

综述·专论

碳纳米管/橡胶复合材料的制备方法及其性能研究现状和进展

穆柄臻, 陈海龙, 何燕*

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要:介绍近年来碳纳米管(CNTs)改性的方法,包括共价键修饰和非共价键修饰。概述CNTs/橡胶复合材料的制备方法,包括机械共混法、熔融共混法、溶液共混法、喷雾干燥法、胶乳共混法、淤浆共混法,分别指出这些方法的优势及存在的问题。从CNTs/橡胶复合材料的力学性能、导热性能和导电性能着手,概述其研究进展,分析CNTs/橡胶复合材料领域存在的问题,展望CNTs/橡胶复合材料的制备及性能发展。

关键词:碳纳米管;橡胶;复合材料;改性;制备方法;力学性能;导热性能;导电性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332/333

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)10-0790-08

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.10.0790



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

因具有优异的物理性能和化学性能,橡胶作为一种具有非凡战略地位的材料被广泛应用于国防军工、航空航天、交通运输和日常生活等众多领域。目前我国橡胶需求量约占全球橡胶需求量的1/3,是世界上最大的橡胶消费国^[1-3]。要获得性能优异的橡胶制品,在胶料中添加补强剂是目前应用最广泛的方法。碳纳米管(CNTs)具有高强度、高热导率和高电导率等特点^[4-5],可作为胶料的优良补强剂,为此,国内外学者针对CNTs/橡胶复合材料开展了大量的研究。

本文综述CNTs的改性及CNTs/橡胶复合材料的制备与性能研究,分析CNTs/橡胶复合材料的发展前景和存在问题。

1 CNTs的改性

CNTs长径比大,分子间存在较大的范德华力,在聚合物基体中易发生团聚,且化学惰性极强,难

以与聚合物基体产生有效的界面作用。对CNTs进行改性,可提高其在橡胶基体中的分散性和界面结合性。

目前,CNTs的改性方法可分为共价键修饰和非共价键修饰^[6-7]。共价键修饰是对CNTs进行氧化处理,使CNTs表面带有羟基、羧基等功能基团,处理方法有酸处理法^[8-10]、化学氧化法和电化学氧化法等^[7,11-14];非共价键修饰常利用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化胺等包覆在CNTs表面以提高CNTs的分散性,或利用多巴胺、吡咯等以 π - π 键和氢键作用进行修饰^[15]。

商赢双^[16]以氢氧化钠作为催化剂,用二氟二苯甲酮修饰多壁CNTs,发现采用经共价键修饰后的CNTs制备的复合材料强度增大,摩擦因数减小,表现出良好的耐磨性能。

Y. WANG等^[17]通过化学方法在羧基化CNTs

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2019BEE022)

作者简介:穆柄臻(1997—),男,山东淄博人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事碳纳米管方面的研究。

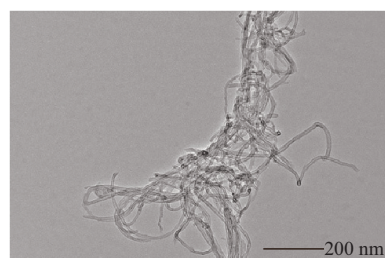
***通信联系人**(heyan@qust.edu.cn)

引用本文:穆柄臻,陈海龙,何燕.碳纳米管/橡胶复合材料的制备方法及其性能研究现状和进展[J].橡胶工业,2022,69(10):790-797.

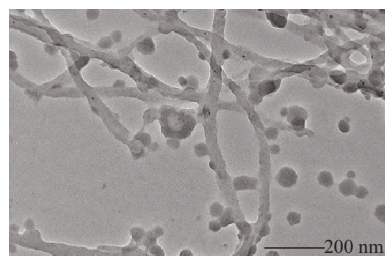
Citation: MU Bingzhen, CHEN Hailong, HE Yan. Research status and progress of preparation methods and properties of CNTs/rubber composites[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(10): 790-797.

