



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106084353 A

(43)申请公布日 2016. 11. 09

(21)申请号 201610447385.5

C08K 3/04(2006.01)

(22)申请日 2016.06.21

(71)申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72)发明人 王文才 杨春 付焯 公聪聪
张立群 卢咏来

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 刘萍

(51)Int.Cl.

C08L 9/06(2006.01)

C08K 9/12(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

C08K 7/00(2006.01)

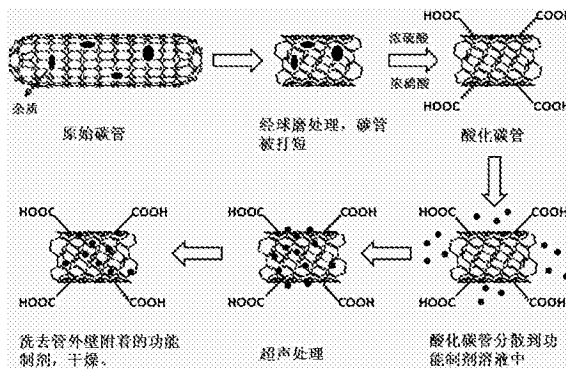
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种利用碳纳米管缓释防老剂制备耐老化功能橡胶的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用碳纳米管缓释防老剂制备耐老化功能橡胶的方法,即:利用碳纳米管的纳米管状结构作为载体采用超声振荡的方法在碳纳米管管腔内部装载防老剂制备功能填料,并将该功能填料与橡胶复合,制备机械性能优异的耐老化橡胶复合材料,而且还具有良好的抗静电以及导热性能。利用防老剂从碳纳米管中的缓释实现复合材料功能化的长效性及可控性,本发明所提供的方法操作简便、耗时短,所制备的复合材料机械性能及耐老化性能优异。



1. 一种利用碳纳米管缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)对原始碳管进行球磨处理,得到长度为0.5~1um的碳纳米管。然后取球磨后的碳纳米管,加入到体积比为3:1的质量百分比浓度为98%浓硫酸、质量百分比浓度为65%浓硝酸的混合溶液中,功率100w下超声1~5h。离心,用去离子水洗涤至中性后置于真空烘箱中干燥。将干燥后的碳纳米管在有机溶液中超声分散后,将其置于2~50g/L的防老剂有机溶液中,功率100w下超声1~5h,用去离子水洗涤,于50~70度烘箱中干燥后,得到负载防老剂的碳纳米管,负载率15~45%;

2)将步骤1)制备的负载防老剂的碳纳米管以5~30phr的比例与100phr橡胶复合制备混炼胶,而后硫化成型,制得负载防老剂的碳纳米管填充的橡胶复合材料。

2.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤2)中橡胶替换为塑料、树脂、涂料或粘合剂。

3.按照权利要求1所述的方法,其特征在于,有机溶液替换为水、乙醇、乙酸乙酯或甲苯,防老剂替换药物、蛋白质、金属或金属氧化物粒子。

一种利用碳纳米管缓释防老剂制备耐老化功能橡胶的方法

技术领域

[0001] 本发明属于制备功能复合材料领域,具体涉及一种利用碳纳米管缓释防老剂制备耐老化功能橡胶的方法,尤其通过对碳纳米管进行活化、开口处理,利用超声振荡来制备负载防老剂的碳纳米管的方法。

背景技术

[0002] 弹性体材料在加工,贮存和使用过程中,由于受内外因素的综合作用老化而引起其物理化学性质和机械性能的逐步变坏,最后丧失使用价值。主要表现为龟裂、发粘、硬化、软化、粉化、变色、长霉等。弹性体材料老化方式中最主要的是热氧老化,针对热氧老化通常采用在复合材料中添加抗氧化剂与氧气/臭氧发生反应从而减缓弹性体材料的老化。然而小分子的防老剂能够在弹性体大分子交联网络间移动并富集在弹性体制品表面产生“喷霜”现象,因此弹性体配方中防老剂的份数有严格的限定,不同种防老剂的最高添加份数不同。本专利将具体涉及一种可在将防老剂等功能制剂负载在碳纳米管管腔内以制备具备耐老化、增强、导电、导热等性能的功能弹性体的方法,主要以防老剂4020为实例。

