

# 一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料、制备方法和重塑回收方法

申请号：[201510732999.3](#)

申请日：2015-10-31

申请(专利权)人 [上海交通大学](#)  
地址 [200240 上海市闵行区东川路800号](#)  
发明(设计)人 [白静](#) [史子兴](#) [印杰](#)  
主分类号 [C08L15/00\(2006.01\)I](#)  
分类号 [C08L15/00\(2006.01\)I](#) [C08K7/24\(2006.01\)I](#) [C08J11/10\(2006.01\)I](#)  
公开(公告)号 [105254963A](#)  
公开(公告)日 [2016-01-20](#)  
专利代理机构 [上海新天专利代理有限公司](#) [31213](#)  
代理人 [张宁展](#)



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105254963 B  
(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201510732999.3  
(22)申请日 2015.10.31  
(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105254963 A  
(43)申请公布日 2016.01.20  
(73)专利权人 上海交通大学  
地址 200240 上海市闵行区东川路800号  
(72)发明人 白静 史子兴 印杰  
(74)专利代理机构 上海恒慧知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 31317  
代理人 张宁展  
(51)Int.Cl.  
C08L 15/00(2006.01)  
C08K 7/24(2006.01)  
C08J 11/10(2006.01)

(56)对比文件  
CN 104193852 A,2014.12.10,  
WO 2014/201603 A1,2014.12.24,  
CN 104072827 A,2014.10.01,  
US 2004/0184982 A1,2004.09.23,  
Nicolas Zydzia,et al.“Diels-Alder  
reacitions for carbon material synthesis  
and surface functionalization”.《Polymer  
chemistry》.2013,第4卷第4072-4086页.  
chia-ming,et al.“Electrical  
conductivity enhancement of polymer/  
multiwalled carbon nanotube (MWCNT)  
composites by thermally-induced  
defunctionalization of mwcnts”.《Applied  
materials & interfaces》.2011,第3卷第2204-  
2208页.

审查员 刘琼琼

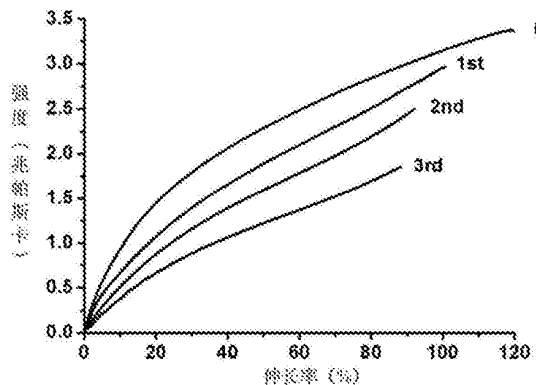
权利要求书3页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

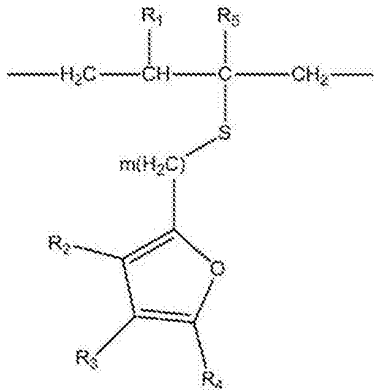
一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料、制备方法和重塑回收方法

(57)摘要

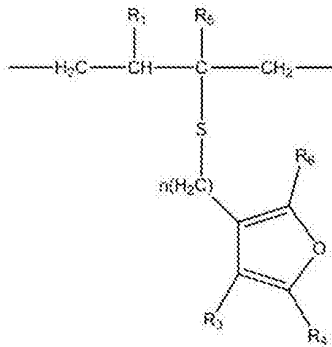
本发明公开了一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料、制备方法和重塑回收方法。本发明通过将改性橡胶与碳纳米管溶解在有机溶剂中,加热,搅拌均匀后,高温下成型,得到碳纳米管改性橡胶复合材料。按重量百分数计,碳纳米管改性橡胶复合材料中的改性橡胶占70-99%,碳纳米管占1-30%;其中:所述改性橡胶为呋喃接枝改性不饱和橡胶后的弹性体材料。本发明的改性不饱和橡胶具有力学性能优异,而且易于回收利用的特点。还也可根据需要单独回收碳纳米管,离心处理加热溶解后的复合物材料的溶液,即可分别得到改性橡胶和碳纳米管。



