复合材料的制备

采用乳液共混法将CNT和CNT-TA分别分散于XNBR胶乳中, 乳液超声处理0.5 h后用质量分数为0.01的氯化钙溶液进行絮凝, 絮凝物烘干后在大连华日橡胶机械公司的 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 两辊开炼机上塑炼, 再加入硫化剂DCP, 胶料混炼均匀后下片。用中国台湾高铁检测仪器有限公司M2000型无转子硫化仪测试混炼胶的硫化特性, 再用上海橡胶机械一厂有限公司的XQLB-350 \times 350型平板硫化机上硫化, 硫化条件为160 $^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa} \times (t_{90} + 10\text{ min})$, 制得导热复合材料。

1.4 测试分析

(1) 热重(TG)分析。采用美国TA仪器公司的TA SDT650型TG分析仪测试CNT和CNT-TA的TG曲线。测试条件为: 氮气气氛, 温度从室温升至800 $^{\circ}\text{C}$, 设定升温速率为10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) CNT和CNT-TA在去离子水中的分散性。分别称取相同质量的CNT和CNT-TA, 在去离子水中超声处理, 观察处理2和4 h后的分散情况。

(3) CNT和CNT-TA在XNBR基体中的分散性。采用美国FEI公司的Quattro S型扫描电子显微镜(SEM)观察CNT和CNT-TA在导热复合材料中的分散状态, 测试电压为10 kV, 测试环境为低真空模式。

(4) 力学性能。采用美国英斯特朗公司的Instron-3366型拉力机测定导热复合材料的应力-应变曲线, 拉伸速率为50 $\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(5) 介电性能。采用德国Novocontrol公司的Alpha-A型宽频介电阻抗谱仪测试导热复合材料的介电性能, 频率为 $10^3 \sim 10^6\text{ Hz}$ 。

(6) 导热性能。参考ASTM D 5470, 采用湘潭湘仪仪器有限公司的DRL-III型导热系数仪测试导热复合材料的热导率。

2 结果与讨论

2.1 TG分析

CNT和CNT-TA的TG曲线见图1。

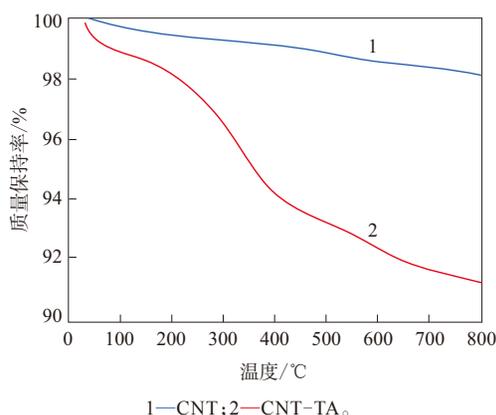


图1 CNT和CNT-TA的TG曲线

从图1可以看出, 当温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 时, CNT与CNT-TA的质量损失率分别为1.72%和8.72%。CNT-TA的质量损失率显著大于CNT, 这是由于附着在CNT表面的TA发生了热分解, 证明TA成功地接枝在CNT上。

2.2 分散性

CNT和CNT-TA在去离子水中的分散照片见图2。

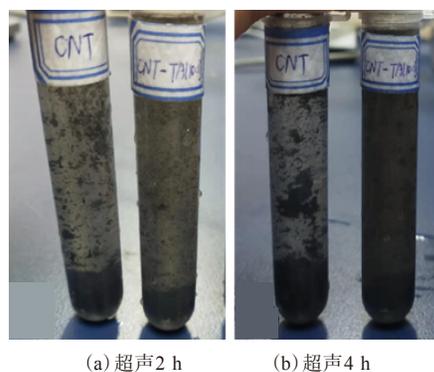
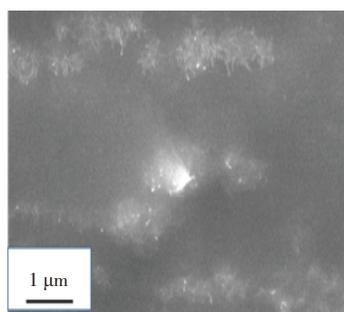


图2 CNT和CNT-TA在去离子水中的分散照片

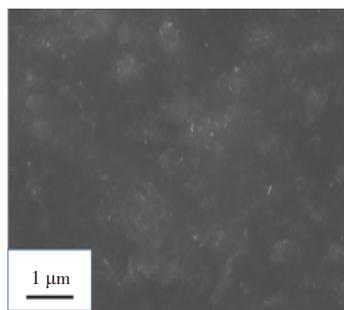
从图2可看出: 超声处理2 h时, CNT-TA在水中的分散性明显比CNT好; 超声处理4 h时, CNT在水中的分散性有所提高, 但仍无法分散均匀, 而CNT-TA在水中分散较均匀。