[0003] 纳米管又称巴基管是由一层或者多层的石墨片按照一定螺旋角卷曲而成的直径尺寸为纳米级的无缝管状物质。根据石墨片的片层分类,碳纳米管可以分为由一层石墨片卷曲而成的碳纳米管,即单壁碳纳米管;以及由多层的石墨片卷曲而成的,通过范德华力使得管与管之间连接在一起的多壁碳纳米管。由于碳纳米管碳碳键以 sp^2 的成键方式,使得碳纳米管力学性能优异。理论和实验研究表明碳纳米管的强度是钢的100倍,而密度仅仅是钢的1/6,其平均杨氏模量达到1.8TPa,是理想的聚合物填充补强材料。同时碳纳米管还具有良好的导电、导热性能等。因此,碳纳米管在很多不同领域发挥着重要的作用,比如将碳纳米管用做电池电极材料,碳纳米管用做平板显示器的场发射的阴极材料以及作为容量最大的储氧吸附材料等。目前关于在碳纳米管管腔内负载功能制剂,如金属及其氧化物粒子、药物蛋白等赋予碳纳米管功能性,使其能够用于制备功能性复合 材料的研究不在少数。但是利用其中空管状结构填充小分子橡胶助剂应用于橡胶领域还未见报道。负载制剂从碳纳米管中的释放是一个持续的过程,释放速率与外界环境有关。溶液中负载制剂的释放时间为几小时到几天不等,聚合物基体中为几个月到数年不等。

[0004] 目前常用的橡胶填料有炭黑、白炭黑以及天然黏土纳米粒子,如坡缕石、凹凸棒石、埃洛石等。炭黑、白炭黑往往由于填充量较大,并且对人体有一定的影响而难以满足目前橡胶补强以及功能化方面的要求。而天然黏土纳米粒子对橡胶的增强效果并不十分显著。因此在碳纳米管中负载功能制剂利用其缓释作用使其作为功能性填料用以增强橡胶等复合材料是极具创新性的。而且由于碳纳米管独特物理化学性能还可以使符合材料具备一定的导电、导热等性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于解决现有制备橡胶复合材料技术中存在的不足,而提供利用碳

纳米管缓释防老剂制备耐老化功能橡胶的方法。本发明所提供的方法操作简便、耗时短,所制备的耐老化橡胶机械性能以及耐老化性能好。

[0006] 本发明采用碳纳米管作为基体,利用球磨以及酸化处理将碳纳米管打短、端帽打开、表面活化。采用超声振荡的方法将功能制剂负载在碳纳米管管腔内之后,将负载功能制剂的碳纳米管与聚合物基体复合,制备机械性能良好的功能性聚合物/碳纳米管复合材料,具体步骤如下:

[0007] 1、一种利用碳纳米管缓释防老剂制备耐老化橡胶的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 1)对原始碳管进行球磨处理,得到长度为0.5-1 μ m的碳纳米管,然后取球磨后的碳纳米管,加入到体积比为3:1的质量百分比浓度为98%浓硫酸、质量百分比浓度为65%浓硝酸的混合溶液中,功率100w下超声1~5h;离心,用去离子水洗涤至中性后置于真空烘箱中干燥;将干燥后的碳纳米管在溶剂中超声分散后,将其置于2~50g/L的防老剂有机溶液中,功率100w下超声1~5h,用去离子水洗涤,于50~70度烘箱中干燥后,得到负载防老剂的碳纳米管,负载率15~45%;

[0009] 2)将步骤1)制备的负载防老剂的碳纳米管以5~30phr的比例与100phr橡胶复合制备混炼胶,而后硫化成型,制得负载防老剂的碳纳米管填充的橡胶复合材料。

[0010] 进一步,步骤2)中橡胶基体可替换为其他聚合物,包括塑料、树脂、涂料以及粘合剂等。

[0011] 其中,步骤1)中所述的方法对于所有的功能制剂都适用,包括但不限于药物、蛋白质、金属及其氧化物粒子等。分散碳纳米管的溶剂与配制功能制剂溶液的溶剂一致即可,可以是丙酮、水、乙醇、乙酸乙酯或甲苯等,防老剂可替换药物、蛋白质、金属或金属氧化物粒子。

[0012] 本发明的原理在于:利用球磨及酸化处理将碳纳米管打短,开口后,在防老剂溶液中,碳纳米管相当于一个个小的毛细管。它与防老剂溶液间产生润湿现象,通过范德华力的作用在超声振荡环境下将防老剂浓溶液填充进碳纳米管管腔内。通过洗涤干燥过程,溶液中的防老剂负载在碳纳米管腔内,得到功能化的碳纳米管。将负载防老剂的碳纳米管与橡胶基体复合,防老剂从碳纳米管两端缓慢释放至橡胶基体中,实现提高防老剂用量又不引起喷霜的目的,同时碳纳米管又对橡胶基体起到增强以及导电、导热的作用。

[0013] 与现有制备耐老化橡胶技术相比较,本发明方法具有以下有益效果:

[0014] 1)本发明可制备负载各种功能制剂的碳纳米管用做功能填料,且操作简便,耗时短,成本低。

[0015] 2)本发明所制备的负载功能制剂的碳纳米管用于聚合物增强无需像片状粘土一样进行剥离,而且较粒状纳米填料所需的添加份数要小得多。

[0016] 3)本发明所制备的负载功能制剂的碳纳米管的可控缓释作用能够在不引起喷霜的前提下增大橡胶配方中的功能制剂用量进而提高橡胶的功能性。

[0017] 4)本发明对功能制剂的成分没有限制。

[0018] 5)同时使橡胶基体具备了抗静电和导热的性能。

附图说明

[0019] 图1制备负载功能制剂碳纳米管的流程图。

[0020] 图2实施例1负载防老剂4020的碳纳米管的热重分析(TGA)曲线,其中(a)碳纳米管与防老剂质量比1:2配比的负载防老剂4020的碳纳米管,(b)质量比1:1配比的负载防老剂4020的碳纳米管,(c)质量比2:1配比的负载防老剂4020的碳纳米管和(d)防老剂4020的热重分析(TGA)曲线。

[0021] 图3实施例1负载防老剂4020的碳纳米管的红外扫描图,其中从上到下分别为(a)原始碳纳米管,(b)酸洗后的碳纳米管,(c)负载防老剂4020的碳纳米管和(d)防老剂4020的红外扫描曲线。

[0022] 图4实施例1负载防老剂4020的碳纳米管的防老剂释放曲线,包括负载防老剂4020的碳纳米管在去离子水中的释放曲线和负载防老剂4020的碳纳米管在环己烷中的释放曲线。

[0023] 图5实施例1中碳纳米管/丁苯胶复合材料(SBR#1)老化前后的机械性能,对比例3~5中碳纳米管/丁苯胶复合材料(SBR#2~4)老化前后的机械性能。

[0024] 图6实施例1中碳纳米管/丁苯胶复合材料(SBR#1)和对比例3~6中碳纳米管/丁苯胶复合材料(SBR#2~5)样品的体积电阻和导热系数。

[0025] 图7实施例1所制备的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#1和对比例6所制备的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#5在100℃老化烘箱中放置(a)0天、(b)3天、(c)7天、(d)15天,对比喷雾情况。图7(左)对比组不同时间后样品表面元素分析XPS谱图;图7(右)对比组不同时间后样品表面的扫描电镜图。

具体实施方式

[0026] 将球磨后的碳纳米管置于质量百分比浓度分别为98%浓硫酸和65%浓硝酸体积比为3:1的混合溶液中,100w功率下超声1~5h,离心干燥。取干燥后的碳纳米管粉末在丙酮溶液中100w功率下超声波分散后,将其置于浓度为2~50g/L的防老剂丙酮溶液中,100w功率下超声1~5h。在50~70℃烘箱干燥后,得到负载防老剂的碳纳米管;但本发明不局限于防老剂。

[0027] 实施例1

[0028] 1)按图1所示流程,将等体积的质量分数为10%的处理后的碳纳米管丙酮分散液与质量分数为10%的防老剂4020丙酮溶液混合,100w功率下超声2h,碳纳米管与防老剂的质量投料比为1:1,在50℃烘箱干燥。

[0029] 2)利用紫外可见光吸收光谱研究负载防老剂4010NA的碳纳米管中防老剂释放过程,将50mg负载防老剂的碳纳米管置于1mL去离子水或环己烷中搅拌一定时间(如图4所示),每次经过离心分离溶液后补充新的溶剂,利用紫外可见吸收光谱对上层清液进行分析。

[0030] 3)取10g负载防老剂4020的碳纳米管,采用以下配方制备碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#1。

	原料名称	基本配方/质量份 phr
[0031]	丁苯橡胶	100
	硫磺	2
	氧化锌	5
	硬脂酸	1
	N330	40
	负载防老剂 4020 的碳纳米管	10

[0032] 注:硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times T_{90}$ 。

[0033] 4)将所制得碳纳米管/丁苯胶复合材料进行热氧老化,采用的老化条件为 100°C 分别老化1天、3天、5天和7天。

[0034] 本实施例中碳纳米管、防老剂4020、负载防老剂4020的碳纳米管的热重分析曲线见图2,红外谱图见图3,负载防老剂4020的碳纳米管在去离子水中和环己烷中的释放曲线见图4。碳纳米管/丁苯胶复合材料老化前后的机械性能见图5中SBR#1。

[0035] 从图2中碳纳米管、防老剂4020、负载防老剂4020的碳纳米管的失重量计算得到防老剂的负载量为30wt.%。从图3,负载防老剂4020的碳纳米管红外谱图中出现了代表防老剂4020的特征峰,证明了碳纳米管成功实现了对防老剂4020的负载。从图4,负载防老剂4020的碳纳米管在去离子水中和环己烷中的释放曲线可以证明防老剂4020从碳纳米管管腔内可控缓慢释放出来,如图所示,在环己烷中的释放速度远远高于在去离子水中的释放速度,这是由于防老剂4020在环己烷中的高溶解度。但是在环己烷中较快的释放速度仍是接受的,一方面因为抗老化体系需要防老剂具备一定的初始浓度,另一方面在橡胶复合材料中碳纳米管表面被橡胶聚合物高分子包覆大大降低官腔内部防老剂的释放速度。