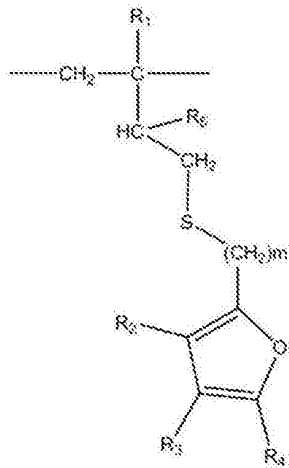
1. 一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料, 其特征在于, 复合材料由改性橡胶和碳纳米管复合而成, 按重量百分数计, 复合材料中的改性橡胶占70-99%; 碳纳米管占1-30%; 其中: 所述改性橡胶为呋喃接枝改性不饱和橡胶后的弹性体材料, 其至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元:



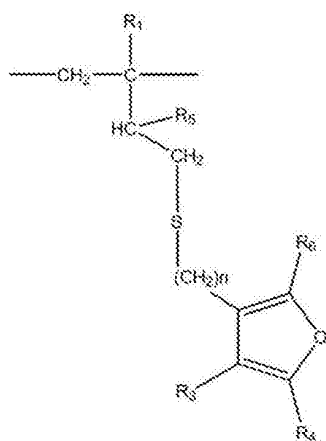
(式 I)



(式 II)



(式 III)



(式 IV)

其中,  $R_1$  为卤素、C1~C4烷基或氢原子;  $R_2$  为氢原子或C1~C4烷基;  $R_3$  为氢原子或C1~C4烷基;  $R_4$  为氢原子或C1~C4烷基;  $R_5$  为卤素、C1~C4烷基或氢原子;  $R_6$  为氢原子或C1~C4烷基;  $m=0\sim 4$ ,  $n=0\sim 4$ 。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管改性橡胶复合材料, 其特征在于:  $R_1$  为氯原子、氢原子或甲基;  $R_2$  为氢原子或甲基;  $R_3$  为甲基;  $R_4$  为甲基或氢原子;  $R_5$  为氯原子、氢原子或甲基;  $R_6$  为氢原子或甲基;  $m=1$ ;  $n=1$ 。

3. 根据权利要求1所述的碳纳米管改性橡胶复合材料, 其特征在于: 改性橡胶的接枝比例为改性不饱和橡胶中式I~式IV表达的重复单元的摩尔数总和与改性前不饱和橡胶中碳碳双键的摩尔数的比值, 接枝比例为5~50%。

4. 根据权利要求3所述的碳纳米管改性橡胶复合材料, 其特征在于: 接枝比例为10%~30%。

5. 根据权利要求1所述的碳纳米管改性橡胶复合材料, 其特征在于: 不饱和橡胶选自异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶或氯丁橡胶中任一种。

6. 根据权利要求1所述的碳纳米管改性橡胶复合材料, 其特征在于: 碳纳米管为单壁碳纳米管或者多壁碳纳米管。

7. 一种根据权利要求1所述的可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料的制备方法, 其特征在于, 其通过将改性橡胶和碳纳米管溶解分散在有机溶剂中, 加热, 搅拌均匀后, 高温成膜制备得到; 所述改性橡胶为咪喃接枝改性不饱和橡胶后的弹性体材料, 其至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元; 得到的复合材料中, 按重量百分数计, 改性橡胶占70~99%; 碳纳米管占1~30%。

8. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于, 所述的有机溶剂选自醇类、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砷、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、酮类或苯系物中的任一种。

9. 根据权利要求7所述的制备方法, 其特征在于, 加热温度为60~130℃。

10. 一种重塑权利要求1所述的可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料的方法, 其特征在于: 其将成型后的碳纳米管改性橡胶复合材料, 在130~180℃温度下解交联, 趁热再次高温成膜, 即可达到二次成型的目的。