表面接枝一种温敏性聚合物,使得改性CNTs对温度反应灵敏,扩展了CNTs的应用领域。

共价键修饰会对CNTs结构造成严重破坏,目前越来越多的学者将非共价键修饰作为研究重点。刘盼等^[18]使用非共价键修饰方法,用多巴胺作为改性剂对多壁CNTs改性,将改性CNTs加入天然胶乳中制备了改性CNTs/天然橡胶(NR)复合材料,并研究了其性能,CNTs改性前后在NR基体中的分散状态如图1所示。



(a) 改性前缠结状态



(b) 改性后均匀分散状态

图1 CNTs改性前后在NR基体中的分散状态
Fig.1 Dispersion states of CNTs before and after modification in NR matrix

葛怡^[19]用离子液体对多壁CNTs进行非共价键改性,将改性的CNTs加入天然胶乳中制备了改性CNTs/NR复合材料,并将其与未改性CNTs/NR复合材料进行了性能比较。结果表明,改性CNTs在NR基体中分散更均匀,改性CNTs/NR复合材料的力学性能提升,储能模量和损耗模量增大。

韩霄^[20]用溶胶凝胶法制备二氧化硅包覆的改性CNTs,将其添加到甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)中制备了介电MVQ胶料,并将其与添加未改性CNTs制备的介电MVQ胶料进行了微观结构和宏观性能的比较。结果表明,二氧化硅包覆的改性CNTs在MVQ基体中分散性更好,与MVQ基体的界面结合更强。

综上所述,改性CNTs在橡胶基体中的分散效

果更好,与橡胶基体的界面结合更强,胶料的物理性能更优异。

2 CNTs/橡胶复合材料的制备

CNTs/橡胶复合材料的性能除了与CNTs及橡胶基体有关外,其制备方法也至关重要,因此合理选择CNTs/橡胶复合材料的制备方法成为国内外学者的研究重点。目前,CNTs/橡胶复合材料的制备方法有机械共混法、熔融共混法、溶液共混法、喷雾干燥法、胶乳共混法和淤浆共混法。

2.1 机械共混法

机械共混法,即使用开炼机或密炼机,通过机械力的作用对橡胶材料施加拉伸和剪切作用力,使橡胶基体产生断裂、破碎、流动,甚至打破橡胶分子结构,同时机械力使配合剂分散均匀,从而使配合剂更好地与橡胶基体形成网络结构,提高胶料的性能^[21-22]。

周友磊^[23]使用机械共混法和溶液共混法制备了碳材料/氟硅橡胶复合材料,研究了两种制备方法对CNTs分散性的影响,从而获得综合性能更为优异的氟硅橡胶复合材料。

岳纪玲^[24]采用机械共混法制备了CNTs/NR复合材料,研究了CNTs对复合材料动态疲劳性能及耐磨性能的影响,发现相较于炭黑/NR复合材料,CNTs/NR复合材料的耐疲劳性能和耐磨性能更好,但是CNTs用量需要严格调配。

机械共混法具有生产规模大、可操作性强、工艺流程较为简单的优势,是橡胶行业中最传统、应用最广泛的混炼工艺。机械共混法的缺点是:

- (1) 前期需对橡胶块进行切割处理,切块不规范将影响后期加工;
- (2) 作业时间长,机械设备能耗高;
- (3) CNTs在橡胶中难以均匀分散。

2.2 熔融共混法

熔融共混法,即将橡胶材料加热至其流动温度以上,利用橡胶材料在熔融状态下的流动性与CNTs混合,形成复合材料^[25]。

P. VERGE等^[26]采用熔融共混法制备了CNTs/丁腈橡胶(NBR)复合材料,研究了NBR的丙烯腈含量对接枝CNTs数量的影响。结果表明,随着NBR的丙烯腈含量的增大,CNTs表面接枝聚合物

的速率增大。

R. SOUNDARARAJ等^[27]使用熔融共混法制备了功能化多壁CNTs/炭黑/NR纳米复合材料,并对其形态和力学性能进行了分析。结果表明,与炭黑/NR复合材料相比,CNTs部分替代炭黑制备的CNTs/炭黑复合材料具有更加优异的力学性能。

N. N. B. MOHAMMAD等^[28]使用熔融共混法将CNTs与NR混合,系统研究了CNTs/NR纳米复合材料的流变性能与CNTs含量的关系。流变学分析表明,与未添加CNTs的天然橡胶胶料相比,CNTs/NR复合材料的损耗模量有所提高。

熔融共混法具有一系列优点:(1)工艺流程简单,操作便捷;(2)可以更大程度地发挥外部机械力作用,提高CNTs的分散性;(3)不需要去除溶剂,减少了工艺流程。但熔融共混法也存在一些缺点:(1)需根据不同复合材料的熔点设置不同的工艺温度;(2)高温操作具有危险性;(3)部分复合材料粘性大,熔融状态下流动性差,无法实现填料的均匀分散。

