

原材料·配方

# 表面改性碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能研究

刘盼, 崔继文, 刘影, 王闪, 朱凤帅, 韩晶杰\*

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266061)

**摘要:**采用多巴胺对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行非共价改性,得到多巴胺改性MWCNTs(简称PCNT)。将PCNT作为填料加入天然胶乳中制备PCNT/天然橡胶(NR)复合材料,并研究其性能。透射电子显微镜(TEM)分析结果表明MWCNTs经过多巴胺改性后在水中的分散效果明显改善。PCNT/NR复合材料的拉伸强度和撕裂强度明显提高,拉伸强度由22.7 MPa升至28.4 MPa,撕裂强度由26 kN·m<sup>-1</sup>升至40 kN·m<sup>-1</sup>。多巴胺用量适当的PCNT在NR基体中分散更均匀,填料与橡胶的相互作用较强,能够形成较好的填料网络结构,PCNT/NR复合材料的表面电阻显著降低。

**关键词:**碳纳米管;多巴胺;表面改性;天然胶乳;天然橡胶;复合材料;分散性;电性能

**中图分类号:**TQ332;TQ330.38<sup>+3</sup>

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2021)03-0191-05

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2021.03.0191



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

近年来,橡胶制品的生产技术不断发展<sup>[1]</sup>。天然橡胶(NR)是电绝缘体,在一些特定的条件下无法应用,而碳纳米管(CNT)具有良好的电性能,其作为导电填料加入NR中,可以提高胶料的导电性能,使NR可以应用在劳保鞋等特殊领域<sup>[2-8]</sup>。由于CNT长径比较大,其在橡胶基体中易发生团聚而缠结,无法达到预期分散效果,因此对CNT表面改性尤为重要。目前CNT改性方法主要有两种:共价改性及非共价改性。共价改性通常是通过酸处理以在CNT管壁上接枝活性官能团。Y. P. TAO等<sup>[9]</sup>用CNT局部修饰非导电纤维的表面,成功地将CNT引入增强帘线的弹性体涂层中,使涂层实现界面应变和损伤传感功能。

本工作以多巴胺<sup>[9-12]</sup>为改性剂,采用非共价改性方法对多壁CNT(MWCNTs)进行改性,并将多巴胺改性MWCNTs(简称PCNT)作为填料加入天然胶乳<sup>[13-14]</sup>中制得PCNT/NR复合材料,研究复合材料的物理性能以及电性能。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

MWCNTs,扬州佩恩橡胶科技有限公司产品;多巴胺,合肥博美生物科技有限责任公司产品;离心浓缩天然胶乳(NRL,固形物质量分数为0.60),泰国产品;三(羟甲基)氨基甲烷(又称盐酸缓冲液),国药集团化学试剂有限公司产品。

### 1.2 主要设备和仪器

YP502M型中子天平,上海天美天平仪器有限公司产品;JMS-50型胶体磨,廊坊通用机械制造有限公司产品;85-2A型磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司产品;TP 310型pH计,北京时代新维测控设备有限公司产品;101-2AB型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司产品;JSM-6360型透射电子显微镜(TEM),日本JEOL公司产品;YF-8018型开炼机和YF-8017型平板硫化机,扬州市源峰实验机械厂产品;M-3000A型无转子硫化仪、AI-7000S型万能拉力试验机和RPA8000橡胶加工

**作者简介:**刘盼(1994—),女,辽宁凌海人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事纳米复合材料性能的研究。

\*通信联系人(hjj0812@163.com)

**引用本文:**刘盼,崔继文,刘影,等.表面改性碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能研究[J].橡胶工业,2021,68(3):191-195.

**Citation:** LIU Pan, CUI Jiwen, LIU Ying, et al. Preparation and properties of surface modified carbon nanotubes/NR composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(3): 191-195.

