

一维多壁碳纳米管增强丁基橡胶/聚丙烯动态硫化热塑性弹性体复合材料的相态结构及热电性能研究

汤琦¹, 李珊珊², 曹兰¹, 宗成中¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 青岛睿禾鑫管理咨询有限公司, 山东 青岛 266042)

摘要: 制备一维多壁碳纳米管(MWCNTs)增强丁基橡胶(IIR)/聚丙烯(PP)动态硫化热塑性弹性体(TPV)复合材料, 研究IIR/PP用量比(简称橡塑比)对复合材料相态结构、介电性能、导热性能和物理性能的影响。结果表明: 复合材料呈现“海-岛”相结构, IIR相以微米级交联颗粒分散在PP相中; MWCNTs主要分散在PP中, 随着橡塑比的增大, MWCNTs有少量团聚现象; 随着橡塑比的增大, 复合材料的交流电导率、介电常数和热导率增大, 且橡塑比大于6/4时增速减小; 随着橡塑比的减小, 复合材料的拉伸强度先增大后减小; 当橡塑比为5.5/4.5时, 复合材料的物理性能较好。

关键词: 多壁碳纳米管; 动态硫化热塑性弹性体; 丁基橡胶; 聚丙烯; 相态结构; 热电性能

中图分类号: TQ334.9

文章编号: 2095-5448(2022)03-0117-05

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.03.0117



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

掺杂导电填料制备的导电动态硫化热塑性弹性体(TPV)在生物、化学传感器、抗静电涂料和电磁屏蔽等领域具有广泛的应用前景, 是近年来的研究热点。提高TPV介电常数的传统方法是向基体中加入陶瓷粉填料, 如二氧化硅、二氧化钛等, 由于填料的含量通常高于50%, 使得材料的力学性能和加工性能急剧下降^[1]; 另一种方法是向基体中加入金属颗粒, 如铝、镁等, 使材料的介电常数显著增大, 但击穿强度和物理性能急剧下降^[2]。为了降低填料的渗透阈值, 长纤维或薄片状纳米填料通常是介电复合材料的最佳填料。一维多壁碳纳米管(MWCNTs)具有较大的介电常数、刚度、强度和长径比以及较低的渗流阈值, 是制备导电热塑性弹性体的理想填料^[3-4]。

TPV是具有“海-岛”相结构的一种特殊弹性

体, 大量分散的橡胶相(50%~80%)保证了材料的弹性, 少量连续相的热塑性树脂提供加工性能^[5]。对于二元共混导电TPV复合材料, 交联的橡胶颗粒既有阻隔作用又有排斥作用, 树脂相中的导电填料会形成导电网络结构, 影响材料的热电性能和物理性能, 因此适当的橡塑比是制备高性能TPV的关键因素^[6-7]。本工作通过动态硫化法制备MWCNTs增强丁基橡胶(IIR)/聚丙烯(PP)TPV复合材料, 研究IIR/PP用量比(简称橡塑比)对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR, 牌号1675, 俄罗斯下卡姆斯克厂产品; PP, 牌号4220, 中国石化燕山石化公司产品; 酚醛树脂硫化剂, 牌号RT4201, 山东圣泉新材料股份有限公司产品。

1.2 试样制备

基本试验配方: IIR 100, 酚醛树脂硫化剂

基金项目: 青岛市重点研发计划项目(21-1-2-8-cl)

作者简介: 汤琦(1989—), 男, 辽宁沈阳人, 青岛科技大学博士后, 主要从事高分子材料的分子设计及合成方面的研究。

E-mail: 1181476292@qq.com

10, 氯化亚锡 2, 防老剂1010 1, MWCNTs 3, 橡塑比 8/2, 7/3, 6.5/3.5, 6/4, 5.5/4.5, 5/5。

制备方法如下: 将PP、IIR和防老剂1010加入RM-200C型转矩硫化仪(哈尔滨哈普电气技术有限公司产品)中于180℃, 60 r·min⁻¹转速下混炼5 min; 在室温下冷却, 在开炼机上包辊后加入酚醛树脂硫化剂和SnCl₂·2H₂O, 在转矩硫化仪上动态硫化5 min; 加入MWCNTs混炼3 min, 得到MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料。