2.3 溶液共混法

溶液共混法,即将CNTs在溶液中超声解缠,在有机溶剂中与橡胶混合,混合物干燥后即得母胶,将母胶与其他配合剂混炼即得橡胶复合材料^[29-30]。

贾承赞等^[30]以NBR为基体,丙酮为溶剂,采用溶液共混法制备了多壁CNTs/NBR复合材料。试验结果显示,CNTs/NBR复合材料的滑动性能和耐磨性能好。

G. SUI等^[31]以甲苯为溶剂,通过溶液共混法制备了CNTs/NR复合材料,并对其进行交联动力学研究。结果显示,CNTs提高了复合材料的活化能,因此复合材料的硫化需要更多的热量。

L. H. WANG等^[32]以己烷为溶剂,使用溶液共混法,制备了CNTs/硅橡胶复合材料。研究了不同CNTs含量的复合材料的压阻率。结果表明,CNTs/硅橡胶复合材料的压阻率稳定,适宜作为柔性压力传感器的敏感材料。

H. YANG等^[33]使用溶液共混法,即将CNTs等填料加入四氢呋喃中搅拌分散,随后与硅橡胶混合,再经过干燥、混炼等工序制得CNTs/硅橡胶复

合材料,并研究了其导电性能。分析认为,纳米填料粒子的均匀分布和CNTs与石墨烯之间形成的桥接结构使填料的渗阈值减小,复合材料的电阻响应更好。

溶液共混法在液相条件下进行CNTs与橡胶的混合,可以更好地实现CNTs的分散,提高CNTs/橡胶复合材料的性能。此方法也有一定缺点:

(1)不易制备高填充量的复合材料;(2)不易去除溶剂,处理不当会造成环境污染;(3)所需溶剂种类多且价格昂贵;(4)易出现CNTs自然沉降;(5)混合工艺参数对复合材料最终性能有强影响,需严格控制混合时间、速度和溶剂配比等。

2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法的主要设备是喷雾干燥机,其工作原理是空气经过滤和加热后呈螺旋状均匀进入干燥器,料液经料液塔体顶部的高速离心雾化器喷出而形成极细微的雾状小液滴,小液滴与高温辊或热空气流接触,在极短的时间内干燥为成品^[34]。

喷雾干燥工艺分为3步:第1步,利用高速旋转技术或高压气流将物料雾化成微小液滴;第2步,小液滴与高温辊或热空气流接触,瞬间汽化完成干燥;第3步,干燥成品与热空气分离后收集^[35]。CNTs/橡胶复合材料的喷雾干燥制备方法为:将CNTs与其他橡胶填料一起研磨并加水混合分散成悬浮液,将悬浮液与胶乳混合,混合液通过喷雾干燥机雾化,雾化后液滴接触高温辊,在高温辊上瞬间实现干燥而形成橡胶薄膜,通过辊筒的连续转动将橡胶层堆积,到达一定厚度后取出。

周湘文等^[36-37]将制备的CNTs悬浮液与丁苯胶乳混合后,使用喷雾干燥法制备了CNTs/丁苯橡胶(SBR)复合材料,对其进行电性能和热性能研究,结果表明CNTs/SBR复合材料的导电性能和热稳定性好。

喷雾干燥法的优点:(1)混炼时间短,生产效率高;(2)填料分散效果好,产品性能更优。喷雾干燥法的缺点:(1)设备规模大;(2)喷雾干燥时物料容易粘在干燥塔上。

2.5 胶乳共混法

胶乳共混法是针对具有胶乳形态的NR和部分合成橡胶的湿法混炼方法,即将纳米填料与胶

乳混合,通过机械搅拌等作用,使填料在胶乳中均匀分散,然后加入絮凝剂絮凝,絮凝物干燥后即为母胶,将母胶与其他配合剂混炼后即得橡胶复合材料^[38-39]。

对于CNTs/橡胶复合材料,先通过超声搅拌使CNTs在含有表面活性剂的水中均匀分散而获得CNTs溶液,再在胶乳中加入甲酸、氯化钙等絮凝剂和CNTs溶液,经过絮凝、干燥后得到母胶,将母胶与防老剂、促进剂等小料混炼后制成CNTs/橡胶复合材料。