分析(RPA)仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;BEST-121型体积表面电阻仪,北京北广精仪仪器设备有限公司产品。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 PCNT的制备

准确称取3 g MWCNTs置于烧杯中,在60 °C干燥箱中干燥2 h,将水分去除,然后加150 g水缓慢搅拌,将MWCNTs悬浮液在胶体磨中研磨2 h,再放入烘箱中烘干备用。

准确称取处理后的1.8 g MWCNTs置于烧杯中,加入100 mL去离子水,超声处理0.5 h,然后缓慢加入盐酸缓冲液将pH值调至8.5,将多巴胺加入烧杯中,反应过程中用磁力搅拌器进行搅拌,得到的PCNT在60 °C烘箱中干燥备用。

配制不同配比的PCNT(多巴胺用量为0.18, 0.36, 0.54, 0.72 g的PCNT分别记为PCNT1, PCNT2, PCNT3, PCNT4)。

#### 1.3.2 PCNT/NR复合材料的制备

按照表1配方将配合剂干酪素、分散剂和氧化锌在胶体磨中研磨2 h,得到均匀的浆状混合液。将MWCNTs或PCNT和配合剂混合液加入NRL中,持续搅拌1 h,将搅拌好的混合液倒在平滑的玻璃板上,置于60 °C烘箱中烘干形成干膜。干膜和硫磺在开炼机上薄通混炼。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为140 °C×30 min。

表1 复合材料配方

Tab. 1 Formulas of composites

| 复合材料      | NRL | MWCNTs | 多巴胺  | 干酪素  | 分散剂 | 氧化锌 | 硫黄   |
|-----------|-----|--------|------|------|-----|-----|------|
| MWCNTs/NR | 300 | 1.8    | 0    | 1.26 | 0.9 | 7.2 | 2.16 |
| PCNT1/NR  | 300 | 1.8    | 0.18 | 1.26 | 0.9 | 7.2 | 2.16 |
| PCNT2/NR  | 300 | 1.8    | 0.36 | 1.26 | 0.9 | 7.2 | 2.16 |
| PCNT3/NR  | 300 | 1.8    | 0.54 | 1.26 | 0.9 | 7.2 | 2.16 |
| PCNT4/NR  | 300 | 1.8    | 0.72 | 1.26 | 0.9 | 7.2 | 2.16 |

### 1.4 测试分析

(1) TEM分析:使用TEM观察MWCNTs以及PCNT的分散状态。

(2) RPA分析:使用RPA仪对混炼胶进行储能模量( $G'$ )-应变( $\epsilon$ )曲线和损耗因子( $\tan\delta$ )- $\epsilon$ 曲线测试, $\epsilon$ 范围为0.25%~100%。

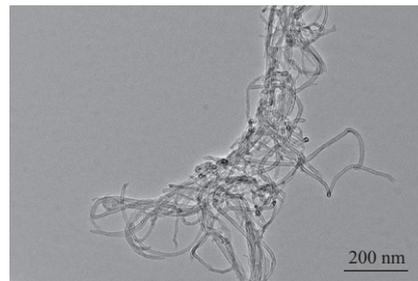
(3) 电性能:使用体积表面电阻仪测试硫化胶的表面电阻,测试电压为500 V。

(4) 胶料其他性能均按照相应国家标准进行测试。

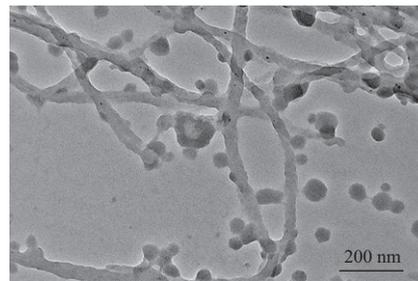
## 2 结果与讨论

### 2.1 MWCNTs的分散性

采用TEM分析改性前后MWCNTs在水中的分散状态,结果如图1所示。



(a) 改性前



(b) 改性后

图1 改性前后MWCNTs的TEM照片

Fig. 1 TEM photos of MWCNTs before and after modification

从图1(a)可以看到未改性的MWCNTs在水中呈聚集状态,有很多缠结体,分散状况不理想,这对于MWCNTs的应用非常不利。从图1(b)可以看到多巴胺改性后的MWCNTs(即PCNT)管壁涂覆了一层多巴胺,说明多巴胺可以有效地吸附在MWCNTs表面,并且通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用形成相对较稳定的结构,多巴胺的羟基和羧基可以与水形成氢键,改善了MWCNTs在水中的分散效果。由于多巴胺涂层是亲水性的,因此无论是亲水性还是疏水性的基材涂覆多巴胺后都会显示出亲水性。

