

碳纳米管增强天然橡胶基磁流变弹性体的制备及性能研究

邹岸新¹ 徐禄文¹ 綦 松² 余 森^{2*}

(1.国网重庆市电力公司电力科学研究院,重庆 401123;2.重庆大学光电工程学院,重庆 400044)

摘 要 磁流变弹性体(MRE)是一种具有优异磁控特性的粘弹性材料,在智能减振、传感器、电磁吸波等领域具有重要的应用价值。为了提高天然橡胶基 MRE 的力学强度和磁致特性,通过掺杂碳纳米管对其进行补强。并对制备的 MRE 样品进行了静、动态力学特性测试,研究了不同含量碳纳米管对天然橡胶基 MRE 的力学强度、磁控特性和阻尼特性的影响。测试结果显示,少量的碳纳米管能够提升 MRE 的磁致特性,同时提高其拉伸强度。该研究制备的高性能 MRE 不仅能很好地应用于智能减振器件中,还可以为高性能 MRE 的研制方法提供借鉴。

关键词 磁流变弹性体,天然橡胶,碳纳米管,磁流变效应

Preparation and property of MRE based on carbon nanotubes reinforced natural rubber

Zou Anxin¹ Xu Luwen¹ Qi Song² Yu Miao²

(1.Electric Power Research Institute,Chongqing Electric Power Corporation,State Grid,Chongqing 401123;2.College of Optoelectronic Engineering,Chongqing University,Chongqing 400044)

Abstract Magnetorheological elastomer (MRE) was a kind of viscoelastic material with excellent magnetic properties, which has great application prospect in the fields of intelligent vibration reduction, sensor and electromagnetic wave absorbing, etc. In order to improve the mechanical strength and magnetic-control properties of the MRE based on natural rubber, the MRE was reinforced by doping carbon nanotubes. The static and dynamic mechanical properties of the prepared MRE samples were tested, and the effects of carbon nanotube content on the mechanical strength, magnetic-control properties and damping properties were studied. The test results shown that the carbon nanotubes with appropriate content can enhance the magnetic-control properties and tensile strength of MRE. The high performance MRE prepared not only can be applied to intelligent shock absorber, but also can provide reference for the development method of high performance MRE.

Key words magnetorheological elastomer, natural rubber, carbon nanotube, magnetorheological effect

随着我国城市化进程的加快,电力负荷不断攀升,旺盛的电力需求极大地推动了电力系统的发展。其中变压器在运行过程中可能会产生一定强度的振动及噪声,不仅会影响变压器的性能及寿命,同时也会带来噪声污染。变压器的噪声主要源于变压器铁芯磁致伸缩、线圈绕组的松动及冷却系统的机械振动。因此,对变压器的振动进行抑制,不仅能减缓其

结构损伤,而且有助于降低变压器的噪音大小。目前变压器减振方法有阻振、隔振和吸声降噪等多种方法。为了获得更高效的减振效果,研究者提出利用智能材料研发的减振器件来解决变压器的振动噪声问题。

磁流变弹性体(MRE)是将微米级磁性颗粒分散于高弹体中复合而成的一种智能材料^[1-4]。

基金项目: 重庆市人工智能技术创新重大主题专项项目(cstc2017rgzn-zdyfX0011);国网重庆市电力公司电力科学研究院项目资助(SGCQDK00PJS1700102)