将制得的复合材料在XLB-400×400×2E型平板硫化机(青岛环球机械股份有限公司产品)上于180℃下预热10 min, 保压3 min, 冷压5 min, 制得标准试样。

1.3 分析测试

(1) 透射电子显微镜(TEM)分析。将样品在超薄切片机上用钻石刀切得100 nm的薄片, 放在48 μm(300目)的碳支持膜上, 经四氧化锇染色后用JEM-2100型TEM(日本电子株式会社产品)进行微观相态结构观察, 加速电压为200 kV。

(2) 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析。将样品在液氮中低温冷冻脆断, 脆断面喷金处理后用JSM-7500F型SEM(日本电子株式会社产品)进行脆断面微观形貌观察, 加速电压为20 kV。

(3) 介电性能。用Concept 80型宽频介电阻抗谱仪(德国Novocontrol GmbH公司产品)测试试样的交流电导率和介电常数。样品直径为20 mm, 厚度为2 mm, 正反面喷金处理。测试条件为: 温度 23℃, 交流电压有效值 0.1 V_{rms}, 频率 1~10⁶ Hz。

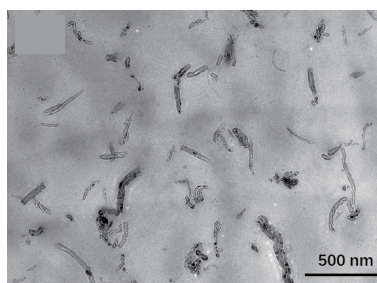
(4) 导热性能。用DTC-300型导热仪(美国TA公司产品)测试试样的热导率。样品为直径为50 mm、厚度为2 mm的圆柱体, 测试温度为30℃。

(5) 物理性能。用TSC 2000型电子拉力试验机(中国台湾高铁检测仪器有限公司产品)按照GB/T 528—2009测试试样的拉伸性能; 用LX-A型邵尔A橡塑硬度计(上海精密仪器仪表有限公司产品)按照GB/T 531—2009测试试样的邵尔A型硬度。

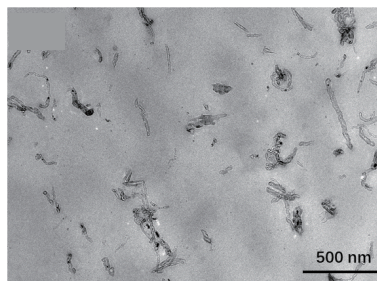
2 结果与讨论

2.1 相态结构

不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的TEM照片如图1所示。由于采用四氧化锇对样品进行染色, 深色区域代表IIR相, 白色区域代表PP相, 空心管为MWCNTs, 黑色点为MWCNTs的切面。



(a) 橡塑比为6/4

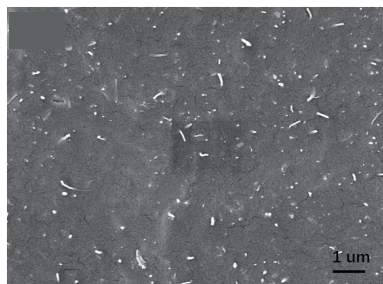


(b) 橡塑比为7/3

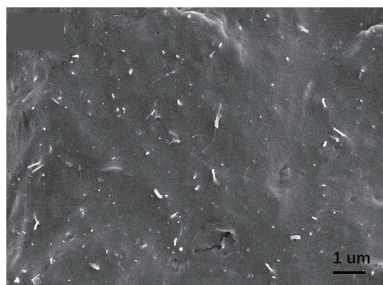
图1 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的TEM照片

从图1可以看出, 复合材料呈现出明显的“海-岛”相结构, IIR相以微米级颗粒分散在PP相中, 多数MWCNTs分散在PP中, 这是因为在动态硫化过程中, IIR首先发生原位交联反应分散在PP相中, 粘度增大, 加入MWCNTs后, 由于动力学作用MWCNTs主要分散在粘度较小的PP中。随着橡塑比的增大, 分散的MWCNTs有少量团聚现象, 这是因为MWCNTs用量为定量, 连续相相对减少使MWCNTs聚集。

