

单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料的性能研究

杨前勇, 郭 新, 瞿金磊, 康 乐, 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: 研究单壁碳纳米管(SWCNTs)/丁基橡胶(IIR)复合材料(包括混炼胶和硫化胶)的性能。结果表明:随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,Payne效应增强,损耗因子增大,硫化胶的交联密度增大,耐热性能提高;SWCNTs对IIR具有补强作用,填充2份SWCNTs时补强效果最好;当SWCNTs用量为4份时,SWCNTs/IIR硫化胶的电导率、相对介电常数和介电损耗因子出现逾渗,当SWCNTs用量达到6份及以上时,硫化胶的导电性能趋于稳定。

关键词: 单壁碳纳米管;丁基橡胶;复合材料;动态力学性能;补强性能;导电性能

中图分类号: TQ330.38⁺3;TQ333.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)11-0833-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0833



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

碳纳米管(CNTs)的分子结构中存在 sp^2 杂化的碳原子,其碳-碳键键角可以可逆地机械扭曲,并且核心电子可以充当表面碳原子的自由电子,因此CNTs具有良好的物理性能、优异的导热和导电性能。此外,由于具有低堆积密度、大比表面积和极大纵横比,CNTs与聚合物分子的相互作用极强,其在聚合物基复合材料中的补强性极好^[1-4]。

虽然在橡胶基体中添加CNTs可以制备多功能的复合材料,但CNTs具有强烈的自聚集倾向。因颗粒间的范德华吸引力和表面极性官能团的强氢键导致CNTs在橡胶基体中分散不良,从而降低复合材料的性能^[5-8]。CNTs聚集不仅影响复合材料的物理性能,还影响其导电性能。通常,聚合物基体中的CNTs充当偶极子,通过聚合物与填料的偶极-偶极相互作用促成界面极化,从而导致复合材料介电常数增大^[9-12]。

目前,将CNTs作为导电填料加入到聚合物中是一个前沿的研究课题^[13-15]。橡胶具有轻便性和柔韧性,可以在电子器件中得到广泛的应用^[16],但橡胶含有极低浓度的自由载流子,不导电。CNTs是一种优良的导体,CNTs加入橡胶中可以使复合材料获得优良的导电性能,并且保持橡胶的轻便

性和柔韧性^[17]。

本工作制备单壁CNTs(SWCNTs)/丁基橡胶(IIR)纳米复合材料,探讨SWCNTs用量对复合材料(包括混炼胶和硫化胶)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;SWCNTs, 牌号CNTs100, pH值为7.5, 北京德科岛金科技有限公司产品。

1.2 试验配方

IIR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 3, 硫黄 0.5, 促进剂DM 1, 促进剂TMTD 0.5, SWCNTs 变量。

SWCNTs用量为0, 1, 2, 4, 6, 8份的配方分别记为TM0, TM1, TM2, TM4, TM6, TM8。

1.3 主要设备和仪器

SK1608型两辊开炼机, 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产品;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, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;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

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)

介电阻抗谱仪,北京汇德信科技有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,依次加入生胶、小料、SWCNTs,最后加硫黄和促进剂,混炼均匀,下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

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

1.5.2 动态力学性能

动态力学性能采用RPA2000橡胶加工分析仪按照ASTM D 6204—2015进行测试,以剪切模式进行应变扫描,测试条件:温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变范围 $0\sim 100\%$,频率 1 Hz 。

1.5.3 物理性能

邵尔A型硬度采用橡胶硬度计按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能采用拉力试验机按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.4 热稳定性能

热稳定性能采用TG分析仪在 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率进行测试,在 $30\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内使用氮气气氛,在 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内使用氧气气氛。

1.5.5 导电性能

采用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导电性能。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

SWCNTs/IIR混炼胶的硫化特性如表1所示。

表1 SWCNTs/IIR混炼胶的硫化特性

项 目	TM0	TM1	TM2	TM4	TM6	TM8
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.01	1.03	1.22	1.56	1.78	2.33
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.75	4.03	4.25	5.26	6.24	7.46
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.74	3.00	3.03	3.70	4.46	5.13
t_{10}/min	4.63	4.20	4.03	3.81	3.47	3.17
t_{90}/min	14.99	13.48	13.71	13.37	12.69	12.84