作者简介: 邹岸新(1985-),男,硕士,工程师,主要从事变压器噪声与振动控制技术研究。

联系人: 余森(1973-),男,教授,主要从事智能材料与系统研究。

基于磁性颗粒在磁场下的磁致相互作用,MRE 的力学、电学、热学和光学等特性可以产生迅速且可逆的磁控变化^[1]。其优异的磁控力学特性吸引了振动控制领域众多研究者的关注,以吸振器和隔振器为代表的变刚度变阻尼减振器件层出不穷,在建筑、桥梁、汽车、微加工平台等应用中取得了很好的研究成果^[5-12]。从传统复合材料的来看,MRE 属于颗粒增强聚合物复合材料。在过去的十几年里,众多研究者通过基体改性^[13-14]、颗粒筛选^[15-18]、界面修饰^[19-20]和添加增强颗粒^[21-22]等手段对高性能 MRE 的研制方法进行了探索。变压器具有体积大、质量重、工作时间长等特点,因此对隔振器的承载力和耐候性提出了较高的要求。其中天然橡胶具有优异的力学特性和成熟的加工工艺等综合性能,是制备 MRE 的理想基体材料,众多研究者对天然橡胶基 MRE 进行了研究^[23-24]。另外,碳纳米管具有独特的一维结构、高杨氏模量、优良的回弹性和韧性、低密度和小尺度等优点,作为补强颗粒能够很好地提高磁流变材料的性能^[25-27]。

基于上述分析,本研究以变压器隔振为应用背景,旨在通过掺杂碳纳米管对天然橡胶及 MRE 的性能进行补强。基于碳纳米管独特的结构和力学特性,能够很好地提升 MRE 的力学性能。在本研究中对碳纳米管增强天然橡胶基 MRE 的微观结构、力学强度、磁致特性和阻尼特性进行了系统的测试和分析。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

软磁颗粒为羰基铁粉(牌号为 CN,粒径范围 1~8 μm),德国 BASF 公司;天然橡胶(NR),云南天然橡胶产业股份有限公司;碳纳米管(>95wt%,内径 3~5nm,外径 8~15nm,长度 3~12 μm),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;添加剂氧化锌、二丁酯、炭黑、硬脂酸、硫磺、促进剂、防老剂等,均为市售。

流变仪(MCR301 型),奥地利安东帕有限公司;万能材料试验机(CTM2100 型),上海协强仪器科技有限公司;扫描电子显微镜(MIRA3 TESCAN 型),泰思肯有限公司。

1.2 MRE 样品制备

本研究采用机械混炼法制备天然橡胶基 MRE 样品。首先将开炼机辊距调至最小,将天然橡胶薄

通塑炼多次;然后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、碳纳米管、炭黑、促进剂、二丁酯及硫磺,混炼均匀;其中混炼时间严格控制在 10min 以内,混炼温度低于 50℃,以防止橡胶过炼;待混炼完毕后,取适量的混合胶料置于铝制模具中,再置于预结构装置中预结构 30min,温度设定为 90℃;预结构完毕后置于平板硫化机中进一步硫化成型,硫化时间为 20min,温度为 120℃;成型后,开模取出样品置于室温中深度硫化 24h,即得到 MRE 样品。制备过程中羰基铁粉的含量固定在 70%(wt,质量分数,下同),为了研究碳纳米管对 MRE 的增强作用,本研究制备了 4 种不同碳纳米管含量的 MRE 样品,其碳纳米管含量分别为 0%、1%、2%、3%。

1.3 测试与表征

对所制备的 MRE 颗粒形貌和微观结构由电子扫描显微镜观测所得。利用安东帕流变仪对 MRE 的动态力学特性进行测试。静态力学特性则由万能电子材料试验机测得。

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

图 1 为含有 2%碳纳米管的 MRE 微观结构图。从图 1(a)中可以看到,在预结构之后,羰基铁粉在天然橡胶基体中形成了与磁场方向平行的颗粒链状结构。相比各向同性的 MRE,各向异性 MRE 内部颗粒链状结构的形成有利于提高 MRE 的磁致特性。图 1(b)显示碳纳米管均匀分散在颗粒之间,且与基体结合较好,可以很好地起到增强作用。从图 1(b)的插图可以看到,碳纳米管具有较大的长径比,且处于弯曲状态。

