

原材料·配方

碳纳米管对羧基丁腈胶乳胶膜拉伸性能和导电性能的影响

马雅玲, 吴明生*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:研究碳纳米管用量对羧基丁腈胶乳(XNBRL)胶膜溶胀指数、拉伸性能和导电性能的影响。结果表明:随着碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的溶胀指数先减小后增大,300%定伸应力逐渐增大,拉伸强度先增大后减小,拉伸伸长率逐渐减小,体积电阻率呈下降趋势;当碳纳米管用量为0.5份时,XNBRL胶膜的综合性能较好。

关键词:碳纳米管;羧基丁腈胶乳;溶胀指数;拉伸性能;导电性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ331.4⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2025)05-0347-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2025.05.0347



OSID 开放科学标识码
(扫码与作者交流)

羧基丁腈胶乳(XNBRL)是丁腈胶乳的改性品种^[1],为丁二烯、丙烯腈和含有羧基的第三单体的三元共聚物^[2],羧基的引入改善了丁腈胶乳的性能,同时XNBRL不含蛋白质^[3],有效避免了部分人群对蛋白质过敏的问题,因此近年来XNBRL被广泛应用于一次性医用手套^[4]。

碳纳米管是一种具有特殊结构的材料,其化学稳定性、热稳定性和导电性能优异,广泛用于制备导电性能和光电性能良好的高分子复合材料^[5]。近年来,碳纳米管/橡胶复合材料的研究十分活跃^[6-7],碳纳米管能赋予橡胶材料良好的导电性能,同时提高橡胶材料的拉伸强度^[8]。陈晓威^[9]采用单壁碳纳米管与XNBRL配合,研究单壁碳纳米管用量对防静电XNBRL手套性能的影响,结果表明,随着单壁碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的体积电阻和表面电阻逐渐减小,拉伸强度先增大后减小。杨春影等^[10]将碳纳米管用于子午线轮胎胎面胶中,随着碳纳米管用量的增大,胎面胶的

力学性能和导热性能提高,当碳纳米管用量为3份时,其对胎面胶的性能改善效果最好。碳纳米管已广泛应用于贮氢材料^[11]、复合材料^[12]、纳米电子器件^[13]、电极材料^[14]和催化剂载体^[15]等领域。

本工作采用碳纳米管与XNBRL配合,通过离子沉积胶凝法制备XNBRL胶膜,研究碳纳米管用量对XNBRL胶膜拉伸性能和导电性能的影响,为碳纳米管在乳胶制品中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

XNBRL,固含量为44%,韩国锦湖石油化学株式会社产品;甲基丙烯酸锌复合物(ZMC),南京友好助剂化工有限公司产品;碳纳米管,青岛泰歌新材料科技有限公司产品;钛白粉,宁国市赛科思橡胶有限公司产品;促进剂ZDEC和TMTD,宁波艾克姆新材料股份有限公司产品。

自制分散体:ZMC分散体,固含量为10%;碳

基金项目:山东省高等学校青创科技支持计划项目(2019KJB007)

作者简介:马雅玲(1998—),女,山东东营人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事胶乳的应用研究。

*通信联系人(wumsh@qust.edu.cn)

引用本文:马雅玲,吴明生.碳纳米管对羧基丁腈胶乳胶膜拉伸性能和导电性能的影响[J].橡胶工业,2025,72(5):347-350.

Citation: MA Yaling, WU Mingsheng. Effect of carbon nanotube on tensile properties and electrical conductivity of XNBRL film[J]. China Rubber Industry, 2025, 72(5): 347-350.

纳米管分散体,固含量为2.5%;钛白粉分散体、氧化锌分散体、防老剂445分散体、硫黄分散体、促进剂ZDEC分散体和促进剂TMTD分散体,固含量为35%;氢氧化钾溶液、酪素和扩散剂NF,质量分数为10%;硝酸钙溶液(凝固剂),质量分数为21%。

1.2 基本配方

配合胶乳干比配方(用量/份):XNBRL 100, ZMC 5, 钛白粉 1, 碳纳米管 变量, 氧化锌 3, 氢氧化钾 1.2, 酪素 0.4, 防老剂445 0.5, 硫黄 1.25, 促进剂ZDEC 0.5, 促进剂TMTD 0.5。

