

原材料·配方

石墨烯和碳纳米管的天然橡胶纳米复合材料的性能研究

刘梦琪,徐钰东,陈海龙*

(青岛科技大学 机电工程学院,山东 青岛 266061)

摘要:采用湿法混炼工艺制备石墨烯/天然橡胶(NR)纳米复合材料和碳纳米管/NR纳米复合材料,研究石墨烯和碳纳米管用量对NR纳米复合材料性能的影响。结果表明:随着石墨烯和碳纳米管用量的增大,NR纳米复合材料的热导率和比热容均先增大后减小;石墨烯/NR纳米复合材料的300%定伸应力先减小后增大,石墨烯用量为2份的石墨烯/NR纳米复合材料的拉伸伸长率最大;碳纳米管/NR纳米复合材料的300%定伸应力增大,碳纳米管用量为3份的碳纳米管/NR纳米复合材料的撕裂强度最大。随着温度的升高,石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数呈先增大后减小的趋势,在110℃时最大;碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数呈增大的趋势。

关键词:石墨烯;碳纳米管;天然橡胶;纳米复合材料;湿法混炼;热导率;比热容;拉伸性能;介电常数

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)04-0266-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.04.0266



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶行业的发展前景十分广阔,为了满足橡胶的不同用途,研究人员开始向橡胶中添加特种补强填料以制作橡胶纳米复合材料,精准优化橡胶纳米复合材料的某些特性^[1]。

石墨烯和碳纳米管是典型的碳纳米材料。石墨烯以其导电和导热性能良好,具有大的比表面积和较高的表面活性、独特的网状结构(可增大复合材料的热导率),赋予橡胶纳米复合材料极优的性能^[2-3]。碳纳米管以其独特的一维管状结构、良好的导热和导电性能、大长径比、大比表面积^[4]以提高橡胶纳米复合材料的导热、导电及力学性能^[5]。

混炼工艺不仅影响橡胶纳米复合材料后续的制备工艺,还影响其性能^[6-10]。与传统干法混炼工艺相比,湿法混炼工艺可以克服能耗大、粉尘飞扬和产品性能不稳定的不足^[11],具有减小能量消耗、

降低混炼成本、提升胶料性能、减少环境污染等优点^[12-13],且湿法混炼工艺可以实现填料在橡胶基体中的良好分散,所以橡胶纳米复合材料湿法混炼工艺更受关注^[14-15]。

本工作采用湿法混炼工艺制备石墨烯/天然橡胶(NR)纳米复合材料和碳纳米管/NR纳米复合材料,研究石墨烯和碳纳米管用量对NR纳米复合材料性能的影响,旨在为湿法混炼工艺应用于NR复合材料的制备与生产提供技术参考。

1 实验

1.1 原材料

天然胶乳(固含量为60%),济南鲁储橡胶化工有限公司产品;石墨烯(多层)和碳纳米管,苏州碳丰石墨烯科技有限公司产品;去离子水、饱和氯化钙、氧化锌和硬脂酸,北京谨明生物科技有限公司

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(ZR2019BEE022,ZR2019MEE030)

作者简介:刘梦琪(1995—),山东济宁人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶纳米复合材料的制备及性能研究。

***通信联系人**(chlqust@163.com)

引用本文:刘梦琪,徐钰东,陈海龙.石墨烯和碳纳米管的天然橡胶纳米复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2023,70(4):266-271.

Citation: LIU Mengqi, XU Yudong, CHEN Hailong. Study on properties of NR nanocomposites of graphene and CNTs[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(4): 266-271.

产品;防老剂4010NA、硫黄和促进剂TMTD,山东优索化工科技有限公司产品。

1.2 配方

石墨烯/NR纳米复合材料的配方(用量/份):天然胶乳 166.66(干胶 100),石墨烯 变量(1,2,3,4,5),氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 1.5,促进剂TMTD 2。

碳纳米管/NR纳米复合材料的配方(用量/份):天然胶乳 166.66(干胶 100),碳纳米管 变量(1,2,3,4,5),氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 1.5,促进剂TMTD 2。