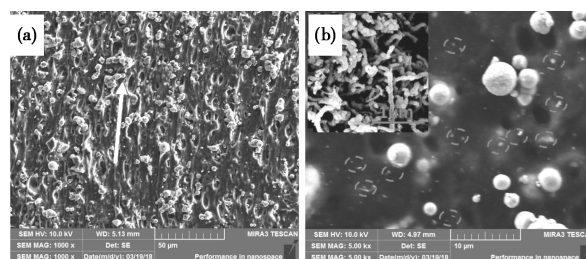


图 1 含有 2%碳纳米管的 MRE 微观结构图

[(a)×1000,箭头所示为预结构磁场方向;(b)×5000,

标识为基体中碳纳米管,左上角插图也为碳纳米管微观结构图]

2.2 静态力学特性测试

本研究采用万能电子材料试验机对 MRE 样品的拉伸特性进行测试,其中拉伸速度为 5mm/min。

拉伸样品裁切成哑铃状,其厚度为 2mm,宽度为 4mm,测试长度为 40mm。每种样品平行测试 5 组,并取其平均值。拉伸强度和断裂伸长率是能够较好地反应材料拉伸特性的表征参数。图 2 为测得的 MRE 样品的静态拉伸特性。由图 2(a)可见,MRE 的拉伸强度随着碳纳米管含量的增大而增大。其主要原因是碳纳米管具有非常高的力学强度,掺杂到基体中能够很好地对 MRE 材料进行补强。碳纳米管独特的结构特性及长径比可以使得拉伸应力在基体中更好的传递,因此提高了 MRE 的拉伸强度。相比未添加碳纳米管的 MRE,含有 3% 碳纳米管的 MRE 的拉伸强度提高了约 80.3%。由图 2(b)可见,MRE 的断裂伸长率随碳纳米管含量的增大先增加后减小,其主要原因可能是较少的碳纳米管具有更好的分散性,通过与天然橡胶分子链的纠缠可以提高其断裂伸长率;而进一步提高碳纳米管的含量会引起较为严重的团聚现象,应力在界面缺陷处的集中导致了 MRE 在更小的应变下就发生了撕裂。

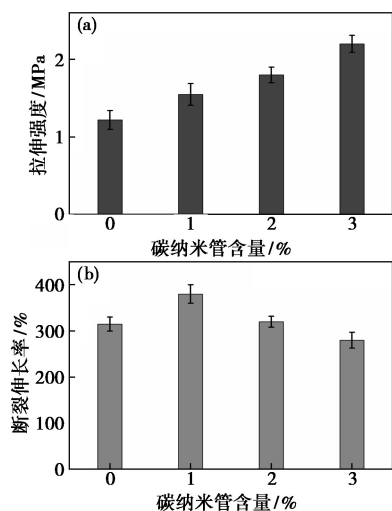


图 2 MRE 样品的静态拉伸特性

[(a)拉伸强度;(b)拉伸断裂伸长率]

2.3 动态力学特性测试

本研究利用 MCR301 型平行板剪切流变仪对 MRE 的动态力学特性进行测试,该流变仪有旋转剪切和振荡剪切两种测试模式。对于 MRE 固态弹性体而言,选用振荡测试能够获得 MRE 的储能模量、损耗模量和损耗因子等动态力学特性参数。测试的频率对粘弹性材料性能有很大影响,为了更好地研究磁场对 MRE 动态力学特性的影响,在研究中的振荡剪切频率均采用 10Hz。此外,测试温度为 25℃,正压力设定为 5N,剪切应变设置为 0.1%。

MRE 样品的磁致特性测试结果见图 3。其中储能模量与磁场的关系如图 3(a)所示,由图可见,与 MRE 的拉伸强度类似,MRE 的初始模量随着碳纳米管含量的增大而增大。一般而言,颗粒填充聚合物复合材料的剪切模量可以通过 Einstein-Guth-Gold 等式计算得到^[28],见公式(1)。