1.3 主要设备和仪器

DM-2L型变频行星式球磨机,南京大冉科技有限公司产品;HH-1型数显恒温水浴锅,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司产品;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司产品;Z005型万能电子拉力试验机,德国Zwick/Roell公司产品;2614B型数字源表,泰克科技有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)分散体。根据不同分散体的配方,在室温下将去离子水、氢氧化钾、扩散剂NF、酪素与ZMC(或钛白粉、碳纳米管、氧化锌、防老剂445、硫黄、促进剂ZDEC、促进剂TMTD)依次称量后加入球磨罐中,在 $430\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下研磨90 min,球与料的质量比为9:2,研磨结束后盛出分散体备用。

(2)配合胶乳。按照计算后的湿比配方,将氢氧化钾、硫黄分散体、促进剂ZDEC分散体、促进剂TMTD分散体、钛白粉分散体、氧化锌分散体、酪素、防老剂445分散体、ZMC分散体、碳纳米管分散体、去离子水依次加入XNBRL中,将配合胶乳在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴下搅拌90 min后停放24 h,再用3层 $180\text{ }\mu\text{m}$ 滤网过滤备用。

(3)XNBRL胶膜。采用凝固剂浸渍法制备:将玻璃模具充分清洗干净后在 $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干;取出模具浸入凝固剂,然后将模具放入烘箱中干燥,待模具表面形成一层薄膜后将其取出并浸入配合胶乳,其浸渍速度不能过快或过慢,浸渍时间为20 s,之后将模具放入 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥1 h;取出模具在 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中沥滤4 min,最后将模具放入 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中进行30 min的热空气硫化,取出

模具,制得XNBRL胶膜。

1.5 性能测试

(1)溶胀指数:XNBRL胶膜的溶胀指数按照HG/T 3870—2008进行测试。称取50 mg左右的XNBRL胶膜在丙酮溶剂中浸泡72 h,待胶膜达到溶胀平衡后,用镊子将浸泡的胶膜取出,快速擦去胶膜表面的丙酮溶剂,称量溶胀后胶膜的质量。 $Q=(W_2-W_1)/W_1$,式中 Q 为溶胀指数, W_1 为浸泡前胶膜质量, W_2 为溶胀后胶膜质量。

(2)拉伸性能:XNBRL胶膜的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率采用拉力试验机,按照GB/T 528—2009进行测试,采用哑铃状试样,拉伸速率为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3)体积电阻率:XNBRL胶膜的体积电阻率采用数字源表(工作电压为10 V),按照GB/T 1410—2006进行测试,试样为直径25 mm的小圆片。 $\rho=RA/h$,式中 ρ 为体积电阻率, R 为电阻, A 为胶膜面积, h 为胶膜厚度。

2 结果与讨论

2.1 溶胀指数

碳纳米管用量分别为0, 0.25, 0.5, 0.75和1份时,XNBRL胶膜的溶胀指数分别为1.46, 1.27, 1.26, 1.32和1.34。可以看出,随着碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的溶胀指数先减小后增大,所以胶膜的交联密度随着碳纳米管用量的增大而先增大后减小。这说明碳纳米管用量较小时对XNBRL胶膜的交联网络结构的形成起到了促进作用,增加了胶膜单位体积内的交联点数量,增大了胶膜的交联密度。但碳纳米管用量超过0.5份时,XNBRL胶膜的交联密度减小,这是因为碳纳米管用量过大时,会在XNBRL中分散不均并产生团聚,这会造成XNBRL胶膜受力不均匀,从而影响XNBRL胶膜的拉伸强度。

2.2 补强性能

碳纳米管用量对XNBRL胶膜拉伸性能的影响如图1和2所示。

从图1和2可以看出:随着碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的拉伸强度先增大后减小,当碳纳米管用量为0.5份时达到最大值(46.5 MPa);胶膜

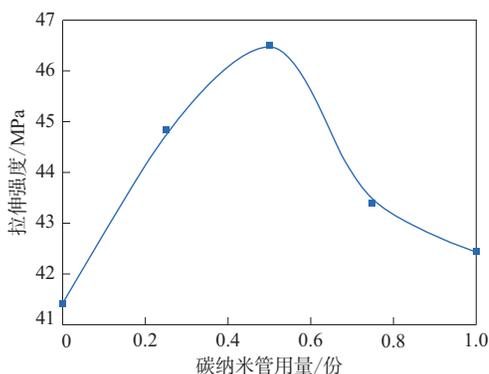


图1 碳纳米管用量对XNBRL胶膜拉伸强度的影响
Fig. 1 Effect of carbon nanotube dosages on tensile strengths of XNBRL films