1.3 主要仪器和设备

HC-C5001型电子天平,慈溪市华徐衡器实业有限公司产品;JJ-1/100A型精密电动搅拌器,常州丹瑞实验仪器设备有限公司产品;101型电热恒温鼓风干燥箱,泰州市天泰电热仪器厂产品;X(M)-1.7 L型密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;KD2-Pro型热特性分析仪,美国Decagon公司产品;AI-7000-MGD型拉力试验机,高铁科技股份有限公司产品;E4991B型宽频介电和阻抗谱仪,是德科技(中国)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 石墨烯/NR纳米复合材料

称取不同质量的石墨烯放入各烧杯,分别加入去离子水,制成质量分数为1%的石墨烯水分散剂,将烧杯放在电动搅拌器上在搅拌桨转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下搅拌石墨烯水分散剂60 min;将天然胶乳倒入托盘中,将石墨烯水分散剂加入天然胶乳中,在搅拌桨转速为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下搅拌混合乳液60 min,再用质量分数为5%的氯化钙溶液在托盘中对乳液进行絮凝,絮凝物沉淀后取出,然后剪成小块,在 60°C 烘箱中加热48 h至恒质量,制得石墨烯母胶。

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度设为 100°C ,转子转速设为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,依次加入石墨烯母胶、氧化锌、硬脂酸和防老剂,加料时间间隔为2.5 min,密炼时间为10 min,排胶温度为 130°C 。

二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶包辊后加入硫黄和促进剂混炼,薄通10次,打三角包5

次,下片。胶料冷却至室温后静置12 h。

采用无转子硫化仪测出胶料的 t_{90} ,测试温度为 150°C 。在平板硫化机上对胶料进行硫化,硫化条件为 $150^\circ\text{C} \times 1.3t_{90}$ 。

1.4.2 碳纳米管/NR纳米复合材料

碳纳米管/NR纳米复合材料的制备与石墨烯/NR纳米复合材料的制备相同。

1.5 性能测试

各项性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料热导率的影响

碳纳米材料用量对NR纳米复合材料热导率的影响如图1所示。

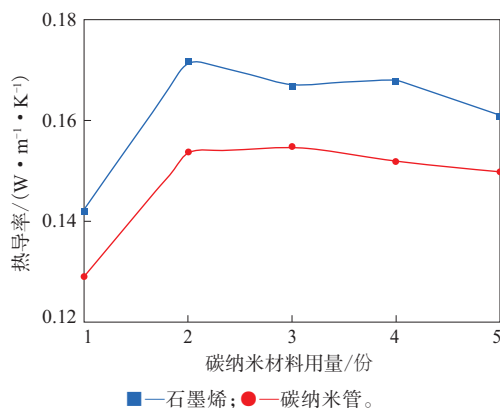


图1 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料热导率的影响
Fig. 1 Effect of carbon nanomaterial amounts on thermal conductivities of NR nanocomposites

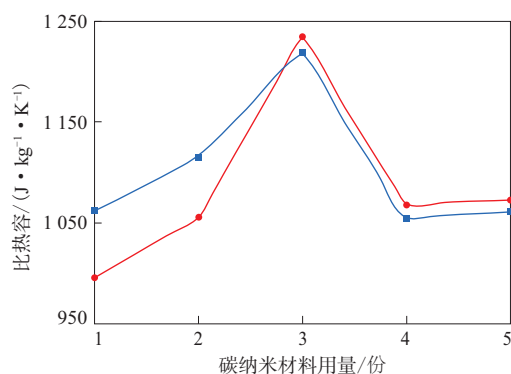
从图1可以看出:随着石墨烯用量的增大,石墨烯/NR纳米复合材料的热导率先增大后减小;当石墨烯用量为2份时,石墨烯/NR纳米复合材料的热导率最大。

从图1还可以看出:随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/NR纳米复合材料的热导率也呈先增大后减小趋势;在碳纳米材料用量相同情况下,石墨烯/NR纳米复合材料的热导率大于碳纳米管/NR纳米复合材料。当碳纳米材料用量小时,影响NR纳米复合材料热导率的主要因素是碳纳米材料的用量;随着碳纳米材料用量的增大,主要因素转化为其在NR纳米复合材料中的分散程度,故碳纳