11. 一种回收权利要求1所述的可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料的方法, 其特征在于, 将成型后的材料, 在130~180℃温度下解交联后, 趁热将热溶液离心处理, 滤液部分

浓缩得到改性橡胶,滤渣部分即为碳纳米管。

## 一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料、制备方法和 重塑回收方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,具体地说,本发明涉及一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 橡胶具有广泛的实际应用领域,但由于其改性后很难再被利用,所产生的废弃物对环境造成污染,而且每年都有巨大数量的橡胶类产品被消耗。

[0003] 根据国标GB/T 1924-2003,橡胶可以分为饱和橡胶和不饱和橡胶。不饱和橡胶是指橡胶主链中每隔一定间隔含有相当数量双键的橡胶,例如异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶。不饱和橡胶的使用量大,适用范围广,而且由于自己的缺点需要添加无机填料或者跟其他橡胶混用。这样的产品更需要回收,同时很难被回收利用。因此本领域需要一种易于被回收利用的新的改性橡胶。在此基础上,改性后的橡胶可以跟碳纳米材料复合使用,以达到改善机械性能的目的。以往添加了无机填料的橡胶体系更难达到重复回收利用的目的。

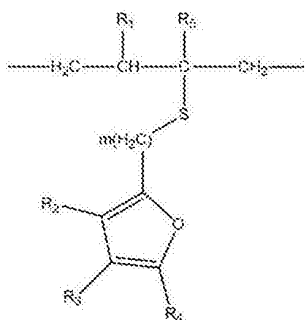
### 发明内容

[0004] 为了克服上述的问题,本发明的目的在于提供一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料、制备方法和重塑回收方法。本发明制备方法简单,得到的可逆交联的碳纳米管复合材料,具有力学性能优异,而且可以回收利用的特点。

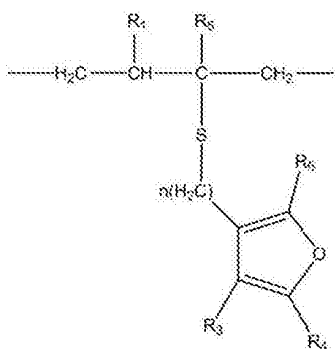
[0005] 本发明技术方案具体如下。

[0006] 本发明提供一种可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料,其由橡胶和碳纳米管复合而成;复合材料中,按重量百分数计,70-99%;碳纳米管占1-30%;其中所述改性橡胶为呋喃接枝改性不饱和橡胶后的弹性体材料,其至少具有式(I)~式(IV)中的一种表示的重复单元:

[0007]

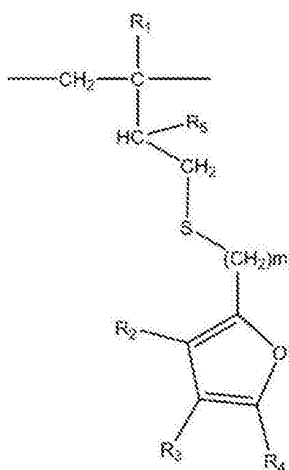


(式 I)

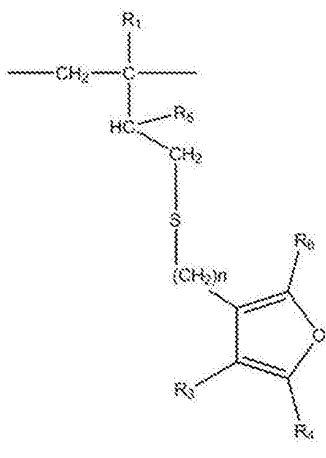


(式 II)

[0008]



(式 III)



(式 IV)