Z. PENG等^[40]采用胶乳共混法制备功能化多壁CNTs/NR复合材料,并研究了复合材料的分散状态和物理性能。结果显示,CNTs的表面功能化使得其在NR基体中呈现更好的分散状态,从而使复合材料的拉伸强度和热稳定性得到显著提高。

S. BHATTACHARYYA等^[41]将羧基化多壁CNTs作为补强剂,采用胶乳共混法制备了CNTs/NR复合材料。试验结果表明,用胶乳共混法可以大幅度改善CNTs的团聚问题。

J. I. GUMEDE等^[42]通过胶乳共混法制备了单壁CNTs/再生橡胶/NR复合材料,对复合材料的性能进行了测试。结果表明,加入CNTs可以显著改善复合材料的性能和可利用性。

胶乳共混法优点在于:(1)更好地实现CNTs在橡胶基体中的均匀分散;(2)填料及橡胶处于液相,减少了粉尘污染,更环保;(3)能耗低,相比其他方法更节能;(4)相比溶液共混法,不再使用单一有机溶剂,解决了溶剂选择、废液处理困难等问题。胶乳共混法的缺点有:(1)适用范围窄,仅针对具有胶乳形态的NR和部分合成橡胶;(2)虽然可以使CNTs的分散性得到改善,但依然存在团聚问题;(3)天然胶乳与CNTs混合后会出现CNTs自然沉降、母胶中CNTs分散性较差的问题。

2.6 淤浆共混法

何燕等^[43]提出了一种CNTs/NR复合材料的新制备方法,即先通过添加表面活性剂和粉末状小料增大胶乳的粘稠度,再将CNTs分量多次加到天然胶乳中,形成类似淤浆的混合物,混合物干燥后与其他配合剂混炼,即制得CNTs/NR复合材料,该方法称为淤浆共混法。此方法中,CNTs在淤泥状

态的胶乳中可以更好地分散,有效地减少了CNTs的团聚。

3 CNTs/橡胶复合材料的性能

3.1 力学性能

CNTs网格主要由C—C键构成,所以CNTs具有极高的强度和刚度。另外,CNTs为中空的结构,在外力作用下首先产生直径或体积的变化,不会直接出现脆断现象。CNTs用作复合材料的补强剂能有效承受应力传递,使复合材料在强度、弹性和耐疲劳性能等方面得到不同程度的改善。

杨前勇等^[44]采用机械共混法制备单壁CNTs/丁基橡胶复合材料,发现随着CNTs用量的增大,更多的橡胶分子链聚集吸附其上,使得复合材料的硬度逐渐增大,抵抗外力变形的能力增强;当CNTs用量为2份时复合材料的拉伸强度最大。

白彦江等^[45]用不同长径比的多壁阵列CNTs替代部分炭黑,制备了CNTs/炭黑/NR复合材料,研究了复合材料的加工性能和静态力学性能。结果表明:增大CNTs的长径比和用量,可减少复合材料的硫化返原现象,提高加工安全性;CNTs具有纳米增强效应,提高了复合材料的静态力学性能。

李丽霞等^[46]采用不同长径比的多壁CNTs部分替代炭黑制备了CNTs/炭黑/NR复合材料。研究发现:相较于炭黑/NR复合材料,CNTs/炭黑/NR复合材料的拉伸强度提升4%~10%;随着CNTs长径比的增大,CNTs/炭黑/NR复合材料的拉伸强度呈上升趋势,出现了CNTs的纳米增强效应。

秦颖等^[47]研究了改性CNTs/三元乙丙橡胶复合材料的性能。结果表明:随着改性CNTs用量的增大,复合材料的拉伸强度先增大后减小;改性CNTs用量为6份时,复合材料的交联密度最大,形成的网络结构最稳定,拉伸强度最大。

袁兆奎等^[48]研究了CNTs/NBR复合材料的性能。结果表明:CNTs用量适当时,CNTs极大的长径比将橡胶分子链连接起来,增强了交联作用,复合材料的拉伸强度和撕裂强度大幅提升;CNTs用量超过8份时,CNTs团聚效应增强,此时形成的网络结构限制了分子链的运动,复合材料的拉伸强度和撕裂强度下降。

3.2 导热性能

CNTs具有极大的轴向热导率,常用于提高聚合物材料的导热性能,在高热流密度电子器件、集成电路以及绿色轮胎等产品中具有显著的应用价值。为此,国内外学者针对CNTs提高聚合物材料的导热性能开展了大量的研究。

袁兆奎等^[48]对CNTs/NBR复合材料的研究发现,CNTs用量较大时,CNTs之间可以相互作用,形成导热网链^[49],从而使复合材料的热导率逐渐增大。

户婷婷等^[50]用单宁酸改性CNTs,通过乳液共混法制备了改性CNTs/羧基NBR导热复合材料。研究发现:改性CNTs均匀分散在羧基NBR基体中,形成良好的导热通道和导热网络,降低了填料-橡胶的界面热阻;相比羧基NBR胶料,CNTs/羧基NBR复合材料的热导率更大。