米材料用量超过一定值,继续增大碳纳米材料用量,NR纳米复合材料的热导率小幅减小。此外,石墨烯特殊的网络结构,更有利于热量在NR纳米复合材料中传递,因此石墨烯/NR纳米复合材料具有更大的热导率。

2.2 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料比热容的影响

碳纳米材料用量对NR纳米复合材料比热容的影响如图2所示。



注同图1。

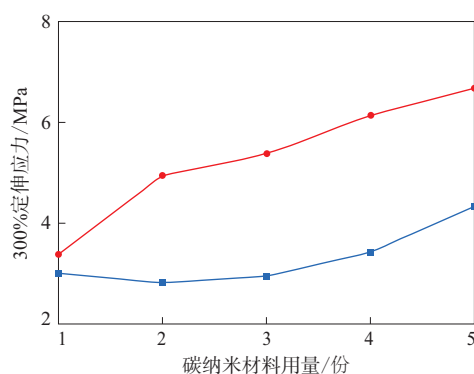
图2 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料比热容的影响
Fig. 2 Effect of carbon nanomaterial amounts on specific heat capacities of NR nanocomposites

从图2可以看出:随着石墨烯和碳纳米管用量的增大,石墨烯/NR纳米复合材料和碳纳米管/NR纳米复合材料的比热容均先增大后减小,但碳纳米管/NR纳米复合材料的比热容变化速率大于石墨烯/NR纳米复合材料;石墨烯和碳纳米材料用量为3份时,石墨烯/NR纳米复合材料和碳纳米管/NR纳米复合材料的比热容均最大。

2.3 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料拉伸性能的影响

碳纳米材料用量对NR纳米复合材料拉伸性能的影响如图3和4所示。

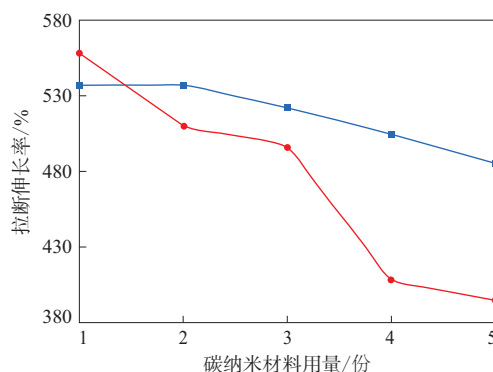
从图3和4可以看出:随着石墨烯用量的增大,石墨烯/NR纳米复合材料的300%定伸应力基本呈增大趋势,拉断伸长率整体呈减小趋势,即表明石墨烯/NR纳米复合材料的抗拉强度逐渐增大,而弹性逐渐减小;当石墨烯用量为2份时,石墨烯/NR纳米复合材料的300%定伸应力最小,拉断伸长率



注同图1。

图3 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料
300%定伸应力的影响

Fig. 3 Effect of carbon nanomaterial amounts on tensile stresses at 300% elongation of NR nanocomposites



注同图1。

图4 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料
拉断伸长率的影响

Fig. 4 Effect of carbon nanomaterial amounts on elongations at break of NR nanocomposites

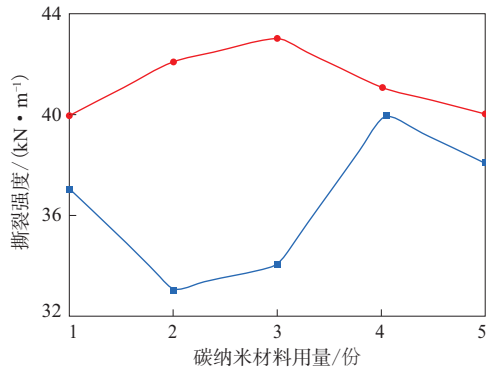
最大。

从图3和4还可以看出:随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/NR纳米复合材料的300%定伸应力增大,拉断伸长率减小;在相同碳纳米材料用量下,与石墨烯/NR纳米复合材料相比,碳纳米管/NR纳米复合材料的300%定伸应力较大和拉断伸长率较小,表明碳纳米管更有利于改善NR复合材料的抗拉强度。