从表1可以看出,随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR混炼胶的 F_L 、 $F_{\max}$ 以及 $F_{\max}-F_L$ 均呈现逐渐增大的趋势,这是由于更多的橡胶分子链被SWCNTs吸附聚集,橡胶分子链伸展滑移需要克服更大的范德华力,变形所需的力更大。 $F_{\max}-F_L$ 越大,说明硫化胶的交联密度越大。

从表1还可以看出,随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势,一个原因可能是SWCNTs的pH值为7.5,SWCNTs的碱性会促进硫化^[18],还有一个原因可能是SWCNTs是优良的导热材料,添加SWCNTs提高了传热效率,改善了硫化过程中的热扩散^[19]。

2.2 动态力学性能

SWCNTs/IIR混炼胶的储能模量(G')-应变曲线和损耗因子($\tan\delta$)-应变曲线分别如图1和2所示。

从图1可以看出:随着应变的增大,SWCNTs/

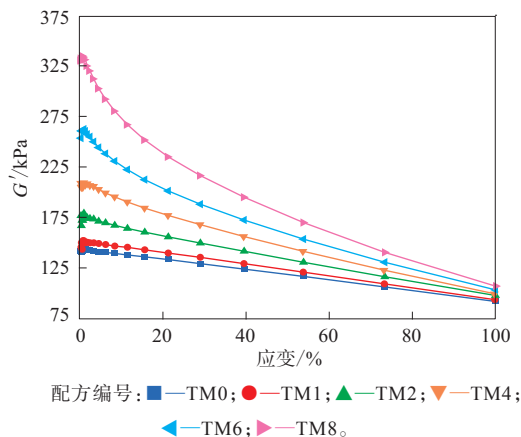


图1 SWCNTs/IIR混炼胶的 G' -应变曲线

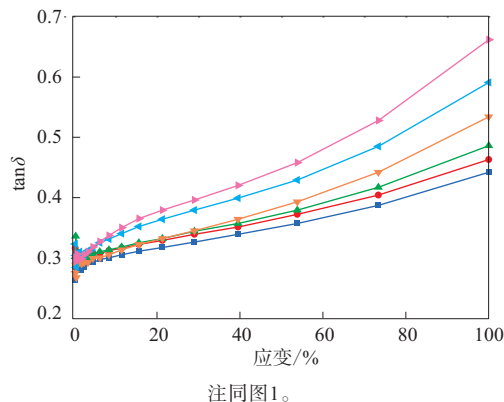


图2 SWCNTs/IIR混炼胶的 $\tan\delta$ -应变曲线

IIR混炼胶的 G' 降低,这是由于应变增大使填料网络受到破坏,存在Payne效应;SWCNTs用量对混炼胶的 G' 产生明显影响,随着SWCNTs用量的增大,填料网络之间的相互作用逐渐增强,混炼胶的 G' 降幅增大,Payne效应增强。

从图2可以看出,在大应变下SWCNTs/IIR混炼胶的 $\tan\delta$ 随着SWCNTs用量的增大而明显增大,这是因为在大应变下橡胶分子链之间的摩擦增加,损耗增大,而SWCNTs会对橡胶分子链的运动形成束缚,从而加剧橡胶分子链之间的摩擦,导致混炼胶的 $\tan\delta$ 显著增大。

2.3 物理性能

SWCNTs/IIR硫化胶的物理性能如图3所示。

从图3(a)可以看出,随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR硫化胶的硬度逐渐增大,这是由于大用量SWCNTs能聚集吸附更多的橡胶分子链,提高了抵抗外力变形的能力。

从图3(b)可以看出,随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR硫化胶的300%定伸应力逐渐提

高,这是因为当伸长率为300%时,橡胶分子链还未伸展到最大程度,SWCNTs越多,对橡胶分子链的束缚作用越强,橡胶分子链伸展所需的范德华力也越大。

从图3(c)可以看出:当SWCNTs用量不超过2份时,SWCNTs/IIR硫化胶的拉伸强度随着SWCNTs用量的增大而提高;当SWCNTs用量超过2份后,硫化胶的拉伸强度随着SWCNTs用量的增大而降低,其原因可能是SWCNTs分散性不好,当SWCNTs用量超过2份后,其在橡胶基体中的分散性更差,因大量聚集而产生缺陷,造成应力集中,导致硫化胶的拉伸强度降低。