$$G_{\text{ran}} = G_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (1)$$

式中, G_{ran} 为 MRE 的剪切模量,Pa; G_0 为基体的剪切模量,Pa; ϕ 为颗粒的体积分数,%。

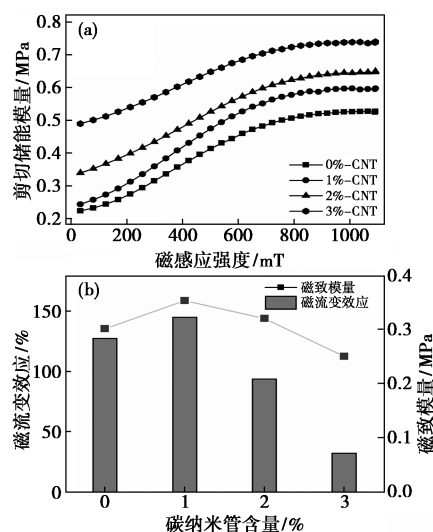


图 3 MRE 样品的磁致特性

[(a)剪切储能模量与磁感应强度的关系曲线;

(b)各样品的磁流变效应及磁致模量]

由于羰基铁粉颗粒含量固定,碳纳米管的模量远高于天然橡胶,因此其初始模量会随着碳纳米管含量的增大而增大。该结果也与静态力学特性的测试结果一致,佐证了碳纳米管对 MRE 的补强作用。另外,由图 3(a)可知,各样品的储能模量随着磁场的增大而增大,表现出明显的磁流变效应,并在磁场达到一定强度后出现一定的饱和现象。

磁流变效应和磁致模量与碳纳米管含量的关系如图 3(b)所示,由图可见,随着碳纳米管含量的增大,MRE 的磁流变效应和磁致模量都呈现先增大后减小的趋势。其中含有 1% 碳纳米管的 MRE 样品的磁流变效应高达 145%,表现出最优的磁致特性。MRE 的磁致模量来源于颗粒的磁相互作用力,与 MRE 内部颗粒链状结构的强度有关。通过掺杂少量的碳纳米管,可以提高颗粒链对基体的束缚作用,从而在磁场作用下表现出更大的磁致模量。而随着碳纳米管含量的增大,单位体积内的羰基铁粉会相应减少,从而导致磁相互作用力的减弱,因为磁致模

量会随之下降。根据磁流变效应的计算公式 $MR_{\text{effect}} = \Delta G' / G_0$ 可知,磁流变效应不仅取决于磁致模量 $\Delta G'$,同时也与初始模量 G_0 有关。初始模量的大幅提升使得 MRE 的磁流变效应在碳纳米管含量进一步提升时急剧下降。因此,选择合适的碳纳米管含量对于提升 MRE 的磁致特性至关重要。

损耗因子是损耗模量与储能模量的比值,可以表征材料的耗能能力,图 4 为 MRE 样品的阻尼特性。从图 4(a)中可以观察到,各样品的损耗因子基本随着磁场的增大而下降,其主要原因是 MRE 的储能模量在磁场下急剧增大。另外,从图 4(b)中可以看到,随着碳纳米管含量的增大,其最大损耗因子先增大后减小。MRE 的阻尼可以公式(2)表达^[29]。

$$D_{\text{MRE}} = D_{\text{C}} + D_{\text{I}} + D_{\text{M}} \quad (2)$$

式中, D_{C} 、 D_{I} 和 D_{M} 分别表示 MRE 的本征阻尼、界面阻尼和磁致阻尼。

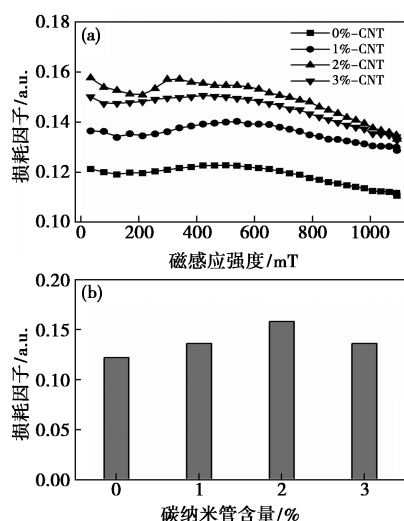


图 4 MRE 样品的阻尼特性

[(a) 损耗因子与磁感应强度的关系曲线;