2.4 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料撕裂强度的影响

碳纳米材料用量对NR纳米复合材料撕裂强度的影响如图5所示。

从图5可以看出:随着石墨烯用量的增大,石



注同图1。

图5 碳纳米材料用量对NR纳米复合材料撕裂强度的影响

Fig. 5 Effect of carbon nanomaterial amounts on tear strengths of NR nanocomposites

墨烯/NR纳米复合材料的撕裂强度先减小后增大再减小;当石墨烯用量为4份时,石墨烯/NR纳米复合材料的撕裂强度最大。

从图5还可以看出:随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/NR纳米复合材料的撕裂强度先增大后减小;当碳纳米管用量为3份时,碳纳米管/NR纳米复合材料的撕裂强度最大;碳纳米管/NR纳米复合材料的撕裂强度整体大于石墨烯/NR纳米复合材料。

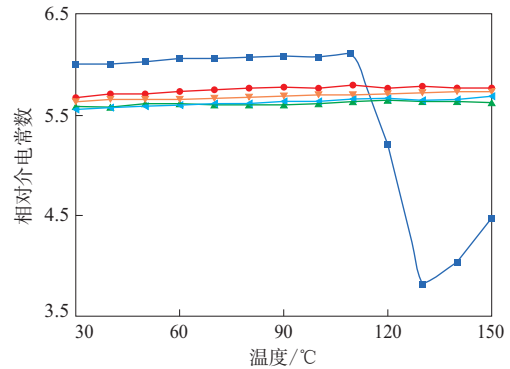
2.5 碳纳米材料用量和温度对NR纳米复合材料相对介电常数的影响

石墨烯/NR纳米复合材料和碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数分别如图6和7所示。

从图6可以看出,在30~110 °C温度范围内,石墨烯用量由1份增大至3份时,石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数减小,当继续增大石墨烯用量时,石墨烯/NR纳米复合材料相对介电常数略增大。

从图6还可以看出,在相同石墨烯用量下,温度从30 °C升高至110 °C时,石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数整体呈增大趋势,且在110 °C时达到最大。

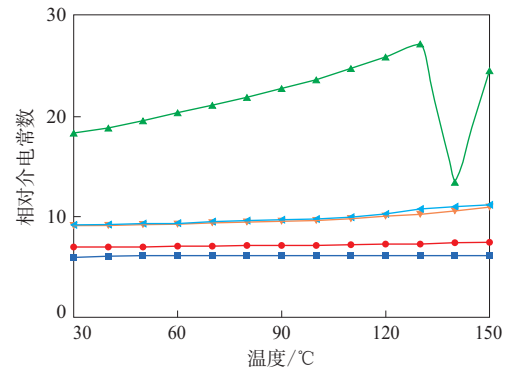
从图7可以看出,碳纳米管用量由1份增大至3份时,碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数增大;当碳纳米管用量为3份时,碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数最大,当继续增大碳纳米管用量时,碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介



石墨烯用量/份: ■—1; ●—2; ▲—3; ▼—4; ◀—5。

图6 石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数

Fig. 6 Relative permittivities of graphene/NR nanocomposites



碳纳米管用量/份: ■—1; ●—2; ▲—3; ▼—4; ◀—5。

图7 碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数

Fig. 7 Relative permittivities of CNTs/NR nanocomposites

电常数减小。从图7还可以看出,在相同碳纳米管用量下,随着温度的升高,碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数整体呈增大趋势(除碳纳米管用量为3份的碳纳米管/NR纳米复合材料在130 °C后出现不规则变化外)。

3 结论

(1) 随着石墨烯和碳纳米管用量的增大,NR纳米复合材料的热导率和比热容均先增大后减小;当石墨烯和碳纳米管用量分别为2和3份时,NR纳米复合材料的热导率和比热容分别达到最大;当碳纳米材料用量相同时,石墨烯/NR纳米复合材料的热导率大于碳纳米管/NR纳米复合材料。

(2)随着石墨烯用量的增大,石墨烯/NR纳米复合材料的300%定伸应力先减小后增大,拉伸伸长率先增大后减小,撕裂强度先减小后增大再减小;当石墨烯用量为2份时,石墨烯/NR纳米复合材料的拉伸伸长率最大;当石墨烯用量为4份时,石墨烯/NR纳米复合材料的撕裂强度最大。