[0036] 本实施例中所制得的碳纳米管/丁苯胶复合材料老化前后机械性能见图5中SBR#1,可以看到经过 100°C 老化,碳纳米管/丁苯胶的拉伸强度和断裂伸长率仅在老化1天时有降低,而老化后期变化不大。这是因为防老剂从碳纳米管官腔中的释放需要一定的时间。填充橡胶的硬度(邵A)经老化后略微升高,说明该橡胶的耐老化性能具有长效性,这是由于负载防老剂的碳纳米管的缓释作用。

[0037] 本实施例中所制得的碳纳米管/丁苯胶复合材料的体积电阻和导热系数见图6中的SBR#1,可以看到SBR#1的体积电阻为 $4.7 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$,达到了抗静电的水平($< 10^9 \Omega \text{ cm}$)。而其导热系数相比纯丁苯胶也大大增加。

[0038] 实施例2

[0039] 过程同实施例1,将步骤1中碳纳米管与防老剂的投料比改为2:1以及1:2,可得到负载防老剂4020的碳纳米管。

[0040] 本实施例中不同投料比制备的负载防老剂4020的碳纳米管的热重分析曲线见图2,经计算,投料比2:1以及1:2的负载防老剂的碳纳米管的负载率分别为17.5wt.%, 43.8wt.%。

[0041] 对比例3

[0042] 1)采用以下配方制备碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#2。

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
N330	40

[0044] 注:硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times T_{90}$ 。

[0045] 2)将所制得碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#2进行热氧老化,采用的老化条件为 100°C 分别老化1天、3天、5天和7天。

[0046] 本对比例中所制得的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#2老化前后机械性能见图5中SBR#2。

[0047] 对比例4

[0048] 1)取7g碳纳米管,采用以下配方制备碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#3。

原料名称	基本配方/质量份 phr
丁苯橡胶	100
硫磺	2
氧化锌	5
硬脂酸	1
N330	40
碳纳米管	7

[0050] 注:硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times T_{90}$ 。

[0051] 2)将所制得碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#3进行热氧老化,采用的老化条件为 100°C 分别老化1天、3天/5天和7天。

[0052] 本对比例中所制得的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#3老化前后机械性能见图5中SBR#3。

[0053] 对比例5

[0054] 1)采用以下配方制备碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#4。

原料名称	基本配方/质量份 <i>phr</i>
丁苯橡胶	100
硫磺	2
[0055] 氧化锌	5
硬脂酸	1
N330	40
防老剂 4020	1

[0056] 注:硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times T_{90}$ 。

[0057] 2)将所制得碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#4进行热氧老化,采用的老化条件为 100°C 分别老化1天、3天、5天和7天。

[0058] 本对比例中所制得的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#4老化前后机械性能见图5中SBR#4。

[0059] 对比实施例1和对比例3~5,对比例3~5所制备的碳纳米管/丁苯胶复合材料(SBR#2~SBR#4)经过热氧老化后机械性能都有相对比较明显的下降,而实施例1所制备的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#1的机械性能只是在老化初期(1天)性能略有降低。这是因为防老剂在橡胶基体中从碳纳米管内释放出来需要一定的时间。老化后期,随着防老剂不断地释放,SBR#1保持了良好的弹性和机械性能,说明碳纳米管对丁苯胶的增强作用,负载防老剂的碳纳米管的缓释作用能够赋予耐老化作用长效性并且能够通过游离防老剂的并用(游离防老剂在老化初期起作用)在不引起喷霜的前提下大幅度(数倍乃至十数倍)增大防老剂的用量。

[0060] 对比例6

[0061] 1)采用以下配方制备碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#5。

原料名称	基本配方/质量份 <i>phr</i>
丁苯橡胶	100
硫磺	2
[0062] 氧化锌	5
硬脂酸	1
N330	40
防老剂 4020	3

[0063] 注:硫化条件为 $150^{\circ}\text{C} \times T_{90}$ 。

[0064] 2)将所制得碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#5和SBR1#于 100°C 烘箱中放置3天、5天、7天、15天,对比喷霜现象。

[0065] 取实施例1所制备的碳纳米管/丁苯胶复合材料SBR#1和对比例6所制备的碳纳米

管/丁苯胶复合材料SBR#5放置于100℃烘箱中。分别经(a)0天、(b)3天、(c)7天、(d)15天后取出样条,由表面元素分析(XPS)测得表面氮元素含量结果见图7(左),由扫描电镜观察样品表面喷霜情况见图7(右)。