林嘉隆^[51]制备了长径CNTs/氧化铝/硅橡胶复合材料,研究其导热性能。结果表明,CNTs/氧化铝/硅橡胶复合材料的热导率明显较大。分析认为,一方面CNTs本身具有很大的热导率,另一方面CNTs所形成的导热通道和导热网络提高了热量在硅橡胶基体中的传递效率。

高江姗^[52]采用不同长径比和比表面积CNTs制备了CNTs/炭黑/NR/顺丁橡胶复合材料,对其进行了导热性能试验。结果表明,CNTs的长径比和比表面积越大,复合材料的导热性能越好。

3.3 导电性能

导电橡胶在具有良好导电性能的同时具有高弹性,被广泛应用于电磁屏蔽、吸波和传感等领域^[53]。目前,碳系导电填料由于其优异的导电性能,常常作为导电填料的首选,其中CNTs由于其大长径比和离域大 π 键的存在,与其他填料协同作用,可以在橡胶基体中形成远程的导电通路和完善的导电网络,提高橡胶制品的导电性能。

赵柔^[54]采用CNTs和膨胀石墨作为填料制备了CNTs/膨胀石墨/羧基NBR复合材料,试验发现两种填料产生了协同作用,其复合材料的电导率显著提高;采用CNTs和炭黑作为填料制备了CNTs/炭黑/MVQ复合材料,试验发现在拉伸作用下单种填料的复合材料的电阻变化较大,导电性能不稳定,两种填料具有协同作用,其复合材料内部形成

双网络结构,在拉伸作用下复合材料的电阻变化较小,导电性能稳定。

熊俊彬^[55]通过多种方法制备了CNTs/低熔点合金/氟橡胶复合材料,研究CNTs和 $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$ 合金(锡的质量分数是42%,铋的质量分数是58%)对复合材料电性能的影响。结果表明:在CNTs与 $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$ 合金协同作用下,复合材料的体积电阻率明显减小;CNTs提高了复合材料的耐高温性能和耐腐蚀性能。

许图远^[56]对比改性CNTs/NR复合材料与CNTs/NR复合材料发现,改性CNTs/NR复合材料具有更明显的导电逾渗现象。分析认为,改性CNTs在NR基体中分散更均匀,其形成更稳定、更完整的导电网络,使得复合材料的电阻下降明显。

A. KRAINOI等^[57]加入不同用量CNTs制备了CNTs/环氧化NR复合材料,并对其导电性能进行了研究。根据渗流理论研究发现:复合材料具有三维网络结构;CNTs用量为3份时复合材料的介电常数和电导率显著增大;CNTs用量过大会引起CNTs团聚,随着应变的增大,复合材料的电导率减小。

4 CNTs/橡胶复合材料的发展

凭借CNTs优异的力学性能、导热性能和导电性能,CNTs/橡胶复合材料具有极高的应用价值。但由于CNTs具有易团聚、惰性强缺点,极大地限制了其性能的发挥。CNTs/橡胶复合材料目前在以下几个方面可以进行更深入的研究。

(1) 优化CNTs改性方法。对CNTs进行改性,是解决其易团聚和强惰性的有效方法。目前CNTs的改性大多停留在实验室阶段,难以实现大规模应用;强酸强碱等氧化处理方式虽可以大规模应用,但会破坏CNTs结构。要使CNTs具有更广阔的应用前景,寻找一种可大规模应用且较大程度保留CNTs优异结构的改性方法必不可少。

(2) CNTs/橡胶复合材料完整生产线及配套设备的大规模应用。目前CNTs/橡胶复合材料制备方法多种多样且均具备规模化生产的可能性,但是由于每种方法优缺点明显加之技术尚不成熟,目前市场上并无完整生产线和配套设备的大规模

应用,因此研发规模化生产CNTs/橡胶复合材料的方法和设备已是必然趋势。

(3) CNTs导向的一致性。CNTs作为一维纳米材料,其沿管壁方向的力学性能、导电性能、导热性能优势明显,但实际应用中难以保证其在橡胶基体中的导向一致性,因此如何实现CNTs导向的一致性仍需要深入研究。

参考文献:

- [1] 闫海生.我国合成橡胶产业现状及未来发展分析[J].化工新型材料,2021,49(2):38-42.
- YAN H S. Analysis of present situation and future development synthetic rubber industry in China[J].New Chemical Materials, 2021,49(2):38-42.
- [2] 曾霞,黄华孙.我国天然橡胶技术发展现状与展望[J].中国热带农业,2021(1):25-30.
- ZENG X, HUANG H S. Development and prospects of natural rubber technology in China[J].China Tropical Agriculture, 2021(1):25-30.
- [3] 李建豪.橡胶在汽车上的应用与混炼的品质管理[J].汽车实用技术,2019(6):173-174,192.
- LI J H. Application of rubber in automobile and quality control of mixing[J].Automobile Technology, 2019(6):173-174,192.
- [4] 苏丹娜,孙洪硕,朱永超.碳纳米管对聚酰胺12性能的影响研究[J].塑料科技,2021,49(4):35-38.
- SU D N, SUN H S, ZHU Y C. Study on the effect of carbon nanotubes on the properties of polyamide 12[J].Plastics Science and Technology, 2021,49(4):35-38.
- [5] 韩超.功能化碳纳米管改性制备高强度环氧树脂复合材料[J].塑料科技,2021,49(2):9-13.
- HAN C. Modification of functionalized carbon nanotubes to prepare high-strength epoxy resin composites[J].Plastics Science and Technology, 2021,49(2):9-13.
- [6] 邱家乐,徐豆豆,赵真凤,等.碳纳米管的功能化修饰及应用研究进展[J].材料导报,2015,29(5):20-24.
- QIU J L, XU D D, ZHAO Z F, et al. The status of functionalizing carbon nanotubes and relevant applications[J].Materials Review, 2015,29(5):20-24.
- [7] WEPASNICK K A, SMITH B A, SCHROTE K E, et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments[J].Carbon, 2011,49(1):24-36.
- [8] ZHANG W S, LIU Y T, WU G P. Surface modification of multiwall carbon nanotubes by electrochemical anodic oxidation[J].New Carbon Materials, 2020,35(2):155-164.
- [9] 马建春,张军,杜鹏,等.功能化改性多壁碳纳米管的制备方法研究[J].山西化工,2015,35(2):12-14.
- MA J C, ZHANG J, DU P, et al. Research on the preparation methods of functionalized multi-walled carbon nanotubes[J].Shanxi Chemical Industry, 2015,35(2):12-14.
- [10] SADEGHI M, MEHDINEJAD M H, MENGELAZADEH N, et al. Degradation of diclofenac by heterogeneous electro-fenton process using magnetic single-walled carbon nanotubes as a catalyst[J].Journal of Water Process Engineering, 2019,31:100852.
- [11] LI X N, ZHAO H M, QUAN X, et al. Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents[J].Journal of Hazardous Materials, 2011,186(1):407-415.
- [12] LING X L, WEI Y Z, ZOU L M, et al. Preparation and characterization of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013,421:9-15.
- [13] PRAVEENA M, RAJEEV J. Electrochemical deposition of MWCNT-MnO₂/PPy nano-composite application for microbial fuel cells[J].International Journal of Hydrogen Energy, 2016,41(47):22394-22405.
- [14] 杨爱丽,武俊红,张业新.臭氧氧化改性碳纳米管对铀的吸附性能[J].核化学与放射化学,2018,40(4):267-272.
- YANG A L, WU J H, ZHANG Y X. Adsorption performance of carbon nanotube oxidized by ozone for uranium[J].Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2018,40(4):267-272.
- [15] 林少华,武海霞,高莉苹,等.改性碳纳米管及其复合材料在废水处理中应用研究现状及展望[J].化工进展,2021,40(6):3466-3479.
- LIN S H, WU H X, GAO L P, et al. Current status and future prospects of modified carbon nanotube and its composite materials application for wastewater treatment[J].Chemical Industry and Engineering Progress, 2021,40(6):3466-3479.
- [16] 商赢双.多壁碳纳米管/石墨/聚酯醚酮复合材料的制备及其摩擦性能的研究[D].长春:吉林大学,2018.
- [17] WANG Y, LENG W, GAO Y, et al. Thermo-sensitive polymer-grafted carbon nanotubes with temperature controlled phase transfer behavior between water and a hydrophobic ionic liquid[J].ACS Applied Materials & Interfaces, 2014,6(6):4143-4148.
- [18] 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.
- LIU P, CUI J W, LIU Y, et al. Preparation and properties of surface modified carbon nanotubes/NR composites[J].China Rubber Industry, 2021,68(3):191-195.
- [19] 葛怡.离子液体改性碳纳米管制备碳纳米管/天然橡胶复合材料[D].青岛:青岛科技大学,2018.
- [20] 韩霄.高介电硅橡胶材料的制备与研究[D].广州:华南理工大学,2019.