从图3(d)可以看出,随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR硫化胶的拉断伸长率逐渐降低,这可能是由于较多的SWCNTs会造成橡胶分子链未能伸展到较大程度时即断裂。

2.4 热稳定性能

SWCNTs/IIR硫化胶的TG曲线如图4所示。

从图4可以看出,在氮气和氧气气氛下,

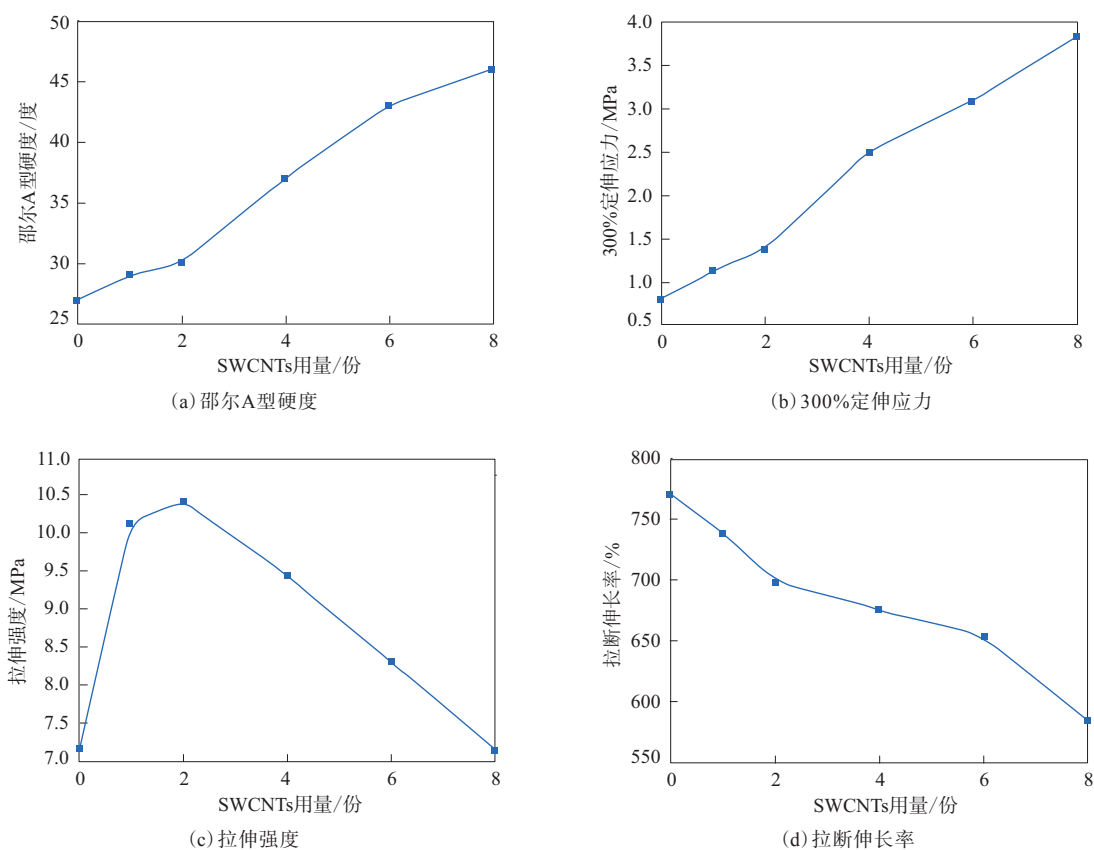


图3 SWCNTs/IIR硫化胶的物理性能

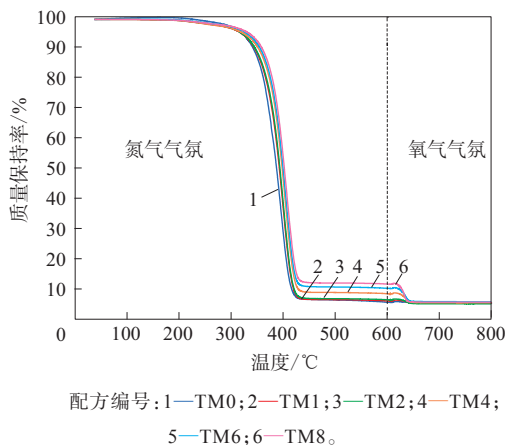


图4 SWCNTs/IIR硫化胶的TG曲线

SWCNTs/IIR硫化胶的TG分解分为两个阶段:第1个阶段是IIR基质在氮气气氛下的分解;第2阶段是具有更高键合能的SWCNTs分子中碳-碳键在氧气气氛下的热氧化。

从图4可以看出:不同SWCNTs含量的SWCNTs/IIR硫化胶在氮气气氛下的第1次分解均始于约346℃,这是IIR相开始分解;第2次分解是SWCNTs中碳-碳键的热氧化。

表2列出SWCNTs/IIR硫化胶的分解率和分解温度,其中 T_2 和 T_{80} 分别为质量损失率为2%和80%时对应的温度。

表2 SWCNTs/IIR硫化胶的分解率和分解温度

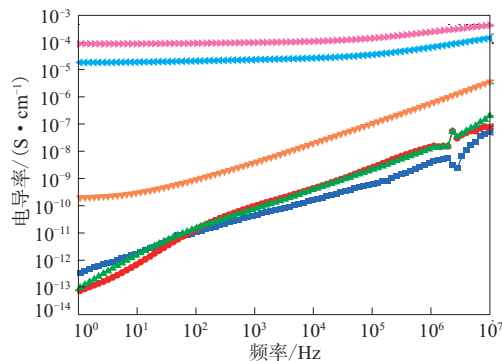
项 目	TM0	TM1	TM2	TM4	TM6	TM8
分解率/%						