[0009] 其中,  $R_1$  为卤素、 $C_1 \sim C_4$  烷基或氢原子;  $R_2$  为氢原子或  $C_1 \sim C_4$  烷基;  $R_3$  为氢原子或  $C_1 \sim C_4$  烷基;  $R_4$  为氢原子或  $C_1 \sim C_4$  烷基;  $R_5$  为卤素、 $C_1 \sim C_4$  烷基或氢原子;  $R_6$  为氢原子或  $C_1 \sim C_4$  烷基;  $m=0 \sim 4$ ,  $n=0 \sim 4$ 。  $m$ 、 $n$  为 0 时, 表述不包括结构中的  $CH_2$  基团,  $S$  原子直接和呋喃环连接。优选的,  $R_1$  为氯原子、氢原子或甲基;  $R_2$  为氢原子或甲基;  $R_3$  为甲基;  $R_4$  为甲基或氢原子;  $R_5$  为氯原子、氢原子或甲基;  $R_6$  为氢原子或甲基;  $m=1$ ;  $n=1$ 。

[0010] 本发明中, 改性橡胶的接枝比例为改性不饱和橡胶中式 (I) ~ 式 (IV) 表达的重复单元的摩尔数总和与改性前不饱和橡胶中碳碳双键的摩尔数的比值; 其接枝比例为 5~50%; 优选的, 接枝比例为 10%~30%。改性前不饱和橡胶中碳碳双键的摩尔数, 可以根据

厂家提供的原料中各种结构式含量计算得到。

[0011] 本发明中,所述的不饱和橡胶是指橡胶主链中每隔一定间隔含有相当数量双键的橡胶。优选的,不饱和橡胶为异戊二烯橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、丁腈橡胶或氯丁橡胶任一种。本发明对不饱和橡胶的具体型号没有特别的要求。咪喃接枝改性不饱和橡胶的制备方法如下:将含有咪喃结构的巯基化合物和不饱和橡胶溶解在有机溶剂中,加入光引发剂,搅拌均匀后,在紫外光照的条件下完成接枝反应。

[0012] 本发明中,碳纳米管为单壁碳纳米管或者不同管径和长度的多壁碳纳米管。

[0013] 本发明还提供一种上述可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料的制备方法,其通过将改性橡胶和碳纳米管溶解分散在有机溶剂中,加热、搅拌均匀后,高温成膜制备得到;其中改性橡胶的接枝比率和碳纳米管的添加量可根据需要设定,进而根据需要设计调控该复合材料的机械性。优选的,得到的复合材料中,按重量百分数计,改性橡胶占70-99%;碳纳米管占1-30%。

[0014] 本发明中,所述有机溶剂选自醇类、氯仿、二氯甲烷、1,4-二氧六环、二甲基亚砜、N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、酮类或苯系物中的任一种。

[0015] 本发明中,加热的温度为60~130℃。

[0016] 以咪喃改性后的顺丁橡胶为例本发明的反应方程式如图1所示。

[0017] 本发明中的可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料可重塑、回收利用。本发明中将改性不饱和橡胶和碳纳米管分散在溶剂中,在加热的条件下,该体系进行狄尔斯-阿尔德反应,使分子化学交联,得到可逆交联的改性不饱和橡胶与碳纳米管复合材料。又由于该交联是热可逆的,这样的体系则可在加热条件下达到回收和重塑的效果。

[0018] 本发明还提供一种重塑可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料的方法,其将成型后的碳纳米管改性橡胶复合材料,在130-180℃温度下解交联,趁热再次高温成膜,即可达到二次成型的目的。

[0019] 本发明还提供一种回收可回收利用的碳纳米管改性橡胶复合材料的方法,其将成型后的材料,在130-180℃温度下解交联后,趁热将热溶液离心处理,滤液部分浓缩得到改性橡胶,滤渣部分即为碳纳米管。

[0020] 上述重塑回收碳纳米管改性橡胶复合材料时,溶剂为二甲苯,二氯苯,三氯苯等。

[0021] 本发明的有益效果在于:利用其制备的可逆交联的碳纳米管复合材料,具有力学性能优异,而且可以重塑回收利用的特点。

## 附图说明

[0022] 图1是以咪喃改性后的顺丁橡胶和碳纳米管反应的方程式。

[0023] 图2实施例1中不同咪喃接枝比例为30%的顺丁橡胶与不同碳纳米管添加量的复合材料的应力-应变曲线图,碳纳米管添加含量分别为5%,10%,15%,和20%。