[0066] 在对比例6所制备的SBR#5样品表面能够观察到防老剂的聚集体(“霜”)特别是在老化7天时,而SBR#1复合材料样品表面相对“干净”。因此将防老剂负载在碳纳米管管腔中有效地控制了喷霜现象。

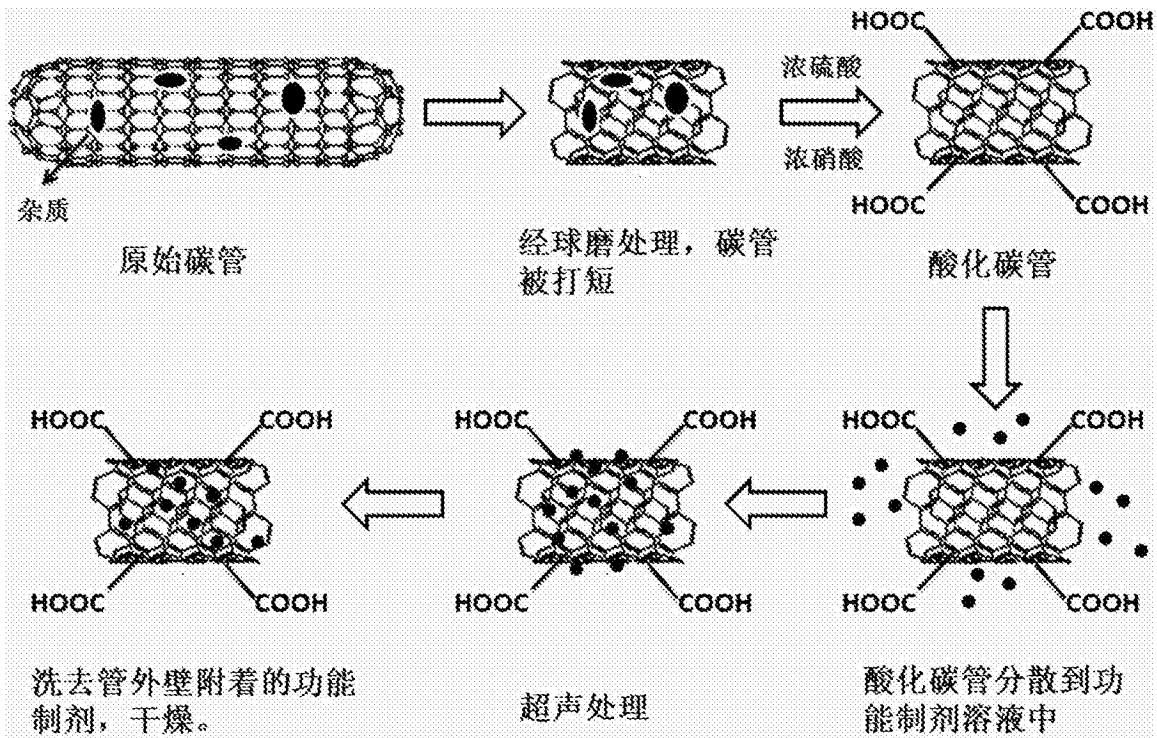