第1个阶段	95.03	94.10	94.98	92.17	90.36	88.92
第2个阶段	0.48	0.62	1.38	3.07	4.54	6.01
$T_2/^\circ\text{C}$	293.08	273.89	276.46	270.00	289.13	289.80
$T_{80}/^\circ\text{C}$	405.52	409.62	410.56	414.32	416.20	419.53

从表2可以看出:未添加SWCNTs的硫化胶的 T_2 最高(达到293.08℃),而添加不同用量SWCNTs的硫化胶的 T_2 平均值为279.86℃; T_{80} 随着SWCNTs用量的增大而升高,这表明硫化胶的耐热性能提高,这可能归因于IIR与SWCNTs的相互作用。

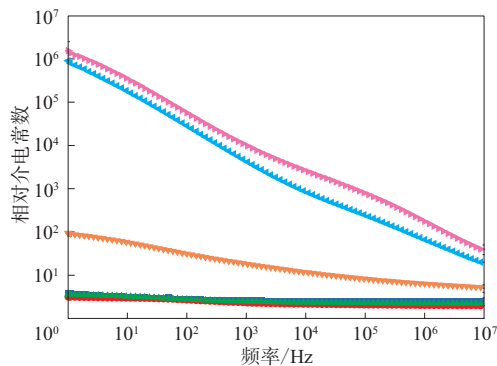
前期研究表明,当SWCNTs用量超过4份时,SWCNTs与IIR中形成了相互连接的网络结构。由表2可知,当SWCNTs用量从6份增大到8份时, T_{80} 仍然在升高,这表明SWCNTs/IIR硫化胶的耐热性能不受SWCNTs网络结构的影响。

2.5 导电性能

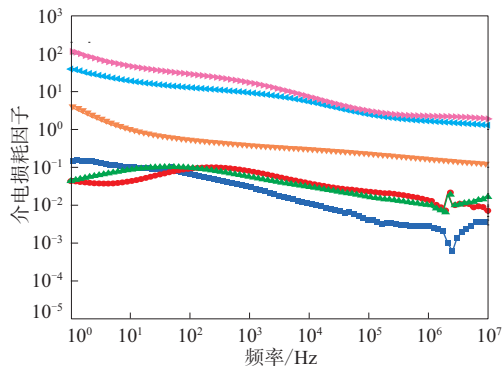
课题组对SWCNTs/IIR纳米复合材料导电性能对频率的依赖性进行了研究,这对于研究SWCNTs在橡胶中的导电机理和网络结构具有重要意义。SWCNTs/IIR硫化胶的电导率、相对介电常数以及介电损耗因子与频率的关系曲线见图5。