[0024] 图3实施例2中不同咪喃接枝比例为20%的顺丁橡胶与不同碳纳米管添加量的复合材料的应力-应变曲线图,碳纳米管添加含量分别为5%,10%,15%,和20%。

[0025] 图4实施例1中三次重复成型的咪喃接枝率为30%,碳纳米管添加量为20%的复合材料应力-应变曲线图。



### 具体实施方式

[0026] 下面根据具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。本发明的保护范围不限于以下实施例,列举这些实例仅出于示例性目的而不以任何方式限制本发明。

[0027] 实施例1

[0028] 将呋喃接枝改性后的弹性体材料(此处用呋喃接枝量为30%的顺丁橡胶)和碳纳米管(含量分别为5%,10%,15%和20%)溶解分散在溶剂中,加热分散均匀后,在100℃成膜。

[0029] 图2实施例1中不同呋喃接枝比例为30%的顺丁橡胶与不同碳纳米管添加量的复合材料的应力-应变曲线图,碳纳米管添加含量分别为5%,10%,15%,和20%。

[0030] 图4实施例1中三次重复成型的呋喃接枝率为30%,碳纳米管添加量为20%的复合材料应力-应变曲线图。

[0031] 表1为实施例中呋喃接枝比例为30%的顺丁橡胶,碳管接枝量为5%,10%,15%,和20%的可逆交联的改性顺丁橡胶的断裂伸长率和断裂强度。

[0032] 表1

[0033]

接枝比例	5%	10%	15%	20%
断裂强度(MPa)	1.48	1.92	3.03	3.37
断裂伸长率(%)	318.5	306.3	263.8	119.6

[0034] 实施例2

[0035] 将呋喃接枝改性后的弹性体材料(此处用呋喃接枝量为20%的顺丁橡胶)和碳纳米管(含量分别为5%,10%,15%和20%)溶解分散在溶剂中,加热分散均匀后,在100℃成膜。

[0037] 表2为实施例中呋喃接枝比例为20%的顺丁橡胶,碳管接枝量为5%,10%,15%,和20%的可逆交联的改性顺丁橡胶的断裂伸长率和断裂强度。

[0038] 表2

[0039]

接枝比例	5%	10%	15%	20%
断裂强度(MPa)	1.03	1.90	2.35	3.06
断裂伸长率(%)	428.7	336.5	316.2	182.9

[0040] 实施例3

[0041] 将已经成型后的复合材料浸泡在二甲苯中,加热至150℃,此时材料溶解,将该溶液倒在玻璃板上,成膜,即完成了再次成型重复利用。以实施例1的呋喃接枝率为30%,碳纳米管添加量为20%的复合材料为例,共进行三次重复成型,应力应变曲线见图4。材料每次经重新成型后,断裂强度,断裂伸长率已经模量都有所下降,分析认为是由于每次高温解交联时,有少量残留的碳管与聚合物之间的交联没有完全解开,导致重新成型的材料的交联度下降,故几个参数都有所下降。但其仍然具有较好的力学性能。

[0042] 本领域技术人员应当注意的是,本发明所描述的实施方式仅仅是示范性的,可在本发明的范围内作出各种其他替换、改变和改进。因而,本发明不限于上述实施方式,而仅