### 2.2 硫化特性

PCNT/NR混炼胶的硫化特性参数(140 °C)如表2所示。

**表2 PCNT/NR混炼胶的硫化特性参数**  
**Tab. 2 Vulcanization characteristics parameters of PCNT/NR compounds**

| 项 目   | MWCNTs/<br>NR | PCNT1/<br>NR | PCNT2/<br>NR | PCNT3/<br>NR | PCNT4/<br>NR |
|---|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$            | 2.1           | 1.8          | 2.1          | 2.2          | 2.2          |
| $F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$       | 3.4           | 6.3          | 6.9          | 6.5          | 5.8          |
| $F_{\max} - F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$ | 1.3           | 4.5          | 4.8          | 4.3          | 3.6          |
| $t_{10} / \text{s}$                           | 11            | 20           | 33           | 31           | 40           |
| $t_{90} / \text{s}$                           | 303           | 253          | 320          | 342          | 322          |

从表2可以看出,与MWCNTs/NR混炼胶相比,PCNT/NR混炼胶的 $F_{\max} - F_L$ 明显增大,这是由于PCNT在橡胶基体中的分散性提高,形成了均匀的填料网络,同时橡胶分子链缠结点增多,使胶料的交联密度增大。

**2.3 物理性能**

PCNT/NR硫化胶的物理性能如表3所示。

**表3 PCNT/NR硫化胶的物理性能**  
**Tab. 3 Physical properties of PCNT/NR vulcanizates**

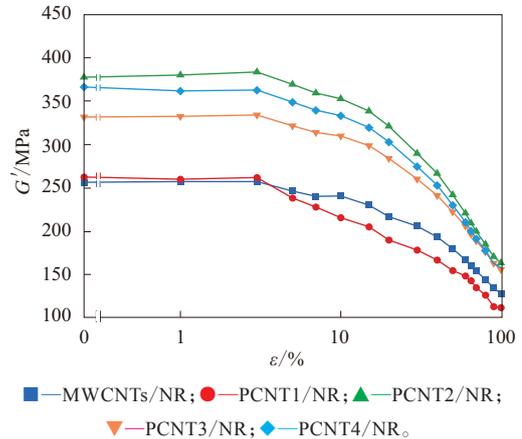
| 项 目  | MWCNTs/<br>NR | PCNT1/<br>NR | PCNT2/<br>NR | PCNT3/<br>NR | PCNT4/<br>NR |
|--|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 邵尔A型硬度/度                                     | 41            | 40           | 41           | 40           | 40           |
| 100%定伸应力/<br>MPa                             | 0.9           | 1.1          | 1.0          | 1.0          | 1.1          |
| 300%定伸应力/<br>MPa                             | 1.2           | 1.4          | 1.4          | 1.3          | 1.4          |
| 拉伸强度/MPa                                     | 22.7          | 23.6         | 24.8         | 28.4         | 28.0         |
| 拉断伸长率/%                                      | 501           | 503          | 501          | 501          | 494          |
| 撕裂强度/<br>( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 26            | 27           | 32           | 40           | 36           |

从表3可以看出:与MWCNTs/NR硫化胶相比,PCNT/NR硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均提高;随着多巴胺用量的增大,PCNT/NR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度明显提高,这是因为多巴胺吸附在MWCNTs的管壁,使MWCNTs管与管之间的作用力减小,而且多巴胺的羟基和羧基可以与NR形成氢键,因此PCNT在橡胶基体中的分散更加均匀,可以形成很好的填料网络结构,使PCNT/NR硫化胶的物理性能显著提高。

