

多壁碳纳米管/炭黑/顺丁橡胶 导电复合材料的研究

王庆念¹, 陈利¹, 王丽², 胡海青^{1*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 中国石油石油化工研究院, 北京 100195)

摘要:采用机械共混法制备多壁碳纳米管(MWNTs)/炭黑/顺丁橡胶(BR)复合材料, 研究其导电性和物理性能。结果表明, 与炭黑相比, MWNTs 能够更好地改善 BR 的电性能; 当炭黑用量为 40 份时, 加入 1 份 MWNTs 可使复合材料的体积电阻率从 $1.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $7.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$; 当 MWNTs/炭黑用量比为 5/40 时, MWNTs 和炭黑在 BR 中的协同补强作用较明显, 复合材料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度均显著提高。

关键词:多壁碳纳米管; 顺丁橡胶; 导电复合材料; 体积电阻率

中图分类号: TQ330.38⁺1/3; TQ333.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)05-0270-06

碳系填料具有电导率高、质量小等特性^[1-7], 广泛应用于导电、抗静电、电磁屏蔽等材料中^[8-9]。碳纳米管(CNTs)是由单层或多层石墨烯卷曲而成的无缝纳米级管状结构物^[10], 具有很大的长径比及比表面积、超高的强度和模量、较好的韧性、低的密度, 更兼具特殊的电学性质, 成为碳系材料中的佼佼者。多壁碳纳米管(MWNTs)具有质量小、耐腐蚀及电阻率调节范围大等优点, 用于填充橡胶, 可使橡胶的导电性及热稳定性等得到较大提高, 因此成为研究热点。

目前, 复合型导电橡胶中的导电填料仍以传统的炭黑、石墨和碳纤维为主^[11-13]。由于 MWNTs 作为填料在聚合物基体中分散困难、成本高, 因此往往与一种或多种碳系填料混合使用, 以制备高导电率的复合材料^[14]。碳纤维协同炭黑或石墨作用的相关研究表明, 碳纤维在聚合物基体中可以起到运输电荷的作用, 而炭黑或石墨与碳纤维连接, 能够形成良好的局部导电通路^[15-17]。S. Yao 等^[18]研究了聚丙烯(PP)中乙炔炭黑和 CNTs 的协同导电作用, 发现 MWNTs/PP 复合材料的逾渗阈值为 1%, 炭黑/PP 复合材

料的逾渗阈值为 4%, 当复合材料中炭黑质量分数为 0.02、MWNTs 质量分数为 0.01 时, 复合材料的体积电阻率(ρ_v)为 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。范壮军等^[19]对 CNTs 和炭黑在橡胶体系中补强的协同效应进行了研究, 发现当 CNTs/炭黑质量比为 1/4, 天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)/顺丁橡胶(BR)并用比为 60/20/20 时, 复合材料的撕裂强度、硬度和磨耗量均优于相同用量比的炭黑/橡胶体系; 拉伸伸长率和粘度与相同用量比的 CNTs/橡胶体系相比有较大改进。

虽然 MWNTs/炭黑/聚合物体系的相关研究较多, 但仍存在不足之处, 如对 MWNTs/炭黑/橡胶复合材料电性能的研究较少等^[20-22]。本工作采用机械共混法制备 MWNTs/炭黑/BR 导电复合材料, 并对炭黑和 MWNTs 在 BR 中的协同补强和协同导电作用进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

BR, 牌号 9000, 中国石化齐鲁股份有限公司产品; MWNTs, 长度 30 μm , 直径 20~30 nm, 纯度大于 95%, 羧基质量分数为 0.012 3, 中国科学院成都有机化学有限公司产品; 乙炔炭黑, 河南焦作鑫达炭黑有限公司产品; 氧化锌, 天津市博迪化工有限公司产品。

作者简介:王庆念(1984—), 男, 山东潍坊人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子复合材料和新型碳纳米杂化材料的研究。