- [21] 韩玉.橡胶混炼工艺研究[J].橡塑资源利用,2017(3):12-16.
HAN Y. Study on rubber mixing technology[J].Rubber & Plastics Resources Utilization,2017(3):12-16.
- [22] 于清溪.橡胶混炼设备使用现状与工艺发展[J].橡塑技术与装备,2007,33(5):6-16.
YU Q X. Present service status and process development of rubber mixing equipment[J].China Rubber/Plastics Technology and Equipment,2007,33(5):6-16.
- [23] 周友磊.碳材料/硅橡胶复合体系功能化应用与性能研究[D].济南:山东大学,2020.
- [24] 岳纪玲.碳纳米管增强天然橡胶动态疲劳及耐磨性能研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [25] 冯安,赵金轶,袁文平,等.石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J].化工管理,2019(3):125-126.
FENG A, ZHAO J Y, YUAN W P, et al. Recent progress in graphene/polymer composites[J].Chemical Enterprise Management,2019(3):125-126.
- [26] VERGE P, PEETERBROECK S, BONNAUD L. Investigation on the dispersion of carbon nanotubes in nitrile butadiene rubber: Role of polymer-to-filler grafting reaction[J].Composites Science and Technology,2010,70(10):1453-1459.
- [27] SOUNDARARAJ R, SENTHILVEL K, RATHINAM N, et al. Experimental studies on mechanical properties of natural rubber carbon black-carbon nanotube composite[J].Materials Today: Proceedings,2020,38:3077-3084.
- [28] MOHAMMAD N N B, ARASD A, CHOI H J, et al. Influences of pristine carbon nanotube on the rheological properties of compatibilized polylactic acid/natural rubber nanocomposite[J].Materials Today: Proceedings,2020,39:951-955.
- [29] 赵宗祥.改性氧化石墨烯/炭黑/天然橡胶复合材料性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2020.
- [30] 贾承赞,周新聪,王超,等.丁腈橡胶/碳纳米管复合轴承材料摩擦磨损性能研究[J].中国修船,2019,32(5):37-41.
JIA C Y, ZHOU X C, WANG C, et al. Study on friction and wear properties of NBR/CNT composite bearing material[J].China Ship Repair,2019,32(5):37-41.
- [31] SUI G, ZHONG W H, YANG X P, et al. Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes[J].Materials Science & Engineering: A,2008,485(1-2):524-531.
- [32] WANG L H, WANG X T, LI Y L. Relation between repeated uniaxial compressive pressure and electrical resistance of carbon nanotube filled silicone rubber composite[J].Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2012,43(2):268-274.
- [33] YANG H, YUAN L, YA X F, et al. Monotonic strain sensing behavior of self-assembled carbon nanotubes/graphene silicone rubber composites under cyclic loading[J].Composites Science and Technology,2020,200:108474.1-108474.7.
- [34] 陈禹恽,海亮.我国喷雾干燥设备现状及与国外的差距[J].食品与机械,2000(2):7-9.
CHEN Y Y, HAI L. Present situation of spray drying equipment in China and the gap with foreign countries[J].Food and Machinery,2000(2):7-9.
- [35] 毛武涛,张子祥,倪萍,等.喷雾干燥法制备材料论文的指导方案[J].广州化工,2020,48(10):165-166,207.
MAO W T, ZHANG Z X, NI P, et al. Guidance scheme for the synthesis of materials by spray-drying method[J].Guangzhou Chemical Industry,2020,48(10):165-166,207.
- [36] 周湘文,朱跃峰,熊国平,等.碳纳米管/丁苯橡胶复合材料的电学性能[J].复合材料学报,2008,25(5):51-56.
ZHOU X W, ZHU Y F, XIONG G P, et al. Electrical properties of carbon nanotubes/styrene-butadiene rubber composites[J].Acta Material Compositae Sinica,2008,25(5):51-56.
- [37] 周湘文,朱跃峰,宋鹏程,等.碳纳米管/粉末丁苯橡胶复合材料的力学性能[J].高分子材料科学与工程,2009,25(2):62-65.
ZHOU X W, ZHU Y F, SONG P C, et al. Thermal properties of carbon nanotubes/styrene-butadiene rubber composites[J].Polymer Materials Science & Engineering,2009,25(2):62-65.
- [38] 张立群.橡胶纳米复合材料基础与应用[M].北京:化学工业出版社,2018:365-380.
- [39] 邱权芳.“胶乳共混法”天然橡胶/二氧化硅纳米复合材料微观结构与性能控制[D].海口:海南大学,2010.
- [40] PENG Z, FENG C F, LUO Y Y, et al. Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques[J].Carbon,2010,48(15):4497-4503.
- [41] BHATTACHARYYA S, SINTUREL C, BAHLOUL O, et al. Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes[J].Carbon,2008,46(7):1037-1045.
- [42] GUMEDE J I, CARSON J, HLANGOTHI S P, et al. Effect of single-walled carbon nanotubes on the cure and mechanical properties of reclaimed rubber/natural rubber blends[J].Materials Today: Communications,2020,23:100852.
- [43] 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.
- [44] 杨前勇,郭新,瞿金磊,等.单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2020,67(11):833-838.
YANG Q Y, GUO X, QU J L, et al. Study on properties of SWCNTs/IIR composite[J].China Rubber Industry,2020,67(11):833-838.
- [45] 白彦江,李京超,张茜,等.碳纳米管束与炭黑并用对天然橡胶加