导热复合材料的SEM照片见图3。

从图3(a)可以看出, CNT在XNBR基体中有明显团聚; 从图3(b)可以看出, CNT-TA在XNBR基体中的分散性较好, 这是由于TA包覆在CNT表



(a) CNT/XNBR复合材料



(b) CNT-TA/XNBR复合材料

CNT和CNT-TA的质量分数为0.1。

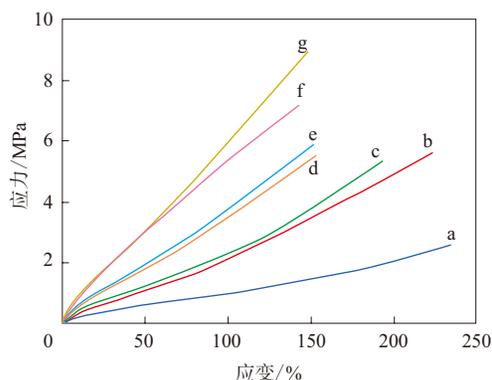
图3 导热复合材料的SEM照片

面,而TA含有大量的邻苯二酚和邻苯三酚结构,增大了CNT与极性XNBR基体的界面结合力,改善了CNT在XNBR基体中的分散性。

2.3 力学性能

导热复合材料的应力-应变曲线见图4。

由图4可以看出:添加CNT使得复合材料的



a—无CNT和CNT-TA; b—CNT的质量分数为0.05; c—CNT-TA的质量分数为0.05; d—CNT的质量分数为0.1; e—CNT-TA的质量分数为0.1; f—CNT的质量分数为0.15; g—CNT-TA的质量分数为0.15。

图4 导热复合材料的应力-应变曲线

力学性能显著提高,这是由于CNT的补强作用引起的;与CNT/XNBR复合材料相比,CNT-TA/XNBR复合材料的力学性能明显提高,这是由于TA改性改善了CNT与XNBR基体之间的界面相容性,提高了CNT在XNBR基体中的分散性,从而使CNT的增强作用进一步提高。

2.4 介电性能

导热复合材料的介电性能随频率的变化趋势见图5。

从图5(a)和(b)可以看出:随着频率的增大,复合材料的介电常数减小,这主要是由于复合材料的极化跟不上电场频率的变化;随着CNT和CNT-TA用量增大,CNT/XNBR和CNT-TA/XNBR复合材料的介电常数显著增大;在相同填料用量下,与CNT/XNBR复合材料相比,CNT-TA/XNBR复合材料的介电常数较小,这是由于TA表面改性使CNT的导电性能降低所致。

从图5(c)和(d)可以看出:随着CNT和CNT-TA用量增大,CNT/XNBR和CNT-TA/XNBR复合材料的介电损耗提高;在相同填料用量下,与CNT/XNBR复合材料相比,CNT-TA/XNBR复合材料的介电损耗明显降低,这主要是由于绝缘性的TA所致。

2.5 导热性能

导热复合材料的热导率见图6。

从图6可以看出:与纯XNBR胶料相比,添加CNT和CNT-TA的复合材料的热导率提高;在相同填料用量下,CNT-TA/XNBR复合材料的热导率大于CNT/XNBR复合材料。分析认为,由于TA与极性XNBR基体具有良好的相容性,使得CNT可以均匀分散在极性XNBR基体中,降低界面热阻,形成良好的导热通道和网络,提升复合材料的导热性能。CNT-TA质量分数为0.15时,复合材料的热导系数达到 $0.29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,是纯XNBR胶料热导系数的1.8倍。