* 通信联系人

1.2 试验配方

BR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010 1,防老剂 RD 1,硫黄 1.4,促进剂 CZ 1,促进剂 TMTD 0.5,乙炔炭黑和 MWNTs 变量。

1.3 试样制备

先将胶料置于密炼机中混炼,混炼温度为 70 ℃,时间为 20 min,胶料停放至少 8 h 后在开炼机上加硫黄,辊温为 40~50 ℃,辊距由 1 mm 逐渐放大到 2.5 mm。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 151 ℃× t_{90} 。

1.4 性能测试

电性能:当电阻率大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,采用 PC68 型高阻计(上海精密科学仪器有限公司产品)测试;当电阻率小于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时,采用 MODEL SZT-2000 型四探针测试系统(广州半导体材料研究所产品)测试。

各项物理性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs 和炭黑对复合材料性能的影响

2.1.1 电性能

MWNTs 和炭黑用量对复合材料 ρ_v 的影响如图 1 所示。

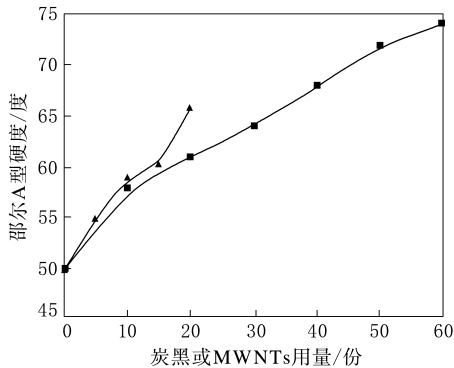
从图 1 可以看出,当 MWNTs 用量为 15 份时,BR 的 ρ_v 从 $2.12 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $7.00 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,而要达到相同的导电性,需要添加 45 份炭黑。MWNTs/BR 和炭黑/BR 复合材料的逾渗阈值分别为 0.118 0(质量分数,对应的用量为 13