- 工性能和静态力学性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(3): 58-66.
- BAI Y J, LI J C, ZHANG Q, et al. Effect of carbon nanotube bundles and carbon black on the processing and static mechanical properties of natural rubber[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2020, 47(3): 58-66.
- [46] 李丽霞, 任金忠, 赵晓雅. 多壁碳纳米管和石墨烯对天然橡胶力学性能影响的研究[J]. 山东化工, 2019, 48(21): 9-10, 14.
- LI L X, REN J Z, ZHAO X Y, et al. Study on mechanical properties of natural rubber by multiwall carbon nanotubes and graphene[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(21): 9-10, 14.
- [47] 秦颖, 赵华强, 马驹, 等. 改性碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 426-430.
- QIN Y, ZHAO H Q, MA J, et al. Effect of modified carbon nanotube on properties of EPDM[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(4): 426-430.
- [48] 袁兆奎, 赵鑫, 马文斌, 等. 碳纳米管补强丁腈橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 263-267.
- YUAN Z K, ZHAO X, MA W B, et al. Study on properties of carbon nanotubes reinforced NBR[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(3): 263-267.
- [49] 董梦杰, 张继川, 刘力, 等. 导热橡胶研究进展[J]. 高分子通报, 2018(4): 15-26.
- DONG M J, ZHANG J C, LIU L, et al. Research progress in thermal conductive rubber[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2018(4): 15-26.
- [50] 卢婷婷, 韦群桂, 杨丹, 等. 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[J]. 橡胶工业, 2020, 67(4): 258-262.
- HU T T, WEI Q G, YANG D, et al. Study on properties of tannic acid modified carbon nanotubes/XNBR thermal conductive composites[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(4): 258-262.
- [51] 林嘉隆. 氧化铝/硅橡胶复合材料的制备与导热绝缘性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2019.
- [52] 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.
- [53] 李杨, 李德明, 杨茗皓. 碳材料/橡胶导电复合材料的研究进展[J]. 橡胶科技, 2019, 17(7): 365-371.
- LI Y, LI D M, YANG M H. Research progress of carbon material/rubber conductive composites[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(7): 365-371.
- [54] 赵柔. 双导电网络橡胶复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [55] 熊俊彬. 绝缘-导电性能转换的氟橡胶/碳纳米管/低熔点合金复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [56] 许图远. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备与其结构性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [57] KRAINOI A, KUMMERLÖWE C, NAKARAMONTRI Y, 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.

收稿日期: 2022-06-07

Research Status and Progress of Preparation Methods and Properties of CNTs/Rubber Composites

MU Bingzhen, CHEN Hailong, HE Yan

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266100, China)

Abstract: The methods of modification of carbon nanotubes (CNTs) in recent years were introduced in this paper, including the covalent modification and non-covalent modification. The preparation methods of CNTs/rubber composites were summarized, including the mechanical blending, melt blending, solution blending, spray drying, latex blending and slurry blending, and the advantages and problems of each method were pointed out. The research progress of CNTs/rubber composites was summarized from the mechanical properties, thermal conductivity and electrical conductivity. The problems existing in the field of CNTs/rubber composites were analyzed, and the preparation and performance development of CNTs/rubber composites were prospected.

Key words: CNTs; rubber; composite; modification; preparation method; mechanical property; thermal conductivity; electrical conductivity