(b) 损耗因子与碳纳米管含量关系]

由于羰基铁粉为软磁性颗粒,其磁致阻尼较小,所占整体比重不高,可以忽略不计。其中 D_{C} 包含基体和颗粒的本征阻尼,其中羰基铁粉和碳纳米管的本征阻尼较小,远远不及聚合物基体的本征阻尼。因此 MRE 的本征阻尼主要由基体决定,在保证基体含量和羰基铁粉含量不变的情况下,可以粗略假定各 MRE 的本征阻尼基本不变。 D_{I} 主要来源于颗粒与基体之间产生滑移时因摩擦而损耗的能量。当对 MRE 施加剪切应变时,剪切应力会通过基体向羰基铁粉和碳纳米管传递,基体与颗粒之间会产生摩擦。碳纳米管颗粒具有较大的比表面积,随着

含量的增大,会引起更多的能量损耗。同时,团聚现象导致的缺陷也会使得界面损耗增多。因此,从图 4(b)中可以看到,损耗因子随着碳纳米管含量的增大而增大,表征掺杂碳纳米管提高了 MRE 的 D_{I} 。当碳纳米管含量进一步提升时,过多的碳纳米管会导致单位体积内的羰基铁粉减少,削弱了磁场下颗粒与基体的相互作用力,从而导致了损耗因子微弱的下降。从整体上看,所有 MRE 样品的损耗因子依然较低,该低阻尼 MRE 样品可以比较好地满足可调谐吸振器件的设计要求。

3 结论

本研究采用碳纳米管对天然橡胶基 MRE 进行了补强,测试结果显示,通过掺杂适量的碳纳米管可以提高 MRE 的力学强度和磁致模量。相比未添加碳纳米管的 MRE,含有 3% 碳纳米管的 MRE 的拉伸强度提高了约 80.3%。在磁致特性方面,含有 1% 碳纳米管的 MRE 样品性能最优,具有 145% 的磁流变效应。研究分析发现,过高含量的碳纳米管会导致较多的团聚缺陷,从而影响碳纳米管对 MRE 的补强效果。因此采用表面改性等技术进一步提高碳纳米管在 MRE 基体中的分散性在未来研究工作中尤为重要。此外,该天然橡胶基 MRE 还表现出优异的低阻尼特性,适合开发可调谐吸振器件,有望在大型变压器减振降噪中推广应用。

参考文献

- [1] Ubaidillah, Sutrisno J, Purwanto A, et al. Recent progress on magnetorheological solids: materials, fabrication, testing, and applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(5):563-597.
- [2] Gong X L, Zhang X Z, Zhang P Q. Fabrication and characterization of isotropic magnetorheological elastomers[J]. *Polymer Testing*, 2005, 24(5):669-676.
- [3] Li W H, Nakano M. Fabrication and characterization of PDMS based magnetorheological elastomers[J]. *Smart Materials and Structures*, 2013, 22(5):055035.
- [4] Yu M, Ju B X, Fu J, et al. Influence of composition of carbonyl iron particles on dynamic mechanical properties of magnetorheological elastomers[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(13):2147-2152.
- [5] Yu M, Zhao L J, Fu J, et al. Thermal effects on the laminated magnetorheological elastomer isolator[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(11):115039.
- [6] Xing Z W, Yu M, Sun S S, et al. A hybrid magnetorheological