不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料低温脆断面的SEM照片如图2所示, MWCNTs断面光滑, 小白点代表分散在复合材料中的MWCNTs。



(a) 橡塑比为6/4



(b) 橡塑比为7/3

图2 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料低温脆断面的SEM照片

从图2可以看出,MWCNTs的长度为300~600 nm,与TEM分析结果相符。随着橡塑比的增大,MWCNTs均匀分散在基体中,未出现搭接现象。

2.2 介电性能

不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的交流电导率与频率的关系曲线如图3所示。频率为100 Hz时,不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的交流电导率如图4所示。

从图3和4可以看出,频率为100 Hz时,复合材

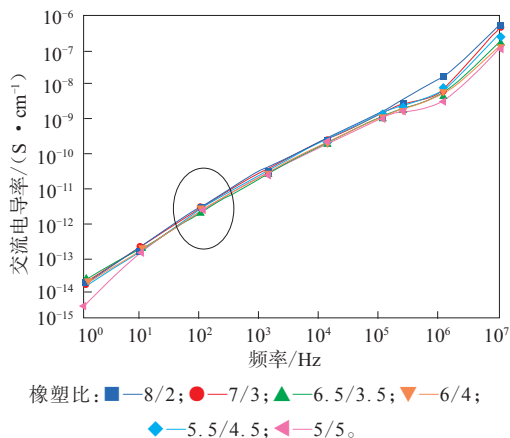


图3 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的交流电导率与频率的关系曲线

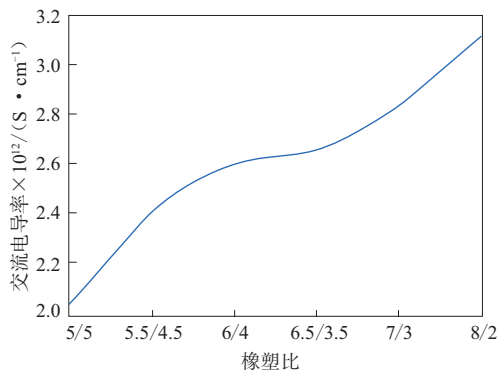
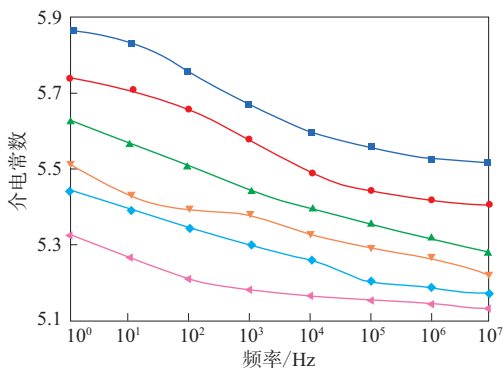


图4 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的交流电导率(频率为100 Hz)

料的交流电导率随着橡塑比的增大而增大,当橡塑比大于6/4时,交流电导率增速减小,分析认为,MWCNTs容易分散在PP中,PP中MWCNTs间距较大,阻碍了MWCNTs的搭接,影响导电通路的形成。当橡塑比小于6/4时,MWCNTs能够分散在PP中形成导电网络。

不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的介电常数与频率的关系曲线如图5所示。



注同图3。

图5 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的介电常数与频率的关系曲线

由图5可知,当频率一定时,复合材料的介电常数随着橡塑比的增大而增大。

2.3 导热性能

不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的导热率如图6所示。

从图6可以看出,随着橡塑比的增大,复合材料的热导率逐渐增大,当橡塑比大于6/4时,复合材料的热导率增速减小。分析认为,当橡塑比较小时,MWCNTs较为零散地分散在基体中,