3 结论

(1)采用TA对CNT进行非共价键改性,可以显著提高CNT在XNBR基体中的分散性。

(2)CNT-TA/XNBR复合材料相对CNT/

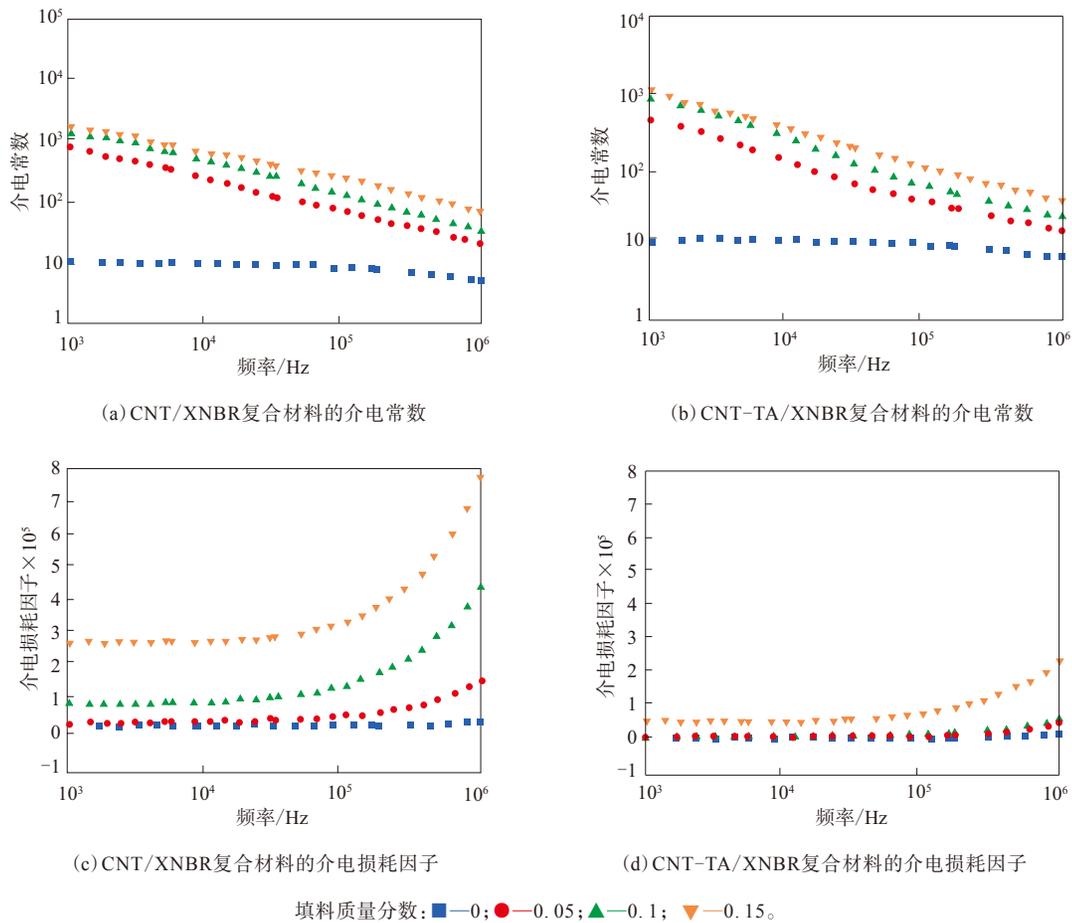


图5 导热复合材料介电性能随频率的变化趋势

中,以提高其导热性能。

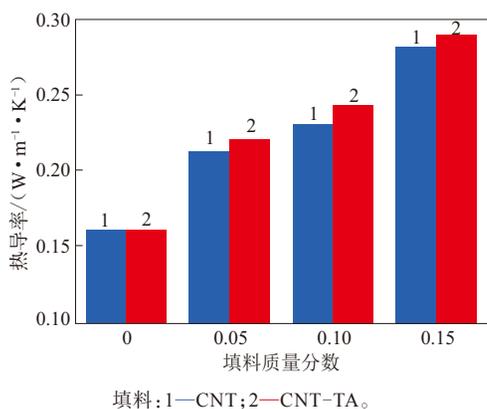


图6 导热复合材料的热导率

XNBR复合材料具有更好的力学性能、介电性能和导热性能。

(3) TA改性CNT的方法绿色环保, CNT-TA可以扩展应用到其他聚合物基导热复合材料

参考文献:

- [1] 陈川,夏延秋,陈俊寰. 碳纳米管/氮化硼导热硅脂的制备及其导热性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(8): 42-47.
- [2] 马腾飞,王宽,杨洋,等. 氮化硼表面改性及其对氮化硼/硅橡胶复合材料热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 173-177.
- [3] 齐琳. 导热填料在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶科技, 2017, 15(2): 11-14.
- [4] 唐明明,容敏智,马传国,等. Al₂O₃的表面处理及粒子尺寸对SBR导热橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(2): 104-107.
- [5] 张东飞,姚亚刚,祝泽周,等. 碳纳米管制备及其复合材料导热性能研究进展[J]. 集成技术, 2019, 8(1): 78-87.
- [6] 刘群. 氮化硼修饰、导热复合材料和碳纤维氮化硼涂层的制备及性能研究[D]. 济南:山东大学, 2018.
- [7] 虞锦洪. 高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 上海:上海交通大学, 2012.
- [8] 严栋. 导电/导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
- [9] 杨奔腾子,黄川斌,陈军,等. 氮化硼/碳纳米管对乙烯基聚二甲基