- elastomer-fluid (MRE-F) isolation mount; development and experimental validation[J]. Smart Materials and Structures, 2015, 25(1): 015026.
- [7] Fu J, Li P D, Wang Y, et al. Model-free fuzzy control of a magnetorheological elastomer vibration isolation system; analysis and experimental evaluation[J]. Smart Materials and Structures, 2016, 25(3): 035030.
- [8] Sun S S, Deng H X, Yang J, et al. Performance evaluation and comparison of magnetorheological elastomer absorbers working in shear and squeeze modes[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2015, 26(14): 1757-1763.
- [9] Sun S S, Yang J, Li W H, et al. Development of an MRE adaptive tuned vibration absorber with self-sensing capability[J]. Smart Materials and Structures, 2015, 24(9): 095012.
- [10] Sun S S, Chen Y, Yang J, et al. The development of an adaptive tuned magnetorheological elastomer absorber working in squeeze mode[J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(7): 075009.
- [11] Liao G J, Gong X L, Kang C J, et al. The design of an active-adaptive tuned vibration absorber based on magnetorheological elastomer and its vibration attenuation performance[J]. Smart Materials & Structures, 2011, 20(7): 075015.
- [12] Xu Z B, Gong X L, Liao G J, et al. An active-damping-compensated magnetorheological elastomer adaptive tuned vibration absorber[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2010, 21(10): 1039-1047.
- [13] Ju B X, Yu M, Fu J, et al. A novel porous magnetorheological elastomer; preparation and evaluation[J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21(3): 035001.
- [14] Ge L, Gong X L, Fan Y C, et al. Preparation and mechanical properties of the magnetorheological elastomer based on natural rubber/rosin glycerin hybrid matrix[J]. Smart Materials and Structures, 2013, 22(11): 115029.
- [15] Yu M, Yang P A, Fu J, et al. A theoretical model for the field-dependent conductivity of magneto-rheological gels and experimental verification[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2016, 245: 127-134.
- [16] Kramarenko E Y, Chertovich A V, Stepanov G V, et al. Magnetic and viscoelastic response of elastomers with hard magnetic filler[J]. Smart Materials and Structures, 2015, 24(3): 035002.
- [17] Stepanov G V, Chertovich A V, Kramarenko E Y. Magnetorheological and deformation properties of magnetically controlled elastomers with hard magnetic filler[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(21): 3448-3451.
- [18] Koo J H, Dawson A, Jung H J. Characterization of actuation properties of magnetorheological elastomers with embedded hard magnetic particles[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2012, 23(9): 1049-1054.
- [19] Yu M, Zhu M, Fu J, et al. A dimorphic magnetorheological elastomer incorporated with Fe nano-flakes modified carbonyl iron particles; preparation and characterization[J]. Smart Materials and Structures, 2015, 24(11): 115021.
- [20] Yu M, Qi S, Fu J, et al. Understanding the reinforcing behaviors of polyaniline-modified carbonyl iron particles in magnetorheological elastomer based on polyurethane/epoxy resin IPNs matrix[J]. Composites Science and Technology, 2017, 139: 36-46.
- [21] Yang J, Gong X L, Zong L H, et al. Silicon carbide - strengthened magnetorheological elastomer; preparation and mechanical property[J]. Polymer Engineering and Science, 2013, 53(12): 2615-2623.
- [22] Nayak B, Dwivedy S K, Murthy K SRK. Fabrication and characterization of magnetorheological elastomer with carbon black[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2015, 26(7): 830-839.
- [23] Lokander M, Reitberger T, Stenberg B. Oxidation of natural rubber-based magnetorheological elastomers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(3): 467-471.
- [24] 陈琳, 龚兴龙, 孔庆合. 天然橡胶基磁流变弹性体的研制与表征[J]. 实验力学, 2007, 22(3-4): 372-378.
- [25] Li R, Sun L Z. Dynamic mechanical behavior of magnetorheological nanocomposites filled with carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(13): 131912.
- [26] Pu H T, Jiang F J. Towards high sedimentation stability; magnetorheological fluids based on CNT/Fe₃O₄ nanocomposites[J]. Nanotechnology, 2005, 16(9): 1486.
- [27] Yang P A, Yu M, Fu J. Ni-coated multi-walled carbon nanotubes enhanced the magnetorheological performance of magnetorheological gel[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(3): 61.
- [28] Davis L C. Model of magnetorheological elastomers[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(6): 3348-3351.
- [29] Yang J, Gong X L, Deng H X, et al. Investigation on the mechanism of damping behavior of magnetorheological elastomers[J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21(12): 125015.

收稿日期: 2018-05-18