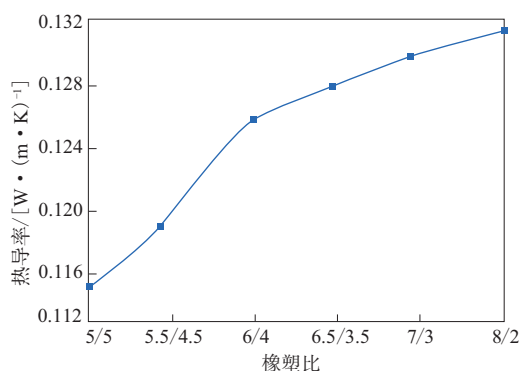


图6 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的热导率

MWCNTs间距较大,热阻较大,热导率较小;当橡塑比达到6/4时,分散的MWCNTs能够相互搭接形成导热网络,复合材料的热导率增大;橡塑比继续增大,导热效率提高不明显^[8]。

2.4 物理性能

不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的应力-应变曲线如图7所示,物理性能见表1。

从图7和表1可以看出,复合材料趋向塑性形变,随着橡塑比的减小,复合材料的拉伸强度先增大后减小,当橡塑比为5.5/4.5时,拉伸强度达到

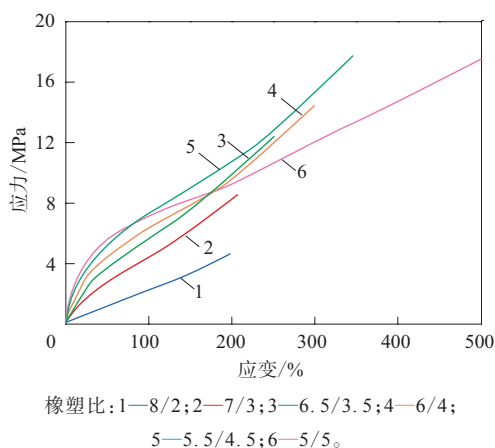


图7 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的应力-应变曲线

表1 不同橡塑比MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料的物理性能

项 目	橡塑比					
	8/2	7/3	6.5/3.5	6/4	5.5/4.5	5/5
邵尔A型硬度/度	70	74	78	81	84	88
拉伸强度/MPa	4.71	8.51	12.22	15.43	17.82	17.48
拉断伸长率/%	201	206	251	299	346	499

最大值17.82 MPa。复合材料弹性模量的增大主要是MWCNTs网络增强的作用。当橡塑比为5/5时,可能由于两相分离导致复合材料的拉伸强度减小。

3 结论

(1) MWCNTs增强IIR/PP TPV复合材料呈现“海-岛”相结构,IIR相以微米级交联颗粒分散在PP相中。多数MWCNTs分散在PP中,且随着橡塑比的增大,分散的MWCNTs有少量团聚现象。

(2) 随着橡塑比的增大,复合材料的交流电导率、介电常数和热导率增大,且橡塑比大于6/4时增速减小。

(3) 随着橡塑比的减小,复合材料的拉伸强度先增大后减小;当橡塑比为5.5/4.5时,复合材料的物理性能较好。

参考文献:

- [1] YOSHIHIKO K, YOSHIKAWA H, KUNIO A, et al. Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO₂ hollow spheres[J]. Langmuir, 2008, 24 (2): 547-550.
- [2] YANG D, ZHANG L Q, LIU H L, et al. Lead magnesium niobate-filled silicone dielectric elastomer with large actuated strain[J]. Applied Polymer Science, 2012, 125 (3): 2196-2201.
- [3] 张焕, 张晓莲, 蔡庆, 等. 降低负重轮天然橡胶基复合材料生热的研究状况[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (3): 227-232.
- [4] WU D F, LYU Q L, FENG S H, et al. Polylactide composite foams containing carbon nanotubes and carbon black: Synergistic effect of filler on electrical conductivity[J]. Carbon, 2015, 95 (12): 380-387.
- [5] DEY P, NASIKAR K, NANDO G B. Theoretical and morphological evaluation of dynamic viscoelasticity and thermo-mechanical characteristics of TPV composites[J]. Polymer, 2015, 70: 161-172.
- [6] XIAO X D, ZHONG Z, WENG G J. Maxwell-wagner-sillars mechanism in the frequency dependence of electrical conductivity and dielectric permittivity of graphene-polymer nanocomposites[J]. Mechanics of Materials, 2017, 109: 42-50.
- [7] MATCHAWET S, KAESAMAN A, BOMLAI P, et al. Electrical, dielectric, and dynamic mechanical properties of conductive carbon black/epoxidized natural rubber composites[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 50 (16): 5596-5602.
- [8] 汤琦, 颜桐桐, 孙豪, 等. 动态硫化制备多壁碳纳米管/热塑性硫化胶复合材料的相态结构及热电效应[J]. 材料导报, 2021, 35 (6): 6206-6211.