图1

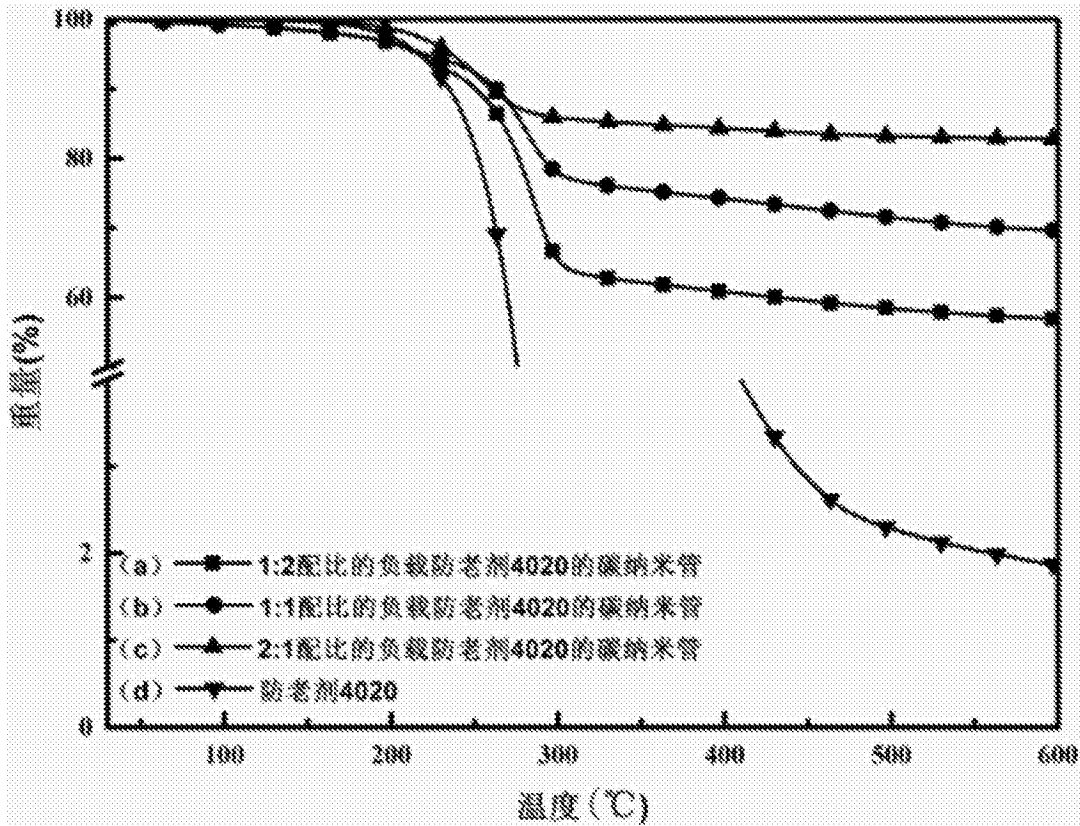


图2

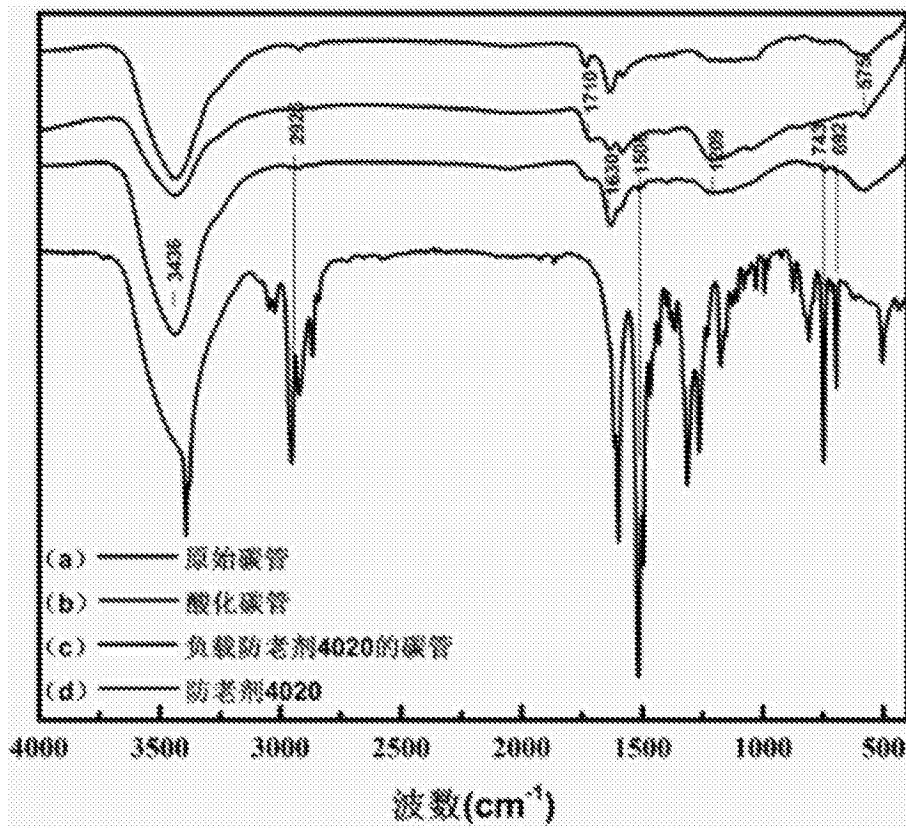


图3

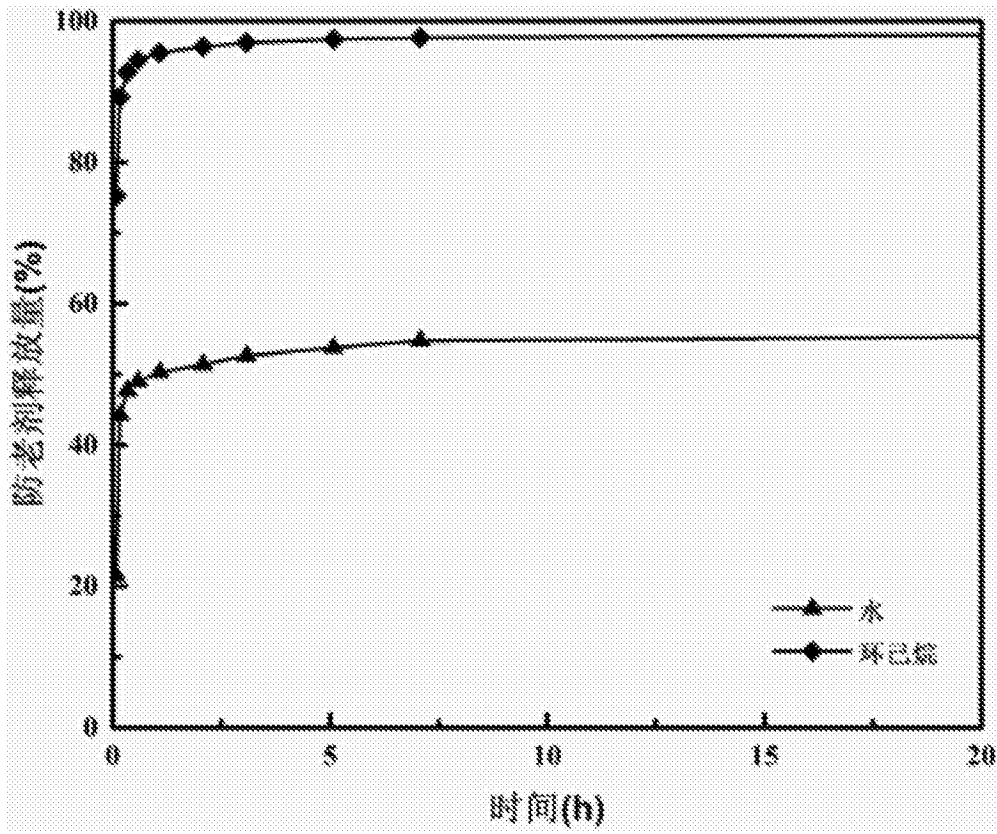