(a) 电导率-频率曲线



(b) 相对介电常数-频率曲线



(c) 介电损耗因子-频率曲线

注同图1。

图5 SWCNTs/IIR硫化胶的导电性能与频率的关系曲线

从图5(a)可以看出:当SWCNTs用量为2份及以下时,SWCNTs/IIR硫化胶的电导率与未添加SWCNTs的硫化胶相近,这是因为橡胶基体中SWCNTs聚集体之间的距离较大,电荷载流子难以在SWCNTs聚集体之间跃迁,SWCNTs的添加未对电导率产生明显影响;当SWCNTs用量达到4份时,SWCNTs/IIR硫化胶的电导率出现逾渗,此时橡胶基体中SWCNTs聚集体之间的距离开始减小。

图5(a)还显示出SWCNTs/IIR硫化胶交流电导率对频率的依赖性。可以看出,低频率下随着SWCNTs用量增大,硫化胶电导率增大,各硫化胶从低频率的电导率到较高频率的电导率存在幂律行为的交叉。随着SWCNTs用量的增大,硫化胶的特征交叉频率增大。未填充SWCNTs和填充少量(2份及以下)SWCNTs的硫化胶,在 $1 \sim 10^7$ Hz频率范围内电导率随着频率的增大而线性增大;当SWCNTs的用量为4份时,在10 Hz以下硫化胶的电导率几乎不受频率的影响,从10 Hz开始电导率随着频率的增大而线性增大;当SWCNTs用量达到6份及以上时,频率对硫化胶电导率的影响很小。

在之前关于炭黑填充弹性体的研究中发现,低频率跃迁与填料网络的渗流结构(簇过程)有关,即电荷载流子在炭黑网络的相邻颗粒之间的纳米级间隙上跳跃^[14]。对于SWCNTs网络也有类似的机理。电导率是橡胶基体中SWCNTs网络形成的敏感指标,并有助于识别渗透阈值,此时导电填料在橡胶基体中形成连续的路径而不是小的隔离网络片段。当导电填料用量大于临界值时,填料网络具有“无限直径”^[20],可作为一个整体。SWCNTs/IIR硫化胶的电导率总体上随着SWCNTs用量的增大而增大,原因是含有 sp^2 杂化碳原子的SWCNTs具有极大的电导率,此外,随着SWCNTs用量的增大,橡胶基体中SWCNTs颗粒之间的距离减小,促进了电荷载流子在SWCNTs颗粒之间隧穿。而对于仅有少量SWCNTs的硫化胶,在橡胶基体内仅存在隔离的劣质导电路径,因此电导率较小。只有SWCNTs用量大于临界值,才可以形成连续的导电网络,并且硫化胶的导电性能取决于填料网络的导电性能^[21]。

从图5(b)可以看出:当SWCNTs用量为2份及以下时,SWCNTs/IIR硫化胶的相对介电常数

较小并且几乎与频率无关,这种弱介电响应应归因于电荷累积过少;当SWCNTs用量超过2份时,随着SWCNTs用量的增大,界面极化效应增强,硫化胶的相对介电常数急剧增大。在低频率下,硫化胶的相对介电常数随着SWCNTs用量的增大而显著增大,但是在超过一定频率后开始出现弛豫,导致相对介电常数随着频率的增大而急剧减小;SWCNTs用量增大到6和8份时,弛豫现象更明显。

在SWCNTs/IIR硫化胶中,介电损耗主要是由极化滞后引起的,这种介电滞后最终会以热能的形式消失。介电损耗因子是每个周期内介质损耗能量与储存能量之比,常用来表征介质的介电损耗。从如图5(c)可以看出:随着SWCNTs用量的增大,硫化胶的介电损耗因子呈增大趋势,这是因为SWCNTs用量增大,硫化胶中的偶极子含量增大,导致由偶极子摩擦而引起的极化滞后增大;介电损耗因子随着频率的增大而不断减小,这是由于频率增大导致松弛极化跟不上外电场的变化,极化效应减弱。