收稿日期: 2021-10-10

Phase Structure and Thermoelectric Properties of One-dimensional MWCNTs Reinforced IIR/PP TPV Composites

TANG Qi¹, LI Shanshan², CAO Lan¹, ZONG Chengzhong¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Ruihexin Management Consulting Co., Ltd, Qingdao 266042, China)

Abstract: The one-dimensional multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced butyl rubber (IIR) / polypropylene (PP) thermoplastic dynamic vulcanizate (TPV) composites were prepared. The effects of IIR/PP dosage ratio (rubber/plastic ratio) on the phase structure, dielectric property, thermal conductivity and physical properties of the composites were studied. The results showed that the composites had a “sea-island” phase structure, and the IIR phase was dispersed in PP phase as crosslinked micron-size particles. MWCNTs were mainly dispersed in PP, and began to agglomerate with the increase of the rubber/plastic ratio. The AC conductivity, dielectric constant and thermal conductivity of the composites increased with the increase of the rubber/plastic ratio, and the increase rate decreased when the rubber/plastic ratio was above 6/4. With the decrease of the rubber/plastic ratio, the tensile strength of the composites increased first and then decreased. When the rubber/plastic ratio was 5.5/4.5, the physical properties of the composites were better.

Key words: MWCNTs; TPV; IIR; PP; phase structure; thermoelectric property

橡胶行业多个项目上榜山东省2022年 重大化工项目名单

日前,山东省下达2022年省重大项目名单,其中重大实施类项目449个、重大准备类项目151个,总投资2.14万亿元。橡胶行业多个项目入选。

星宇新材料股份有限公司年产40万t高性能合成胶乳项目和5万t水基型聚氨酯胶粘剂项目、山东昌泰高分子材料股份有限公司年产10万t丙烯酸酯橡胶新材料项目、山东恒源石油化工股份有限公司退城入园转型升级项目(其中包括年产橡胶增塑剂12.5万t)、山东日科橡塑科技有限公司年产20万t橡胶胶片项目、东恒舜新材料有限公司连续化生产6万t·a⁻¹高性能橡胶促进剂MBT项目入选重大实施类项目(石油和化工类)。山东道恩高分子材料股份有限公司新材料扩产项目、山东大业股份有限公司年产20万t子午线轮胎用高性能胎圈钢丝项目入选重大准备类项目(石油和化工类)。

(本刊编辑部)

《石化绿色低碳工艺名录(2021年版)》发布

为响应国家“双碳”目标,推进先进绿色低碳工艺技术在石油和化工行业的推广应用,2022年1月17日,中国石油和化学工业联合会发布《石化绿色低碳工艺名录(2021年版)》,同时《石化绿色低碳工艺名录(2020年版)》废止。

中国石油和化学工业联合会希望相关企业在技术改造、项目建设中积极采用绿色、低碳工艺,提高石化化工行业绿色低碳发展水平。

无水氟化铝生产工艺/氟硅酸制无水氢氟酸联产白炭黑生产工艺、高热稳定性不溶性硫黄连续法工艺、贵金属催化氢化法合成对苯二胺类防老剂6PPD工艺、复合固体酸催化连续合成2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体(TMQ)工艺以及新型微纳态、超分散、低锌橡胶硫化活性剂生产工艺均被纳入《石化绿色低碳工艺名录(2021年版)》。

(本刊编辑部)