份)和 0.286 6(质量分数,对应的用量为 44 份)。

2.1.2 物理性能

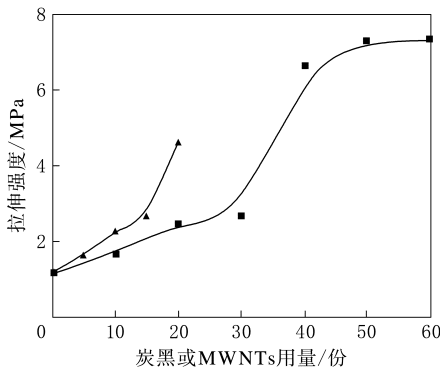
MWNTs 和炭黑用量对复合材料各项物理性能的影响如图 2~5 所示。

从图 2 可以看出,随着 MWNTs 用量的增



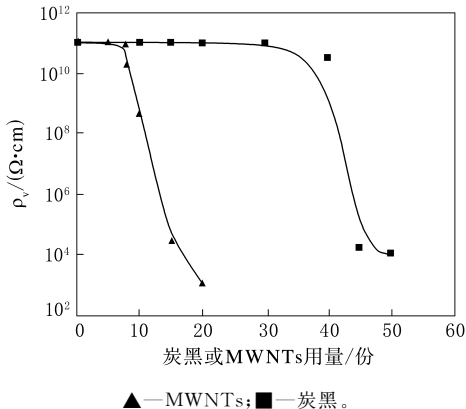
注同图 1。

图 2 MWNTs 和炭黑用量对复合材料邵尔 A 型硬度的影响



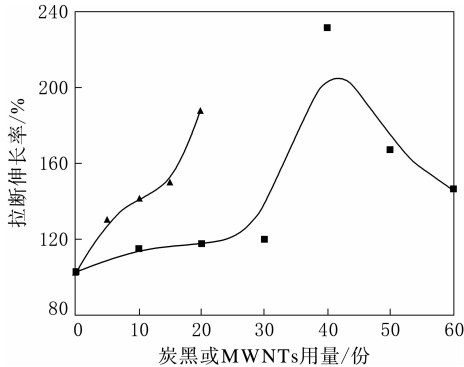
注同图 1。

图 3 MWNTs 和炭黑用量对复合材料拉伸强度的影响



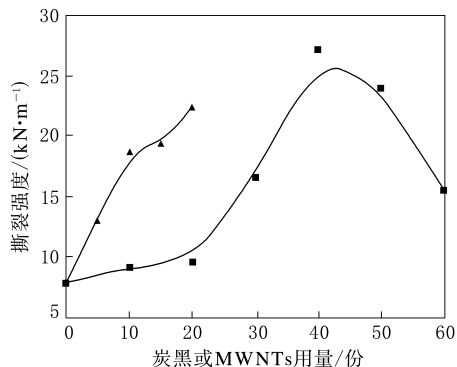
▲—MWNTs; ■—炭黑。

图 1 MWNTs 和炭黑用量对复合材料 ρ_v 的影响



注同图 1。

图 4 MWNTs 和炭黑用量对复合材料拉断伸长率的影响



注同图1。

图5 MWNTs和炭黑用量对复合材料撕裂强度的影响

大, MWNTs/BR复合材料的邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度逐渐增大。随着炭黑用量的增大, 炭黑/BR复合材料的邵尔A型硬度和拉伸强度均逐渐增大, 且拉伸强度在炭黑用量为50份时趋于恒定, 而拉断伸长率和撕裂强度则在炭黑用量为40份时达到最大值。以上说明炭黑和MWNTs对BR均起到了补强作用。

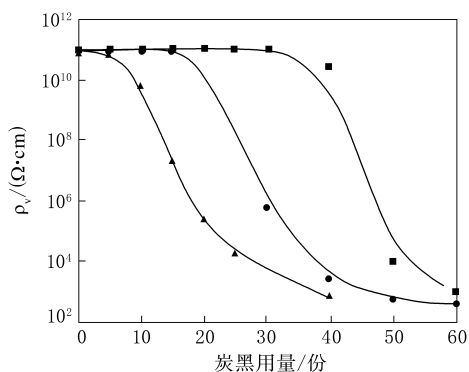
对比可知, 填料用量均为20份时, MWNTs/BR复合材料的邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度分别比炭黑/BR复合材料提高了8.2%, 90.8%, 59.4%和133.0%, MWNTs对BR的补强效果更好。

2.2 MWNTs/炭黑并用对复合材料性能的影响

2.2.1 电性能

MWNTs/炭黑并用对复合材料电性能的影响如图6所示。

从图6可以看出, 在复合材料中, 达到相同的

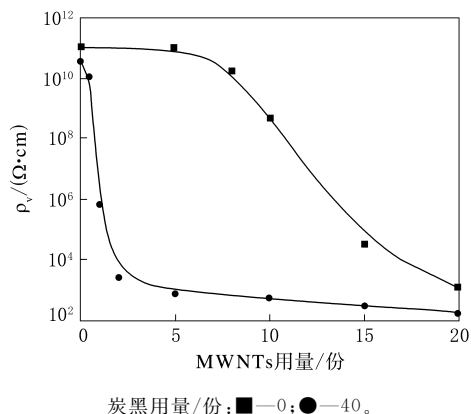


MWNTs 用量/份: ■—0; ●—2; ▲—5。

图6 MWNTs/炭黑并用对复合材料 ρ_v 的影响

ρ_v 时, MWNTs 用量越大, 所需炭黑用量越小。40 份炭黑和 2 份 MWNTs、40 份炭黑和 5 份 MWNTs 以及 60 份炭黑这 3 种填料配比可使复合材料达到较低的 ρ_v ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)。通过对比 3 种配比中炭黑和 MWNTs 的用量, 可以看出 MWNTs 的加入能极大地降低复合材料的 ρ_v , 但在 40 份炭黑填充的 BR 中加入 2 或 5 份 MWNTs, 复合材料的 ρ_v 变化不大, 说明复合材料中 MWNTs 的用量并不是越大越好, 这是由于 MWNTs 的高表面活性使其极易团聚, 难以均匀分散, 因此, 恰当地控制炭黑/MWNTs 的用量比, 充分发挥炭黑和 MWNTs 的协同作用, 对于提高材料的导电性十分重要。