图4

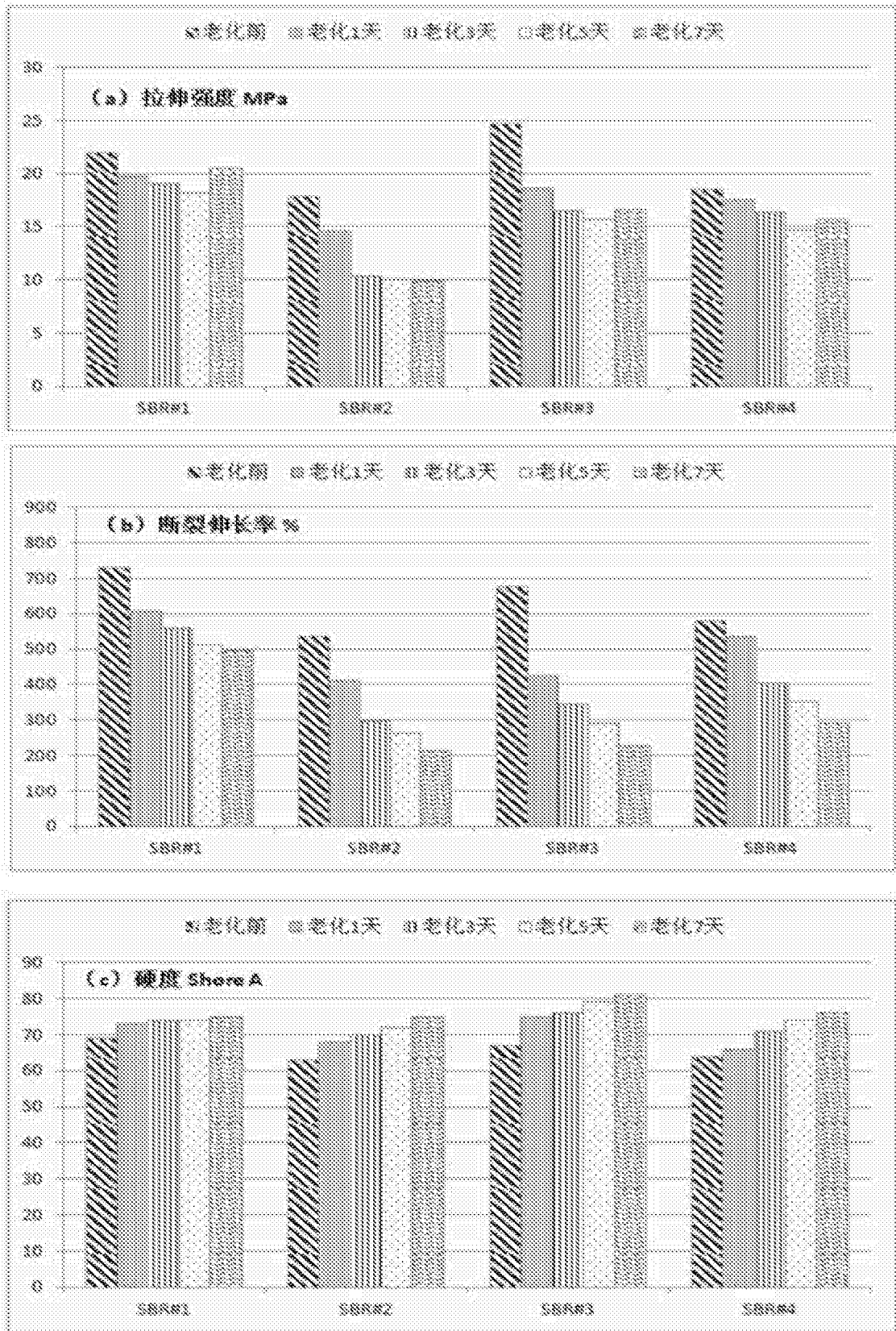


图5

样品	体积电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	导热系数 (W/mK)