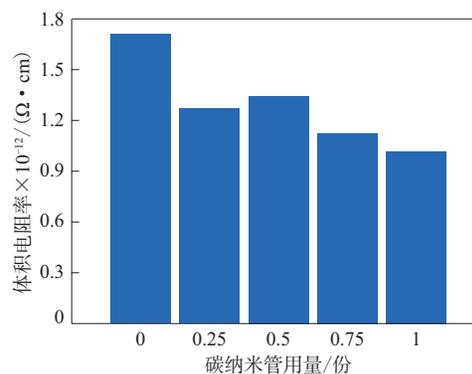


图3 不同用量碳纳米管的XNBRL胶膜的体积电阻率
Fig. 3 Volume resistivities of XNBRL films with different carbon nanotube dosages

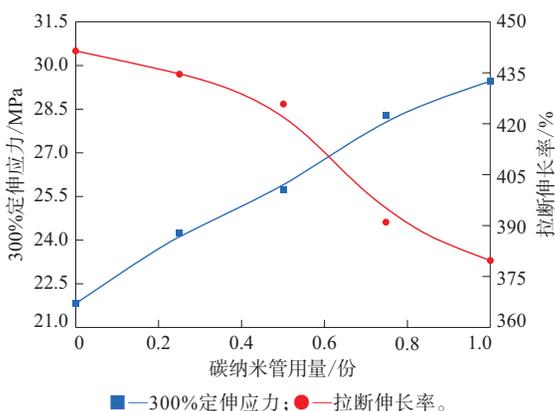


图2 碳纳米管用量对XNBRL胶膜300%定伸应力和拉断伸长率的影响

Fig. 2 Effect of carbon nanotube dosages on moduli at 300% elongation and elongations at break of XNBRL films
的300%定伸应力逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小,这说明碳纳米管用量增大,其在XNBRL中的分散逐渐变得不均匀,不能与XNBRL基体很好的相容,导致XNBRL胶膜的拉断伸长率不断减小。

2.3 导电性能

碳纳米管用量对XNBRL胶膜体积电阻率的影响如表1和图3所示。

从表1和图3可以看出,随着碳纳米管用量的

表1 碳纳米管用量对XNBRL胶膜体积电阻率的影响
Tab. 1 Effect of carbon nanotube dosages on volume resistivities of XNBRL films

项 目	碳纳米管用量/份				
	0	0.25	0.5	0.75	1
胶膜厚度/mm	0.088	0.077	0.075	0.069	0.066
体积电阻率 × 10 ⁻¹² / (Ω·cm)	1.71	1.27	1.34	1.12	1.02

增大,XNBRL胶膜的体积电阻率呈下降趋势,这表明胶膜的导电性能趋于变好。分析认为,碳纳米管的结构与石墨的片层结构相同,具有很好的电学性能,因此将碳纳米管加入XNBRL中可有效提高胶膜的导电性能。

3 结论

(1) 随着碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的溶胀指数先减小后增大;当碳纳米管用量为0.5份时,XNBRL胶膜的交联密度最大。

(2) 随着碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的300%定伸应力逐渐增大,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率逐渐减小;当碳纳米管用量为0.5份时,XNBRL胶膜的拉伸强度最大。

(3) 随着碳纳米管用量的增大,XNBRL胶膜的体积电阻率总体呈下降趋势;在试验范围内当碳纳米管用量为1份时,XNBRL胶膜的导电性能最佳。

(4) 当碳纳米管用量为0.5份时,XNBRL胶膜的综合性能最好。

参考文献:

[1] 廖益传,徐对功,张鹏程,等. 羧基丁腈胶乳的合成、配合加工及共混研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(5):182-190.
LIAO Y C, XU D G, ZHANG P C, et al. Advances in synthesis, compounding and blending of the carboxylated nitrile butadiene rubber latex[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2016,32(5):182-190.
[2] 高建文,高雪婷,侯家瑞,等. 硫化体系和硫化工艺对羧基丁腈胶乳胶膜性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(1):57-60.