**2.4 RPA分析**

PCNT/NR混炼胶的 $G' - \varepsilon$ 曲线如图2所示。

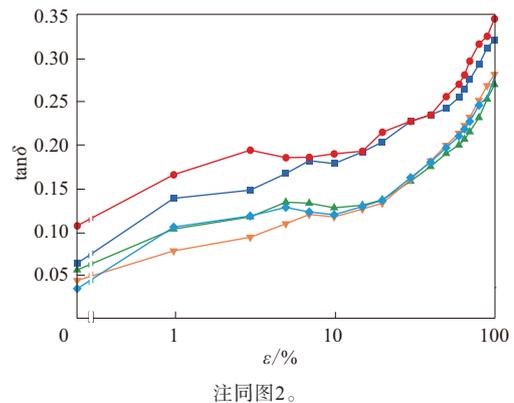
从图2可以看出:当多巴胺用量大于0.18 g时,PCNT/NR混炼胶的 $G'$ 比MWCNTs/NR混炼胶高,这是由于PCNT在橡胶基体中的分散效果更好;随



**图2 PCNT/NR混炼胶的 $G' - \varepsilon$ 曲线**  
**Fig. 2  $G' - \varepsilon$  curves of PCNT/NR compounds**

着 $\varepsilon$ 的增大,MWCNTs/NR和PCNT/NR混炼胶的 $G'$ 降低;PCNT3/NR混炼胶的 $\Delta G'$ (试验范围内最大与最小 $G'$ 差值)小于PCNT2/NR和PCNT4/NR混炼胶,说明多巴胺用量为0.54 g的PCNT分散性最好。多巴胺用量过大时,Panye效应明显,PCNT的分散效果不好,这是因为过多的多巴胺会将MWCNTs完全包裹起来,这不利于MWCNTs的分散,并且会破坏填料的网络结构,导致MWCNTs在橡胶基体中发生聚集。

PCNT/NR混炼胶的损耗因子( $\tan \delta$ )- $\varepsilon$ 曲线如图3所示。



**图3 PCNT/NR混炼胶的 $\tan \delta - \varepsilon$ 曲线**  
**Fig. 3  $\tan \delta - \varepsilon$  curves of PCNT/NR compounds**

从图3可以看出:多巴胺用量较大时,PCNT/NR混炼胶的 $\tan \delta$ 初始值较小;随着 $\varepsilon$ 的增大,MWCNTs/NR和PCNT/NR混炼胶的 $\tan \delta$ 均增大,这是因为体系的填料网络结构被破坏; $\varepsilon$ 在10%~100%范围内时,MWCNTs/NR混炼胶的

$\tan\delta$ 上升较快,说明其滞后损失较大;多巴胺用量较大的PCNT由于有序程度更高,在橡胶基体中分散更均匀,橡胶与填料的相互作用更强,因此其混炼胶产生的滞后损失较小。

## 2.5 电性能

多巴胺用量对PCNT/NR硫化胶表面电阻的影响如图4所示。

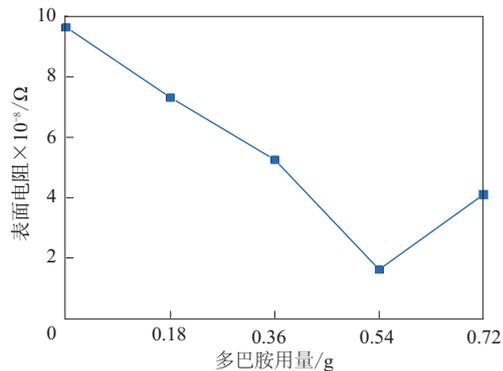


图4 多巴胺用量对PCNT/NR硫化胶表面电阻的影响  
Fig. 4 Effect of dopamine dosage on surface resistance of PCNT/NR vulcanizates