- 硅氧烷导热性能影响的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 89-93.
- [10] 陶慧, 陈双俊, 张军, 等. 氧化铝的表面改性及其对BR导热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58(2): 80-86.
- [11] 杨新亚, 张勇. 氮化硼/碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料的力学和导热性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(3): 70-74.
- [12] 王亮, 吴唯, 邹志强, 等. 碳纳米管/氮化硼混杂填料对尼龙6导热性能的影响及其机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 42-47.
- [13] 郭明明, 谢红杰, 张钊, 等. 低生热高导热轮胎橡胶复合材料的工程化研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 279-283.
- [14] 董晓娜, 廖孝光, 游胜勇, 等. 多壁碳纳米管/硅树脂复合材料的导热性能研究[J]. 热固性树脂, 2017, 32(2): 8-11.
- [15] 张丽丽, 丁慧敏, 张继堂, 等. 碳纳米管改性环氧树脂的导热和阻燃性能[J]. 应用化学, 2017, 34(1): 46-53.
- [16] 贺新福, 张小琴, 王迪, 等. 碳纳米管/聚合物基导热复合材料研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 3038-3044.
- [17] 宋君萍, 田开艳, 李锡腾, 等. 炭黑/碳纳米管并用比对天然橡胶复合材料物理性能和导热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(6): 430-434.
- [18] 余真珠, 王彬, 牛甜甜. 碳纳米管/橡胶复合材料导热性能研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 673-680.
- [19] 高江珊. 碳纳米管/橡胶复合材料的性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [20] 李冬冬, 蔡超, 杨萌, 等. 基于单宁酸的功能材料研究进展[J]. 高分子通报, 2017(9): 10-20.

收稿日期: 2019-11-28

Study on Properties of Tannic Acid Modified Carbon Nanotubes/XNBR Thermal Conductive Composites

HU Tingting, WEI Qungui, YANG Dan, YU Liyuan, GAO Shan, AI Jia, GUO Wenli

(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The effects of tannic acid (TA) modified carbon nanotubes (CNT) (CNT-TA) on the properties of CNT/carboxyl nitrile butadiene rubber (XNBR) thermal conductive composites were studied. The results showed that the dispersion of CNT in XNBR matrix could be significantly improved by using TA to modify CNT with non-covalent bond. Compared with CNT/XNBR composites, CNT-TA/XNBR composites showed better mechanical property, dielectric property and thermal conductivity. CNT-TA could also be applied to prepare thermal conductive composites with other polymer matrix.

Key words: carbon nanotube; tannic acid; modification; XNBR; thermal conductive composite; dispersion; mechanical property; dielectric property; thermal conductivity

路极轮胎成为英超西汉姆联全球官方合作伙伴 2020年3月10日,路极轮胎(Roadx Tyre)正式牵手西汉姆联足球俱乐部(以下简称西汉姆联),成为其2020—2022年全球官方轮胎合作伙伴。未来两个赛季,路极轮胎将携手西汉姆联挑战英超联赛。

西汉姆联是英超传统足球俱乐部,在全球拥有广泛的球迷基础和品牌号召力。路极轮胎是赛轮集团股份有限公司于2019年在全球推出的全新轮胎品牌,该品牌致力于为全球客户提供高性能轮胎产品与驾乘体验,以满足不同市场的多样化需求。此次双方强强联合,将致力于推动双方品牌形象和国际影响力的提升。

谈及此次合作,西汉姆联首席商务官Karim Virani先生说:“我们非常高兴与路极轮胎建立合作伙伴关系,并非常期待与路极轮胎品牌团队合

作。与这样一个享有声望和备受认可的轮胎品牌团队合作是一种骄傲和荣幸。”

共同的品牌理念与企业精神是双方合作的基础。路极轮胎欧洲销售总监Janis Amolin先生表示:“这对我们来说是一次令人激动的合作。作为轮胎市场上的新品牌销售商,我们希望与一支战绩辉煌、粉丝众多的球队合作。我们很高兴在接下来的两年内与西汉姆联队合作,并期待与他们全球的球迷互动。”

根据双方的合作协议,赛轮集团股份有限公司除了在西汉姆联主场拥有多种品牌宣传和品牌推广权益外,路极轮胎还将与西汉姆联联合举办线上线下活动,给全球用户带来更好的驾乘体验和提供更优质的轮胎产品。

(赛轮集团股份有限公司 侯得川)