

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 7/00

C08K 3/04

C08K 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510058999.6

[43] 公开日 2005 年 9 月 7 日

[11] 公开号 CN 1663991A

[22] 申请日 2005.3.29

[21] 申请号 200510058999.6

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

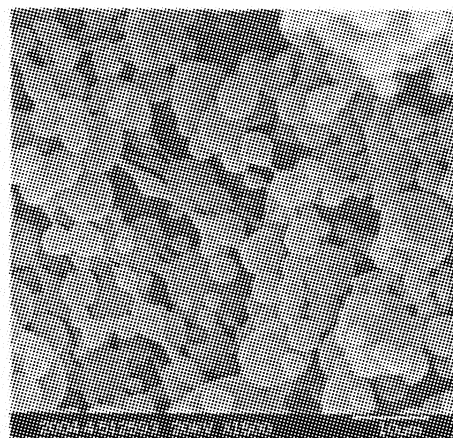
[72] 发明人 朱跃峰 梁吉 王敬东 周湘文

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种碳纳米管改性粉末天然橡胶及其制备方法

[57] 摘要

一种碳纳米管改性粉末天然橡胶及其制备方法涉及将 CNTs 用于高分子材料改性技术领域。该粉末天然橡胶的特征在于，含有与天然胶乳干胶的质量百分比为 1% ~ 50% 的碳纳米管。制备方法为首先对 CNTs 进行表面处理，使其具有亲水性；然后将其与分散剂、去离子水混合，得到 CNTs - 水悬浮液；调节该悬浮液的 pH 值到 9 ~ 12；最后与天然胶乳均匀混合，得到添加 CNTs 的天然橡胶液体浆料。然后采用喷雾干燥法制备含有 CNTs 的改性粉末天然橡胶，进给量为 5% ~ 30%，进口温度为 100℃ ~ 180℃。本发明制备的粉末橡胶，CNTs 在其中均匀分散，粒径小，力学性能较传统粉末橡胶有显著提高。



ISSN 1008-4274

- 1、一种碳纳米管改性粉末天然橡胶，其特征在于，含有与天然胶乳干胶的质量百分比为1%~50%的碳纳米管。
- 2、如权利要求1所述的碳纳米管改性粉末天然橡胶的制备方法，其特征在于，依次含有以下步骤：
 - 1) 制备含有碳纳米管的天然橡胶液体浆料。
 1. 1) 对 CNTs 进行表面处理，使其具有亲水性；
 1. 2) 碳纳米管悬浮液的制备：

将上述经过表面处理的 CNTs 与分散剂、去离子水进行混合，得到 CNTs—水悬浮液，其中分散剂与所述 CNTs 的质量比为 5%~20%；
 1. 3) 调节上述 CNTs—水悬浮液的 pH 值到 9~12；
 1. 4) 将上述调节 pH 值后的 CNTs—水悬浮液与天然胶乳均匀混合，得到添加 CNTs 的天然橡胶液体浆料。
 - 2) 以上述含 CNTs 的天然橡胶液体浆料为原料，用喷雾干燥法制备含有 CNTs 的改性粉末天然橡胶，其中进给量为 5%~30%，进口温度为 100℃~180℃。
- 3、如权利要求2所述的碳纳米管改性粉末天然橡胶的制备方法，其特征在于，所述第1)步对 CNTs 进行表面处理，是将 CNTs 进行酸煮。
- 4、如权利要求2所述的碳纳米管改性粉末天然橡胶的制备方法，其特征在于，所述分散剂是十二烷基苯磺酸钠或十二烷基磺酸钠。
- 5、如权利要求2所述的碳纳米管改性粉末天然橡胶的制备方法，其特征在于，所述第3)步调节 CNTs—水悬浮液的 pH 值是通过加入 KOH 或氨水调节的。

一种碳纳米管改性粉末天然橡胶及其制备方法

技术领域:

一种碳纳米管（CNTs）改性粉末天然橡胶及其制备方法，涉及将 CNTs 用于高分子材料改性技术领域。

背景技术:

CNTs 自 1991 年由日本学者 Iijima 首先发现以来，因其独特的结构和优异的性能而迅速成为材料科学领域的研究热点，其中，在复合材料领域，CNTs 被广泛用于复合材料改性。然而，与 CNTs 改性复合材料的大量研究工作相比，CNTs 在橡胶改性方面的应用研究报道则很少。华中师范大学余颖、贾志杰等人报道了以机械混炼方法制备 CNTs 改性三元乙丙橡胶（EPDM）的研究工作^[3]，所得结果表明加入 CNTs 可提高 EPDM 的拉伸强度，但断裂伸长率则有所下降，同时，改性后的 EPDM 导电性能提高。中国石油化工集团公司北京化工研究院乔金梁等人发明了一种全硫化粉末橡胶及其制备方法，是利用粒径为 20~2000 nm 的橡胶胶乳经高能射线源辐照而实现的。