从图4可以看出,MWCNTs/NR硫化胶的表面电阻最大( $9.65 \times 10^8 \Omega$ ),这是因为未改性的MWCNTs在橡胶基体中容易发生团聚,分散效果差,因此无法形成较好的导电网络。多巴胺用量由0.18 g增大至0.54 g时,PCNT/NR硫化胶的表面电阻由 $7.32 \times 10^8 \Omega$ 下降至 $1.62 \times 10^8 \Omega$ ,这是因为PCNTs在橡胶基体中的分散更加均匀,可以形成良好的导电网络。但是多巴胺用量过大时,PCNT/NR硫化胶的导电性能降低,这是因为过量的多巴胺将MWCNTs完全包裹起来,无法在橡胶基体中形成良好的导电通路。

## 3 结论

本工作采用多巴胺对MWCNTs进行非共价改性,并将其作为填料加入NRL中制得PCNT/NR复合材料。与MWCNTs相比,PCNT在水中的分散效果明显提高。PCNT/NR复合材料的拉伸强度和撕裂强度明显提高。多巴胺用量适当的PCNT在橡胶基体中分散更加均匀,填料与橡胶的相互作用较强,能够形成较好的填料网络结构,PCNT/NR复合材料的表面电阻降低。

## 参考文献:

- [1] CHANDRASEKHAR P. Conducting polymers, fundamentals and applications[M]. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018:61-64.
- [2] 黄自华,陈彰斌,李远. 高速运转橡胶制品的配方技术及产品开发现状[J]. 橡胶工业, 2019, 66(10): 723-729.  
HUANG Z H, CHEN Z B, LI Y, et al. Formulation technology and product development of rubber products for high-speed running[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(10): 723-729.
- [3] 贡健,蔡少雄,刘锦春. 石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的试验[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 309-312.  
GONG J, CAI S X, LIU J C. Development of graphene/EPDM composites[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(3): 309-312.
- [4] 郑龙,黎妍,许宗超,等. 功能化石墨烯/溶聚丁苯橡胶复合材料的力学和电学性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6): 612-618.  
ZHENG L, LI Y, XU Z C, et al. Physical and electrical properties of functionalized graphene/solution polymerized styrene-butadiene rubber composite[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(6): 612-618.
- [5] LEE Y, KUMAR V, TANG X W, et al. Mechanical and electrical behavior of rubber nanocomposites under static and cyclic strain[J]. Composites Science and Technology, 2017, 142: 1-9.
- [6] SALAEH S, ANOMA T, ARFANDEE S. Highly enhanced electrical and mechanical properties of methyl methacrylate modified natural rubber filled with multiwalled carbon nanotubes[J]. Polymer Testing, 2020, 85: 106417.
- [7] 何燕,郭昌,徐瑾,等. 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[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 101-105.  
HE Y, GUO C, XU J, et al. Properties of carbon nanotube/NR composite by slurry blending[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(2): 101-105.
- [8] AZMI MOHAMED, ARGO KHOIRUL ANAS, SURIANI ABU BAKAR, et al. Enhanced dispersion of multiwall carbon nanotubes in natural rubber latex nanocomposites by surfactants bearing phenyl groups[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 455: 179-187.
- [9] TAO Y P, LIU Y, ZHANG H, et al. Smart cord-rubber composites with integrated sensing capabilities by localised carbon nanotubes using a simple swelling and infusion method[J]. Composites Science & Technology, 2018, 167: 24-31.
- [10] ZHANG Y G, ZHU Y J, CHEN F, et al. Dopamine-modified highly porous hydroxyapatite microtube networks with efficient near-infrared photothermal effect, enhanced protein adsorption and mineralization performance[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2017, 159: 337-348.
- [11] LIU C Y, HUANG C J. Functionalization of polydopamine via the Aza-Michael reaction for antimicrobial interfaces[J]. Langmuir, 2016, 32(19): 5019-5028.