SBR#1	4.74×10^7	0.303
SBR#2	1.75×10^8	0.282
SBR#3	2.17×10^6	0.297
SBR#4	1.14×10^8	0.276

图6

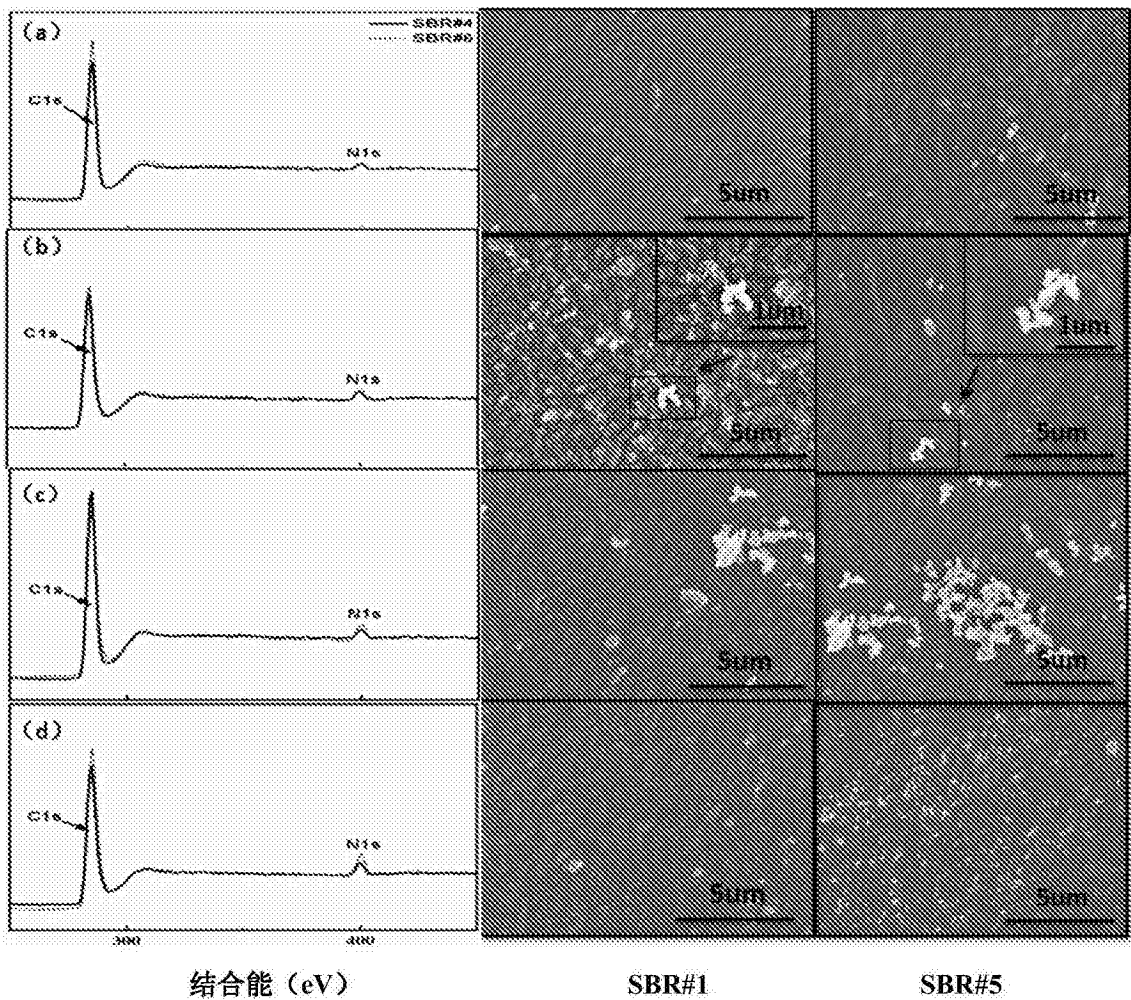


图7