为了进一步确定炭黑和 MWNTs 在导电复合材料中的最佳用量比, 将复合材料中炭黑用量固定为 40 份, 增加 MWNTs 用量, 结果如图 7 所示。



炭黑用量/份: ■—0; ●—40。

图7 固定炭黑用量后 MWNTs 用量对复合材料 ρ_v 的影响

从图7可以看出, 固定炭黑用量为40份, 当 MWNTs 用量为 0.5 份时, 复合材料的 ρ_v 为 $1.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$; 当 MWNTs 用量为 1 份时, 复合材料的 ρ_v 为 $7.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 MWNTs/炭黑/BR 导电复合材料中, MWNTs 因具有极大的长径比, 能在距离较远的炭黑聚集体间起到“桥梁”作用, MWNTs 的远距离导电及“桥梁”作用和炭黑聚集体相互接触的近距离导电通路及炭黑粒子的“桥接”作用共同形成了复合材料的导电网络, MWNTs 和炭黑以一定比例并用减小了二者各自的用量, 有利于复合材料性能的提高。

2.2.2 物理性能

MWNTs/炭黑并用对复合材料物理性能的影响如图 8~10 所示。

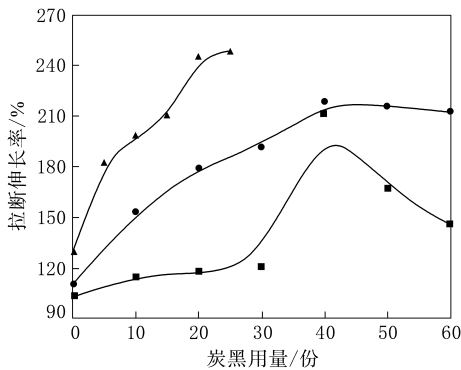
从图 8~10 可以看出,在炭黑用量相同时,随着 MWNTs 用量的增大,复合材料的拉断伸长率和撕裂强度提高,拉伸强度先减小后增大。炭黑用量为 40~50 份时,未添加 MWNTs 和添加 2

份 MWNTs 的复合材料综合性能较好;进一步增大炭黑用量,复合材料的综合性能趋于下降。分析原因认为,随着炭黑和 MWNTs 用量的增大,BR 中“结合橡胶”增多,使得复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度增大;由于 MWNTs 对 BR 的补强作用比炭黑好,因此 MWNTs 的加入有利于 BR 复合材料各项性能的改善,但当炭黑用量大于 50 份时,炭黑和 MWNTs 在 BR 中形成的“结合橡胶”的量达到饱和,进一步增大炭黑用量会导致炭黑和 MWNTs 在 BR 中大量团聚,拉伸过程中,这些团聚体容易造成应力集中,导致复合材料的破坏。

固定炭黑用量,考察 MWNTs 用量对复合材料物理性能的影响,结果如图 11 和 12 所示。

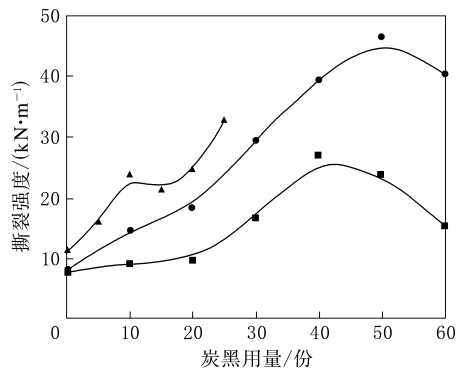
从图 11 和 12 可以看出,复合材料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均随