- [12] YANG X, SUN X, CHEN H, et al. The protective effect of dopamine on ventilator-induced lung injury via the inhibition of NLRP3 inflammasome[J]. *International Immunopharmacology*, 2017, 45(12): 68-73.
- [13] 李建伟, 栗秀萍, 黄红海, 等. 复合保存剂BCT-2/NH<sub>3</sub>对鲜天然胶乳保存效果及天然橡胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(8): 877-881.
- LI J W, LI X P, HUANG H H, et al. Influence of compound preserving agent BCT-2/NH<sub>3</sub> on preservation effect of fresh natural latex and properties of natural rubber[J]. *China Rubber Industry*, 2018, 65(8): 877-881.
- [14] 郭平, 严定新, 邹斌. 无氨天然胶乳性能研究[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(8): 602-605.
- GUO P, YAN D X, ZOU B. Study on property of ammonia-free natural latex[J]. *China Rubber Industry*, 2019, 66(8): 602-605.

收稿日期: 2020-10-09

## Preparation and Properties of Surface Modified Carbon Nanotubes/NR Composites

LIU Pan, CUI Jiwen, LIU Ying, WANG Shan, ZHU Fengshuai, HAN Jingjie

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

**Abstract:** Dopamine modified MWCNTs (PCNT) were obtained by non-covalent modification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with dopamine. PCNT was added into natural rubber latex (NRL) as a filler, PCNT/natural rubber (NR) composites were prepared, and their properties were studied. Transmission electron microscopy (TEM) analysis showed that the dispersion of dopamine modified MWCNTs in water was significantly improved. The tensile strength and tear strength of PCNT/NR composites increased significantly, the tensile strength increased from 22.7 MPa to 28.4 MPa, and the tear strength increased from 26 kN · m<sup>-1</sup> to 40 kN · m<sup>-1</sup>. PCNT with proper dopamine amount was more uniformly dispersed in NR matrix, then the interaction between filler and rubber was stronger, a better filler network structure was formed, and the surface resistance of PCNT/NR composites was significantly reduced.

**Key words:** carbon nanotubes; dopamine; surface modification; NRL; NR; composite; dispersion; electrical property

**具有耐高温、阻燃与耐油的橡胶输送带及其制造工艺** 由湖北海特尔科技有限公司申请的专利(公布号 CN 111792276A, 公布日期 2020-10-20)“具有耐高温、阻燃与耐油的橡胶输送带及其制造工艺”, 涉及的输送带的骨架层两侧均设有边胶, 顶部设有上覆盖胶, 底部设有下覆盖胶。其中, 上覆盖胶由上至下分为5层, 依次为第1层上覆盖胶、第2层上覆盖胶、第3层上覆盖胶、第4层上覆盖胶和第5层上覆盖胶, 第1层上覆盖胶的主体材料为氟橡胶, 第2层上覆盖胶的主体材料为丙烯酸酯橡胶和/或乙烯丙烯酸酯橡胶, 第3和第5层上覆盖胶的主体材料为氟橡胶, 第4层上覆盖胶的主体材料为硅橡胶。该输送带采用复合橡胶结构, 采用两段硫化工艺硫化, 既具有优异的耐高低温性能, 又具有阻燃性能和耐油性能。

(本刊编辑部 赵敏)

**一种发动机用油封HNBR橡胶及其制备方法** 由嘉科(安徽)密封技术有限公司申请的专利(公布号 CN 111944219A, 公布日期 2020-11-17)“一种发动机用油封HNBR橡胶及其制备方法”, 涉及的氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料配方为: HNBR 100, 炭黑 43~47, 硅石灰 32~40, 氧化锌 1.8~2, 硬脂酸 0.3~0.5, 增塑剂 2.3~2.5, 润滑防粘剂 1.8~2, 抗氧化剂 1.3~1.5, 交联剂 1.2~1.5, 有机过氧化物硫化剂 5.2~13。该HNBR胶料制备方法简单, 可以减少模具表面的无机物沉积, 改善模具易结垢的问题, 生产汽车发动机油封产品时模具脏问题大大减少, 从而延长了模具使用寿命和提高了生产效率, 同时制得的油封耐油性能提高, 使用寿命延长。

(本刊编辑部 赵敏)