由权利要求限定。

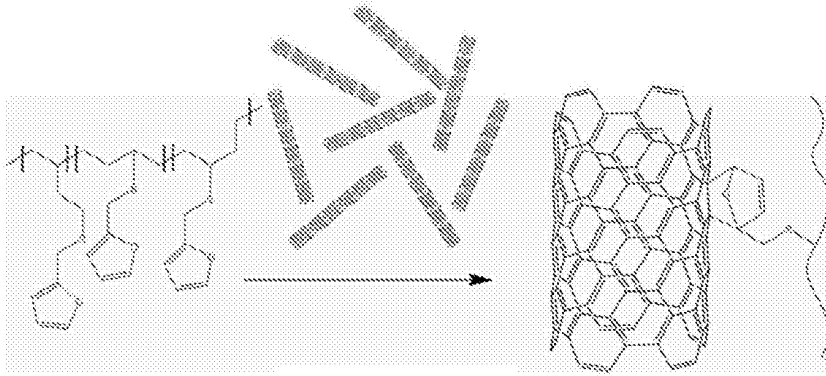


图1

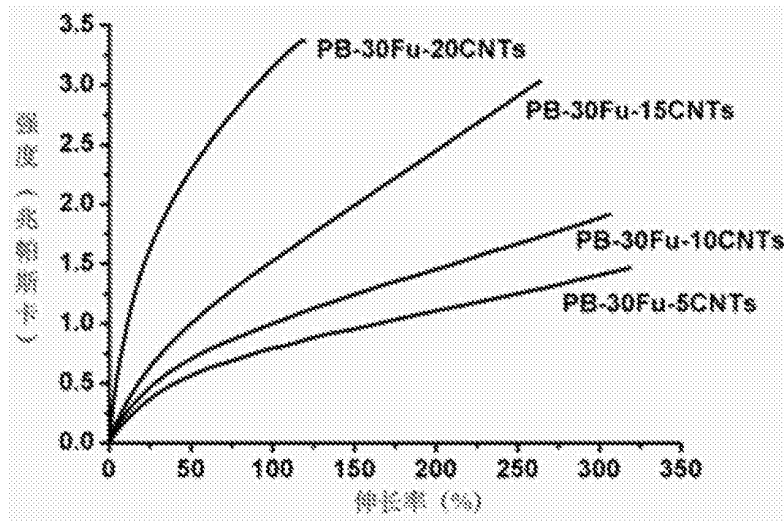


图2

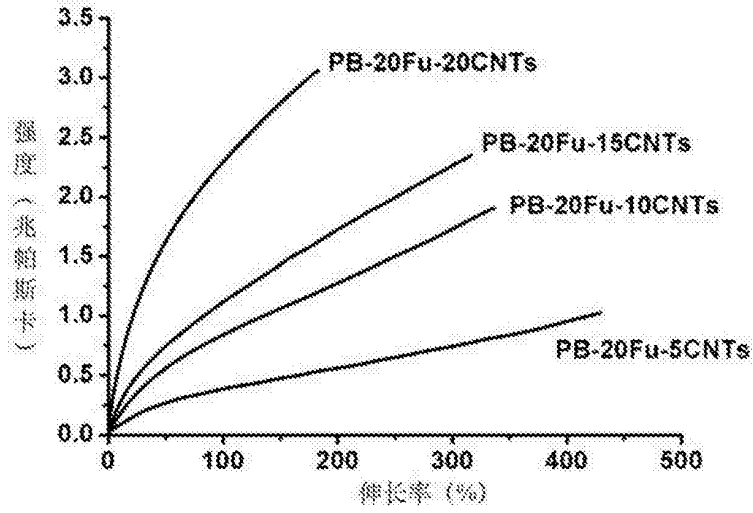


图3

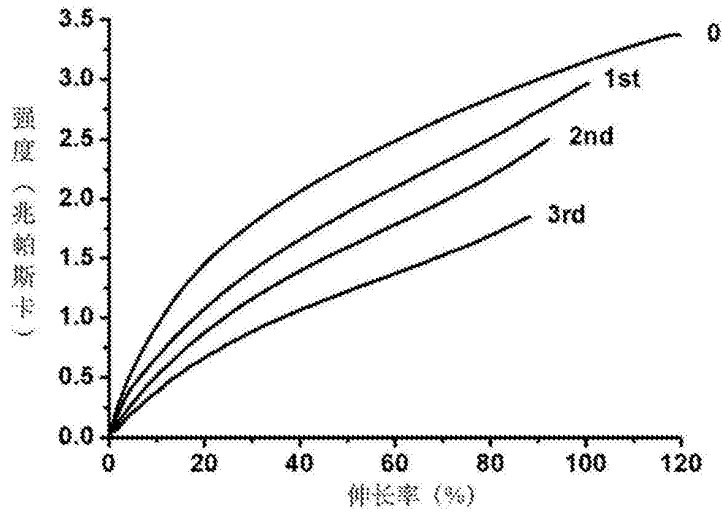


图4