(3)随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/NR纳米复合材料的300%定伸应力增大,拉伸伸长率减小,撕裂强度先增大后减小;当碳纳米管用量为3份时,碳纳米管/NR纳米复合材料的撕裂强度最大。

(4)在温度为30~110℃范围内,随着石墨烯用量的增大,石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数先减小后增大,石墨烯用量为3份时,石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数最小;在整个试验温度范围内,碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数变化趋势与石墨烯/NR纳米复合材料的相反。

(5)随着温度的升高,石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数呈先增大后减小的趋势;在110℃时石墨烯/NR纳米复合材料的相对介电常数达到最大;碳纳米管/NR纳米复合材料的相对介电常数呈增大趋势。

参考文献:

- [1] 祝斌. 国内橡胶混炼胶行业现状及发展前景[J]. 中国橡胶, 2021, 37(4): 15-17.
ZHU B. Current situation and development prospect of domestic rubber compound industry[J]. China Rubber, 2021, 37(4): 15-17.
- [2] DARZI M E, GOLESTANEH S I, KAMALI M, et al. Thermal and electrical performance analysis of co-electrospun-electrospayed PCM nanofiber composites in the presence of graphene and carbon fiber powder[J]. Renewable Energy, 2019, 135: 719-728.
- [3] 杨冰, 马爱洁, 尹常杰, 等. 环氧树脂/石墨烯复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(10): 23-27.
YANG B, MA A J, YIN C J. Preparation and properties of epoxy resin/graphene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(10): 23-27.
- [4] 马连湘, 王一雯, 张庆玲, 等. 炭黑/多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料密炼工艺参数的优化[J]. 橡胶工业, 2020, 67(10): 777-780.
MA L X, WANG Y W, ZHANG Q L, et al. Optimization of process parameters of carbon black/MWCNTs/NR composites[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(10): 777-780.
- [5] 陈同海, 张守玉, 杨家操, 等. 碳纳米管和偶联剂协同作用对热塑性复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50(1): 14-17.
CHEN T H, ZHANG S Y, YANG J C, et al. Influence of carbon nanotubes and couplant agent on mechanical properties of thermoplastic composite[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(1): 14-17.
- [6] 唐帆, 聂卫云, 路丽珠, 等. 橡胶混炼技术创新及产业化应用[J]. 橡胶科技, 2021, 19(11): 525-533.
TANG F, NIE W Y, LU L Z, et al. Innovation and industrial application of rubber mixing technology[J]. Rubber Science and Technology, 2021, 19(11): 525-533.
- [7] ARTURS R, JANIS B. Laboratory investigation of crumb rubber in dense graded asphalt by wet and dry processes[J]. Construction and Building Materials, 2021, 292(19): 123459.
- [8] 陈海龙. 橡胶微波硫化的传热特性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
CHEN H L. Study on heat transfer characteristics of microwave vulcanization of rubber[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [9] GUAN C L, ZHAN L H, YANG X B, et al. Effect of vibration treatment on interfacial strength of microwave curing process for advanced composites[J]. Composite Interfaces, 2021, 28(3): 237-253.
- [10] 梁云. 橡胶微波硫化过程中的温度场研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
LIANG Y. Study on temperature field of rubber during microwave curing[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [11] 蒯延喜, 韩冬礼, 罗建宇, 等. 湿法混炼用于白炭黑/天然橡胶复合材料的现状[J]. 云南化工, 2020, 47(6): 6-8.
LIN Y X, HAN D L, LUO J Y, et al. Present situation and existing problems of wet-mixing method applied to silica/NR composite materials[J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(6): 6-8.
- [12] 李红江. 湿法混炼橡胶新材料工艺技术优势与研究进程[J]. 当代化工研究, 2020, 4(1): 119-120.
LI H J. Technological advantages and research progress of new materials for wet mixing rubber[J]. Modern Chemical Research, 2020, 4(1): 119-120.
- [13] 孙国华, 李辉, 李斌. 湿法混炼橡胶新材料工艺技术优势与研究进程[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(6): 17-19.
SUN G H, LI H, LI B. Technological advantages and research progress of wet mixing rubber materials[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(6): 17-19.
- [14] WANG Y Q, ZHANG H F, WU Y P, et al. Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 318-323.
- [15] 张春华, 毛义梅, 田庆丰, 等. 橡胶湿法混炼技术研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(8): 32-35.
ZHANG C H, MAO Y M, TIAN Q F, et al. Research progress of rubber wet mixing technology[J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(8): 32-35.