本发明人曾经利用机械混炼方法制备了 CNTs 改性橡胶复合材料，性能检测表明 CNTs 对橡胶基体表现出补强效应，改性后的橡胶复合材料回弹性、压缩疲劳及耐老化性能均优于炭黑补强样品，但拉伸及撕裂性能较低。研究发现，CNTs 在橡胶基体中团聚现象普遍存在，从复合材料增强的原理出发，要求用于补强的填充物应在基体中充分分散，而弹性聚合物基体的高粘滞性大大提高了填充物在其中分散的难度，这可能是影响 CNTs 改性橡胶复合材料性能提高的主要原因。

迄今尚未发现其它有关以 CNTs 改性天然橡胶和 CNTs 改性粉末橡胶以及硫化橡胶制备的相关报道。

发明内容

本发明的目的是提出一种含有 CNTs 的改性粉末天然橡胶及其制备方法。

本发明所提出的粉末橡胶的特征在于，含有与天然胶乳干胶的质量百分比为 1%~50% 的碳纳米管。

碳纳米管改性粉末天然橡胶的制备方法，其特征在于，依次含有以下步骤：

1) 制备含有碳纳米管（CNTs）的天然橡胶液体浆料。

1. 1) 对 CNTs 进行表面处理，使其具有亲水性；

1. 2) 碳纳米管悬浮液的制备：

将上述经过表面处理的 CNTs 与分散剂、去离子水进行混合，得到 CNTs-水悬浮液，其中分散剂与所述 CNTs 的质量比为 5%~20%；

1. 3) 调节上述 CNTs-水悬浮液的 pH 值到 9~12；

1. 4) 将上述调节 pH 值后的 CNTs-水悬浮液与天然胶乳均匀混合, 得到添加 CNTs 的天然橡胶液体浆料;

2) 以上述含 CNTs 的天然橡胶液体浆料为原料, 用喷雾干燥法制备含有 CNTs 的改性粉末天然橡胶, 其中进给量为 5%~30%, 进口温度为 100°C~180°C。

所述第 1) 步对 CNTs 进行表面处理, 是将 CNTs 进行酸煮。所述分散剂是十二烷基苯磺酸钠或十二烷基磺酸钠。所述第 3) 步调节 CNTs-水悬浮液的 pH 值是通过加入 KOH 或氨水调节的。

实验证明: 本发明制备的含有 CNTs 的改性粉末天然橡胶, CNTs 在其中是均匀分散的, 该粉末橡胶的力学性能有显著提高。

附图说明

图 1 是不同状态下的碳纳米管形貌 (TEM), 图 1 (a) 未经过酸煮状态下的碳纳米管形貌, 图 1 (b) 经过酸煮的碳纳米管形貌;

图 2 是加入 CNTs 和未加入 CNTs 制备的粉末橡胶形貌比较 (SEM), 图 2 (a) 是未加入 CNTs 的粉末橡胶, 图 2 (b) 是加入 CNTs 的粉末橡胶。

具体实施方式

本发明提出通过配制 CNTs 天然胶乳悬浮液, 采用喷雾干燥法制备 CNTs 改性粉末橡胶, 以期改善 CNTs 在橡胶基体中的分散, 从而为提高 CNTs 改性橡胶复合材料的性能开辟新的途径。由于在喷雾干燥过程中浆料溶剂瞬间蒸发, 使得 CNTs 在天然胶乳中的良好分散状态得以保持, 粉末橡胶的性能得到提高。所制备的 CNTs 改性粉末橡胶加入硫化剂后不仅可以直接用于加工橡胶制品, 而且能够广泛应用于粘合剂及复合材料改性等领域。

实施例 1

1、首先制备含有 CNTs 的天然橡胶液体浆料:

将 CNTs 置于体积比为 $V_{\text{硫酸}}:V_{\text{硝酸}}=3:1$ 的混合酸液中, 1gCNTs 对应 10ml 酸液, 煮沸 30min, 洗涤, 烘干后得到酸煮 CNTs。经过酸煮处理的 CNTs 在透射电镜 (TEM) 下观察, 与未经过酸煮处理的 CNTs 相比较, 如图 1 所示, 可见经过酸煮处理可以有效改善 CNTs 的分散状态。取经过酸煮处理的 CNTs 30g, 碳黑 CB 30g (CB 的加入是为了复合补强并改善隔离效果, 其加入并不影响 CNTs 的加入, 也不会影响 CNTs 对粉末橡胶性能的改进作用, 在实际应用中也可不加 CB), 十二烷基苯磺酸钠 (SDAS) 3g, 加入到与 CNTs 质量比为 10:1 的去离子水中, 经过超声分散, 得到 CNTs-水悬浮液。向悬浮液中加入 KOH 使悬浮液 PH 值达到 10。取固含量为 60% 的天然胶乳 100g, 将此悬浮液加入到天然胶乳中, 加入适量去离子水使其总固含量为 10%, 并采用磁力搅拌器经 2 小时以上的充分搅拌, 使其混合均匀, 制得 CNTs 含量为 50phr (即 CNTs 与天然胶乳干胶质量比为 50%) 的天然橡胶液体浆料。

2、喷雾干燥法制备粉末橡胶

喷雾干燥仪参数为: 进给量 5%, 进口温度 100°C

采用瑞士 Buchi 公司的 290 型喷雾干燥仪进行实验, 出口温度为 80°C~90°C。用扫描电

镜 (SEM) 观察实施例 1 所得到的 CNTs 改性粉末橡胶形貌 (图 3b), 与未加 CNTs 的原始粉末橡胶 (图 2a) 相比, 可见 CNTs 改性的粉末橡胶分散良好, 粒度圆整, 粒径仅为 $5\mu\text{m}$ 左右。

实施例 2, 与实施例 1 的其它条件相同, 不同点为分散剂为十二烷基磺酸钠, pH 值调节采用氨水, 以及表一所示参数。

实施例 3, 4, 除表一所示参数外, 其余条件与实施例 1 相同。

实施例 1~4 的不同参数对比见表一:

表一

实施例	CNTs (g)	分散剂 (g)	pH	天然胶乳干胶 (g)	进口温度 $^{\circ}\text{C}$	进给量
1	30	3	9	60	100	5%
2	3	0.3	10.5	15	160	10%
3	15	0.75	12	60	120	15%
4	0.6	0.12	10	60	180	30%

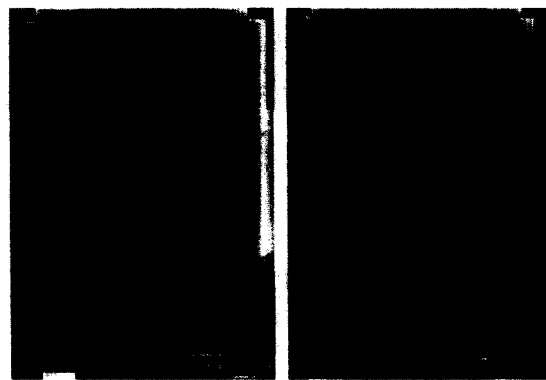
实施例 2~4 制备得到的粉末橡胶在扫描电镜 (SEM) 下观察均有良好的分散效果, 粒度圆整, 粒径仅为 $5\mu\text{m}$ 左右。

我们采用专用模具压制并升温硫化制得含有 CNTs 的硫化橡胶, 与传统的仅含有 CB 的粉末橡胶比较, 力学性能检测结果分别示于表二。

表二

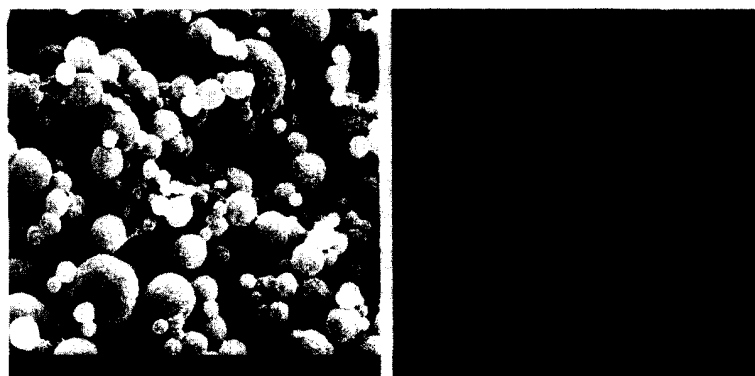
样品	50phr CB	5phr CNTs	10phr CNTs	20phr CNTs	25phr CNTs	30phr CNTs	50phr CNTs
拉伸强度, MPa	15.42	13	20.8	17.4	17.75	12.38	16.18
断裂伸长率, %	576	437	650	1210	594	587	640
撕裂强度, KN/m	53.9	63.04	60.9	57.3	86.5	67.5	50

由表二可知, 本发明所制备的天然橡胶复合材料力学性能有显著提高。



(a) (b)

图 1



(a) (b)

图 2