图 8 MWNTs/炭黑并用对复合材料拉伸强度的影响



注同图 6。

图 9 MWNTs/炭黑并用对复合材料拉断伸长率的影响



注同图 6。

图 10 MWNTs/炭黑并用对复合材料撕裂强度的影响

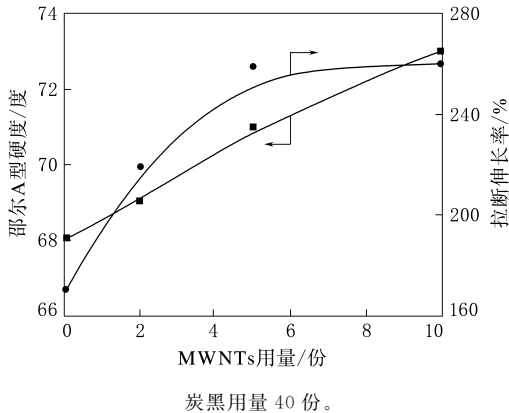
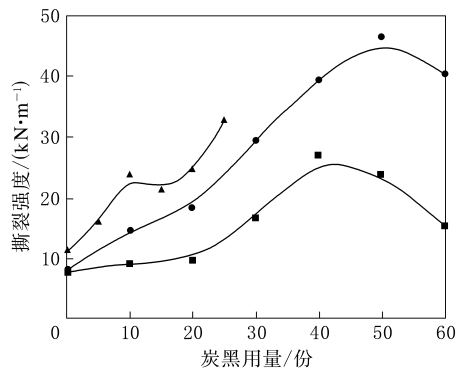
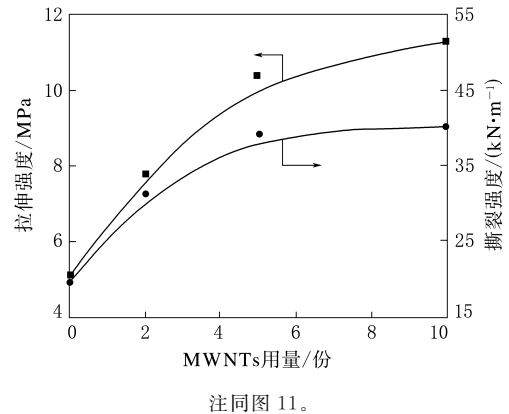


图 11 固定炭黑用量后 MWNTs 用量对复合材料邵尔 A 型硬度和拉断伸长率的影响



注同图 11。

图 12 固定炭黑用量后 MWNTs 用量对复合材料拉伸强度和撕裂强度的影响

MWNTs 用量的增大而增大。当 MWNTs 用量为 5 份时,复合材料的邵尔 A 型硬度(71 度)、拉伸强度(10.4 MPa)、拉断伸长率(259%)和撕裂强度($39 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$)均显著提高,进一步增大 MWNTs 用量,除邵尔 A 型硬度外,复合材料的其他物理性能增幅较小。

3 结论

(1)与炭黑相比,MWNTs 能够更好地改善 BR 的电性能。

(2)当炭黑用量为 40 份时,加入 1 份 MWNTs 可使复合材料的 ρ_v 从 $1.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $7.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,MWNTs 的远距离导电及“桥梁”作用和炭黑聚集体相互接触的近距离导电通路及炭黑粒子的“桥接”作用共同形成了复合材料的导电网络,提高了复合材料的导电性。

(3)当 MWNTs/炭黑用量比为 5/40 时,MWNTs 和炭黑在 BR 中的协同补强作用较明显,复合材料的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均显著提高。

致谢:感谢橡塑材料与工程教育部重点实验室开放课题的支持。

参考文献:

- [1] Zhang W, Dehghani-Sanij A A, Blackburn R S. Carbon Based Conductive Polymer Composites[J]. Mater. Sci., 2007, 42(10):3408-3418.
- [2] Gangopadhyay R, De A. Conducting Polymer Nanocomposites; A Brief Overview[J]. Chem. Mater., 2000, 12(3):608-622.
- [3] Jagur-Grodzinski J. Electronically Conductive Polymers[J]. Polym. Adv. Technol., 2002, 13(9):615-625.
- [4] Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal L T. A New Compounding Method for Exfoliated Graphite-Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Flexural Properties and Lower Percolation Threshold[J]. Compos. Sci. Technol., 2007, 67(10):2045-2051.
- [5] Lozano K, Bonilla-Rios J, Barrera E V. A Study on Nanofiber-reinforced Thermoplastic Composites (II): Investigation of the Mixing Rheology and Conduction Properties[J]. Appl. Polym. Sci., 2001, 80(8):1162-1172.
- [6] Breuer O, Sundararaj U. Big Returns from Small Fibers; A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites [J]. Polym. Compos., 2004, 25(6):630-645.
- [7] Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(7):56-58.
- [8] Ball P. The Perfect Nanotube[J]. Nature, 1996, 382(18):207-208.
- [9] Ruoff R S, Lorents D S. Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes[J]. Carbon, 1995, 33(7):925-930.
- [10] 祁烁,王丽芝,母继荣.碳纳米管的合成与制备[J].佳木斯大学学报,2008,26(3):296-300.
- [11] Kueseng K, Jacob K I. Natural Rubber Nanocomposites with SiC Nanoparticles and Carbon Nanotubes [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(1):220-227.
- [12] Ding T H, Wang L H, Wang P. Changes in Electrical Resistance of Carbon Black Filled Silicone Rubber Composite during Compression[J]. Journal of Polymer Science (Part B). Polymer Physics, 2007, 45(19):2700-2706.
- [13] Chen L, Lu L, Wu D J, et al. Silicone Rubber/Graphite Nanosheet Electrically Conducting Nanocomposite with a Low Percolation Threshold[J]. Polymer Composites, 2007, 28(4):493-498.
- [14] Henry Kuo Feng Cheng, Nanda Gopal Sahoo, Yongzheng Pan, et al. Complementary Effects of Multiwalled Carbon Nanotubes and Conductive Carbon Black on Polyamide 6 [J]. Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, 2010, 48(11):1203-1212.
- [15] Gordeyev S A, Ferreira J A, Bernardo C A, et al. A Promising Conductive Material: Highly Oriented Polypropylene Filled with Short Vapour-grown Carbon Fibres[J]. Mater. Lett., 2001, 51(1):32-36.
- [16] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. Carbon Nanotubes—The Route Towards Applications[J]. Science, 2002, 297(5582):787-792.
- [17] Chung D D L. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials[J]. Carbon, 2001, 39(2):279-285.
- [18] Yao S, Ha-Da Bao, Zhao-Xia Guo, et al. Modeling of the Electrical Percolation of Mixed Carbon Fillers in Polymer-Based Composites[J]. Macromolecules, 2009, 42(1):459-463.
- [19] 范壮军,王壶,罗国华.碳纳米管和炭黑在橡胶体系增强的协同效应[J].新型炭材料,2008,23(2):149-153.
- [20] Grunlan Jaime C, Gerberich William W, Francis Lorraine F. Lowering the Percolation Threshold of Conductive Composites Using Particulate Polymer Microstructure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(4):692-705.
- [21] Nogales A, Broza G, Roslaniec Z, et al. Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(Butylene Terephthalate)[J]. Macromolecules, 2004, 37(20):7669-7672.
- [22] Hu G J, Zhao C G, Zhang S M, et al. Low Percolation Thresholds of Electrical Conductivity and Rheology in Poly

(Ethylene Terephthalate) through the Networks of Multi-walled Carbon Nanotubes[J]. Polymer, 2006, 47(1): 480-

488.