Study on Properties of NR Nanocomposites of Graphene and CNTs

LIU Mengqi, XU Yudong, CHEN Hailong

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

Abstract: Graphene/natural rubber (NR) nanocomposites and carbon nanotubes (CNTs)/NR nanocomposites were prepared by wet mixing technology. The effects of the amount of graphene and CNTs on the properties of NR nanocomposites were studied. The results showed that, with the increase of the amount of graphene and CNTs, the thermal conductivity and specific heat capacity of NR nanocomposites increased first and then decreased, the tensile stress at 300% elongation of graphene/NR nanocomposites decreased at first and then increased, and the elongation at break of the graphene/NR nanocomposites with 2 phr graphene was the largest. Meanwhile, the tensile stress at 300% elongation of the CNTs/NR nanocomposites increased with the increase of the amount of CNTs, and the tear strength of the CNTs/NR nanocomposites with 3 phr CNTs was the highest. With the increase of the temperature, the relative permittivity of CNTs/NR nanocomposites increased, while the relative permittivity of graphene/NR nanocomposites first increased and then decreased, reaching the maximum at 110 °C.

Key words: graphene; CNTs; NR; nanocomposite; wet mixing; thermal conductivity; specific heat capacity; tensile property; permittivity

专利3则

由安踏(中国)有限公司申请的专利(公布号 CN 115197485A, 公布日期 2022-10-18)“一种鞋底用高止滑高耐磨橡胶材料及其制备方法”, 涉及的橡胶材料配方(用量/份)为: 聚丁二烯橡胶 40~60, 异戊二烯橡胶 10~15, 羧基丁腈橡胶 15~25, 溴化丁基橡胶 10~20, 巯基硅氧偶联剂改性白炭黑 35~50, 纳米活性氧化锌 3~5, 硬脂酸 0.5, 聚乙二醇 2~4, 棕榈蜡 1~2, 促进剂TBzTD 0.5~1.5, 不溶性硫黄 1.8~2.1。采用该橡胶材料制作的鞋底在马路、磁地板、玻璃地板、木地板、雪地和冰面上均具有较好的止滑效果, 且耐磨性能及强度能够达到篮球鞋等高强度运动鞋的要求。

由湖南潍星新材料有限公司申请的专利(公布号 CN 115216080A, 公布日期 2022-10-21)“一种用于电缆外护套的复合橡胶材料”, 涉及的复合橡胶材料配方(用量/份)为: 乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA树脂) 60~80, 三元乙丙橡胶(EPDM) 20~30, 氢氧化铝 40~50, 阻燃助剂 5~8,

气相法白炭黑 6~9, 硅烷偶联剂 0.7~1, 硬脂酸 1.4~1.7, 氯化石蜡 1.3~1.5, 促进剂 0.5~0.6, 过氧化物 1.2~1.4。该复合橡胶材料结合了EVA树脂和EPDM的优点, 具有优异的耐高温和耐油性能, 可有效地保护电缆; 同时具有优异的阻燃性能, 使电缆适用于更严苛的环境。

由山东玉皇新能源科技有限公司申请的专利(公布号 CN 115232411A, 公布日期 2022-10-25)“一种含改性石墨烯的橡胶及其制备方法”, 涉及的橡胶材料的配方(用量/份)为: 生胶 100, 白炭黑 40~50, 改性石墨烯 40~45, 改性氮化硼 20~25, 碳纤维 20~25, 硅烷偶联剂 3~4, 氧化锌 5~10, 硬脂酸 2~3, 表面活性剂 1~1.5, 防老剂RD 0.5~2, 防老剂MB 0.5~2, 硫黄 3~4, 促进剂CBS 1.5~2。其中生胶为天然橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶和丁苯橡胶中的1种或多种, 优选胶种为丁基橡胶。该橡胶材料具有高强度和高导热性能, 能够避免因产生大量热量导致性能劣化问题。

(本刊编辑部 赵 敏)