3 结论

(1) 随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,Payne效应增强, $\tan\delta$ 增大,硫化胶的交联密度增大,耐热性能提高。

(2) SWCNTs对IIR具有补强效果,SWCNTs用量为2份时补强效果最佳。

(3) 当SWCNTs用量达到4份时,SWCNTs/IIR硫化胶出现导电逾渗,当SWCNTs用量达到6份及以上时,硫化胶的电导率、相对介电常数以及介电损耗因子均趋于稳定。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Muataz A, Nazlia G, Elsadig M, et al. Effect of Multi-wall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Natural Rubber[J]. Fullerene Science and Technology, 2006, 14 (4): 496-500.
- [3] Thomas P S, Abdullateef A A, Al-Harthi 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.

- [4] Strumpler R, Glatz-Reichenbach J. Conducting Polymer Composites[J]. Journal of Electroceramics, 1999, 3 (4) : 329-346.
- [5] Byrne M T, Gunko Y K. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites[J]. Advanced Materials, 2010, 22 (15) : 1672-1688.
- [6] Li N, Huang Y, Du F, et al. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-walled Carbon Nanotube Epoxy Composites[J]. Nano Letters, 2006, 6 (6) : 1141-1145.
- [7] Bhadra S, Khastgir D, Singha N K, et al. Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34 (8) : 783-810.
- [8] Ahmed A Al-Ghamdia, Attieh A Al-Ghamdib, Yusuf Al-Turki, et al. Electromagnetic Shielding Properties of Graphene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Nanocomposites for Portable and Flexible Electronic Devices[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 88: 212-219.
- [9] Mahapatra S P, Sridhar V, Tripathy D K. Impedance Analysis and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Conductive Carbon Black Reinforced Microcellular EPDM Vulcanizates[J]. Polymer Composites, 2008, 29 (5) : 465-472.
- [10] Rahaman M, Chaki T K, Khastgir D. Development of High Performance EMI Shielding Material from EVA, NBR, and Their Blends: Effect of Carbon Black Structure[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46 (11) : 3989-3999.
- [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] 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.
- [15] Tschke P, Fornes T D, Paul D R. Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites[J]. Polymer, 2002, 43 (11) : 3247-3255.
- [16] Minot E D, Yaish Y, Sazonova V, et al. Tuning Carbon Nanotube Band Gaps with Strain[J]. Physical Review Letters, 2003, 90 (15) : 156401.
- [17] 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 (5) : 271-291.
- [18] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 51-56.
- [19] Kim P, Shima L, Majumdar A, et al. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2001, 87 (4) : 215502.
- [20] Dalmas F, Dendievel R, Chazeau L, et al. Carbon Nanotube-filled Polymer Composites Numerical Simulation of Electrical Conductivity in Three-dimensional Entangled Fibrous Networks[J]. Acta Mater, 2006, 54 (11) : 2923-2931.
- [21] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, et al. Two-dimensional Charge Transport in Self-organized, High-mobility Conjugated Polymers[J]. Nature, 1999, 401 (6754) : 685-688.

收稿日期: 2020-05-20

Study on Properties of SWCNTs/IIR Composite

YANG Qianying, GUO Xin, QU Jinlei, KANG Le, SUN Lishui, LIU Li

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

Abstract: The properties of single wall carbon nanotubes (SWCNTs) /butyl rubber (IIR) composites (including the compounds and vulcanizates) were studied. The results showed that, with the increase of the amount of SWCNTs, the t_{10} and t_{90} of the SWCNTs/IIR compound decreased, the Payne effect and loss factor increased, the crosslinking density and heat resistance of the SWCNTs/IIR vulcanizate were improved. SWCNTs had a reinforcing effect on IIR, and the reinforcing effect was best when the SWCNTs amount was 2 phr. The electrical conductivity, relative permittivity and dielectric loss factor of SWCNTs/IIR vulcanizate percolated when the SWCNTs amount reached 4 phr; however, when the SWCNTs amount was 6 phr or more, the electrical properties of the vulcanizate tended to be stable.

Key words: SWCNTs; IIR; composite; dynamic mechanical property; reinforcement property; electrical property