收稿日期:2011-11-25

Study on MWNTs/Carbon Black/BR Conductive Composite

WANG Qing-nian¹, CHEN Li¹, WANG Li², HU Hai-qing¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 100195, China)

Abstract: The conductivity and physical properties of MWNTs/carbon black/BR composite prepared by mechanical blending method were studied. The results showed that MWNTs could improve the conductivity of BR more effectively compared with carbon black. When the addition level of carbon black was 40 phr, volume resistivity of composite could be reduced from $1.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ to $7.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ by adding 1 phr MWNTs. When the blending ratio of MWNTs/carbon black was 5/40, the synergistic reinforcing effect between MWNTs and carbon black in BR was strong, and the Shore A hardness, tensile strength, elongation at break and tear strength of composite were improved significantly.

Key words: MWNTs; BR; conductive composite; volume resistivity

一种硅橡胶泡沫材料的制备方法

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4+6 文献标志码: D

由吴江朗科化纤有限公司申请的专利(公开号 CN 101781464A, 公开日期 2010-07-21)“一种硅橡胶泡沫材料的制备方法”, 涉及的硅橡胶泡沫材料配方为: 硅橡胶 100, 白炭黑 12~85, 结构控制剂 2~15, 发泡剂 3~15, 助发泡剂 0~5, 助交联剂 0~8。其制备步骤为: 先将配方组分混炼均匀并成型, 经电子束或 γ 射线辐射后硅橡胶发生交联反应, 然后通过加热使发泡剂分解发泡, 硅橡胶发泡后立即采用电子束或 γ 射线进行二次辐射交联, 以进一步提高硅橡胶泡沫材料的综合性能。该产品可用作密封、减震、绝缘、隔音和隔热材料。

(本刊编辑部 赵敏)

一种碱渣制备橡胶助剂的资源化处理方法

中图分类号: TQ330.38+3 文献标志码: D

由青岛科技大学申请的专利(公开号 CN 101787146A, 公开日期 2010-07-28)“一种碱渣制备橡胶助剂的资源化处理方法”, 提供了一种碱渣资源化处理方法, 即通过湿式研磨、脱水、干燥和筛分等工艺, 将碱渣转化为具有较高附加值的

橡塑助剂粉体, 以达到对碱渣进行资源化处理的目的。适用于该方法的碱渣粉体主要成分为碳酸钙(质量分数约为 0.5)、硫酸钙、氯化钙、氯化钠、氧化硅及氧化铝等。加工后的碱渣粉体粒径小于 $10 \mu\text{m}$ 。该产品可直接用于橡胶工程, 其加工性能、橡胶品质、橡胶老化性能均与轻质碳酸钙的效果相似, 并可降低橡胶制品成本。

(本刊编辑部 赵敏)

一种纳米二氧化硅/炭黑高分散的环氧化天然橡胶母炼胶制备方法

中图分类号: TQ331.2; TQ330.6+3 文献标志码: D

由中国热带农业科学院农产品加工研究所申请的专利(公开号 CN 102108144A, 公开日期 2011-06-29)“一种纳米二氧化硅/炭黑高分散的环氧化天然橡胶母炼胶制备方法”, 提供了一种纳米二氧化硅/炭黑高分散的环氧化天然橡胶(ENR)母炼胶制备方法, 即先将硅烷偶联剂改性的纳米二氧化硅和氧化剂液相氧化炭黑用去离子水超声分散, 然后加入环氧化天然胶乳中, 搅拌, 最后进行蒸汽凝固或凝固剂凝固, 干燥制得产品。该 ENR 母炼胶物理性能良好, 制备工艺简单, 易于规模化生产。

(本刊编辑部 赵敏)