- GAO J W, GAO X T, HOU J R, et al. Effects of vulcanization system and curing process on properties of XNBRL film[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(1): 57-60.
- [3] 迟婷婷, 吴明生. 硫黄硫化体系配比对羧基丁腈胶膜力学性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2022, 43(6): 6-9.
- CHI T T, WU M S. Effect of sulfur curing system on properties of carboxyl nitrile latex film[J]. Special Purpose Rubber Products, 2022, 43(6): 6-9.
- [4] LOPATTANANON N, KRAIBUT A, SANGJAN R, et al. Ionic elastomer blends of zinc salts of maleated natural rubber and carboxylated nitrile rubber: Effect of grafted maleic anhydride[J]. Journal of Application Polymer Science, 2007, 105(3): 1444-1455.
- [5] 王丽丽, 吴明生. 含碳材料在天然胶乳补强技术研究中的进展[J]. 特种橡胶制品, 2018, 39(5): 60-63.
- WANG L L, WU M S. Research progress of natural latex reinforcement technology[J]. Special Purpose Rubber Products, 2018, 39(5): 60-63.
- [6] 曹伟, 宋雪梅, 王波, 等. 碳纳米管的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(z1): 77-82.
- CAO W, SONG X M, WANG B, et al. Research progress in carbon nanotube[J]. Materials Reports, 2007, 21(z1): 77-82.
- [7] 王晓敏, 刘浩, 刘容德, 等. 碳纳米管乳液改性丁苯胶乳共絮凝研究[J]. 齐鲁石油化工, 2021, 49(2): 81-86.
- WANG X M, LIU H, LIU R D, et al. Co-flocculation study of the modified styrene butadiene latex with carbon nanotube emulsion[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2021, 49(2): 81-86.
- [8] 熊健翔. 基于金属配位键的丁腈橡胶复合材料的制备和研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- XIONG J X. Preparation and study of NBR composite based on metal coordination bonds[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [9] 陈晓威. 碳系导电材料用量对防静电羧基丁腈胶乳手套性能的影响[J]. 橡胶工业, 2024, 71(1): 40-46.
- CHEN X W. Effect of carbon conductive material amounts on properties of antistatic carboxyl nitrile latex gloves[J]. China Rubber Industry, 2024, 71(1): 40-46.
- [10] 杨春影, 岳鹏远, 井玉, 等. 碳纳米管在子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2017, 38(2): 26-30.
- YANG C Y, YUE P Y, JING Y, et al. Application of carbon nanotubes to tread compound of radial tires[J]. Special Purpose Rubber Products, 2017, 38(2): 26-30.
- [11] 申永涛, 张爱波. 碳纳米管在能源领域的应用研究进展[J]. 当代化工, 2014, 42(10): 2086-2089.
- SHEN Y T, ZHANG A B. Research progress in application of carbon nanotubes in the field of energy[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 42(10): 2086-2089.
- [12] 祁一信, 鞠苏. 碳纳米管/结晶与非结晶性热塑性树脂界面形成分子动力学模拟[J]. 塑料科技, 2024, 52(7): 1-6.
- QI Y X, JU S. Molecular dynamics simulation of the interface formation of carbon nanotube/crystalline and amorphous thermoplastic resin composites[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(7): 1-6.
- [13] WANG L G, ZHANG H Y, WANG C, et al. Electronic conductance of zigzag single wall carbon nanotube with an implanted Li atom[J]. Acta Physica Sinica, 2010, 59(1): 536-540.
- [14] MADDOX R L. Observations on the use of the aroconoscope, or air-dust collecting apparatus[J]. Journal of Microscopy, 2011, 5(2): 45-49.
- [15] TING P. Highly active nonmetal porous nitrogen doped carbon nanotubes for oxygen reduction and oxygen evolution reaction catalysts[J]. Science Bulletin, 2016, 61(11): 889-896.

收稿日期: 2024-12-29

Effect of Carbon Nanotube on Tensile Properties and Electrical Conductivity of XNBRL Film

MA Yaling, WU Mingsheng

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

Abstract: The effects of carbon nanotube dosage on the swelling index, tensile properties and electrical conductivity of the carboxylated nitrile butadiene rubber latex (XNBRL) film were studied. The results showed that as the carbon nanotube dosage increased, the swelling index of the XNBRL film first decreased and then increased, the modulus at 300% elongation gradually increased, the tensile strength first increased and then decreased, the elongation at break gradually decreased, and the volume resistivity trended to decrease. When the carbon nanotube dosage was 0.5 phr, the comprehensive performance of the XNBRL film was better.

Key words: carbon nanotube; XNBRL; swelling index; tensile property; electrical conductivity