

碳纳米管/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究

秘 彤^{1,4}, 卢咏来^{1,2,3,4*}, 路树萍⁵, 于海涛⁴, 张立群^{1,2,3,4}

(1. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 3. 北京化工大学 教育部碳纤维和功能高分子材料重点实验室, 北京 100029; 4. 北京化工大学 材料科学与工程学院先进弹性体材料研究中心, 北京 100029; 5. 锡林郭勒职业学院, 内蒙古 锡林浩特 026000)

摘要:研究碳纳米管/炭黑/天然橡胶复合材料的性能。结果表明:碳纳米管的加入能明显提高复合材料的定伸应力,具有一维取向排列且长径比较大的碳纳米管 Flotube 7000 对物理性能的提高作用明显;碳纳米管与炭黑并用对提高复合材料的导热性能具有一定的负协同效应。

关键词:碳纳米管;炭黑;天然橡胶;物理性能;热导率;负协同效应

中图分类号:TQ332;TQ330.38+3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)04-0197-05

橡胶是一种室温下具有高弹性的聚合物材料,但其诸多性能不经过补强无法达到使用要求^[1],因此通常需要在橡胶中添加补强剂(炭黑、二氧化硅等)以提高其性能^[2-3]。近年来纳米填料补强橡胶由于其具有独特的填料网络结构以及优异的性能而被广泛关注。

碳纳米管是由一层或者多层石墨片按照一定螺旋角卷曲而成的直径为纳米级的无缝管状物质,具有独特的力学、电学、热学等性能^[4],成为橡胶理想的补强填料。碳纳米管复合材料的制备与应用以及如何实现碳纳米管的规模化应用成为研究重点^[5-7],但关于碳纳米管/炭黑并用补强 NR 胶料动态及导热性能的研究鲜有报道。本工作对碳纳米管/炭黑/天然橡胶(NR)复合材料的性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

碳纳米管,牌号 Flotube 7000 和 9011,基本参数见表 1,北京天奈科技有限公司产品;NR,云

南天然橡胶产业股份有限公司产品;炭黑 N660,天津海豚炭黑有限公司产品。

表 1 碳纳米管基本参数

项 目	碳纳米管	
	Flotube 7000	Flotube 9011
类别	阵列碳纳米管	Flotube 9000 表面经酸化,羟基和羧基质量分数为 0.08~0.10
长度/ μm	>50	10~20
平均管径/nm	约 8	约 12
纯度/%	>95	>98

1.2 试验配方

NR 100,炭黑 N660 22.5,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 RD 1.5,防老剂 4020 1.5,硫黄 0.7,不溶性硫黄 IS7020 0.88,促进剂 CZ 1.2,碳纳米管(变品种) 10。

1.3 试样制备

采用机械混炼法制备碳纳米管/炭黑/NR 复合材料。开炼机辊距调至最小,将 NR 薄通塑炼 4 次,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、碳纳米管和炭黑、促进剂及硫黄,混炼均匀,下片。混炼时间严格控制在 12 min 以内,混炼温度低于 50℃,防止橡胶过炼。待混炼完毕后,将胶料停放 16 h。采用北京环峰化工机械实验厂生产的 P3555B2 型盘式硫化仪测得 t_{90} 。

采用湖州东方机械有限公司生产的 XLB-D350×350 型平板硫化仪对混炼胶进行硫化,硫

基金项目:国家自然科学基金委员会创新研究群体基金资助项目(51221002);国家“973”计划项目(2011CB932603);北京市科技计划项目(Z121100001312006)

作者简介:秘彤(1988—),男,天津人,北京化工大学硕士研究生,主要从事碳纳米管/橡胶纳米复合材料性能的研究。

* 通信联系人

化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

1.4.1 透射电子显微镜(TEM)分析

将硫化胶置于低温下进行冷冻切片,用微栅收集橡胶薄片。采用日本日立公司生产的 H-800 型 TEM 和日本电子公司生产的 JEM-3010 型高分辨 TEM(HRTEM,加速电压为 300 kV)观察填料在橡胶基体中的分散情况。

1.4.2 物理性能

采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的 CMT4104 型电子拉力机按照相应国家标准进行物理性能测试,将厚度为 2 mm 的硫化胶试样裁成中间宽 6 mm 的哑铃状,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4.3 动态力学性能

采用美国阿尔法科技有限公司生产的 RPA2000 型橡胶加工分析仪对混炼胶和硫化胶进行应变(ϵ)扫描,测试条件:应变 $0.28\% \sim 100\%$,频率 1 Hz,试验温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。混炼胶应变扫描考察不同橡胶复合体系 Payne 效应以及内部填料网络的变化情况。硫化胶应变扫描考察不同橡胶复合体系损耗因子($\tan\delta$)随应变的变化情况,胶料先在模腔内硫化,硫化时间为对应温度下的正硫化时间。

1.4.4 动态压缩性能

采用北京万汇一方科技发展有限公司生产的 YS-III 型压缩疲劳试验机按照相应国家标准进行动态压缩性能测试,测试条件:冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,温度 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

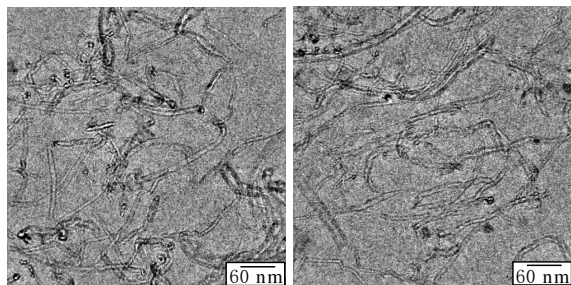
1.4.5 导热性能

采用美国 Laser Comp 公司生产的 HC-110 型导热系数仪按照 ASTM D 5470—2006《薄型热导性固体电工绝缘材料传热性的试验方法》进行导热性能测试,冷热板温度分别设定为 20 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,接触压力 414 kPa。

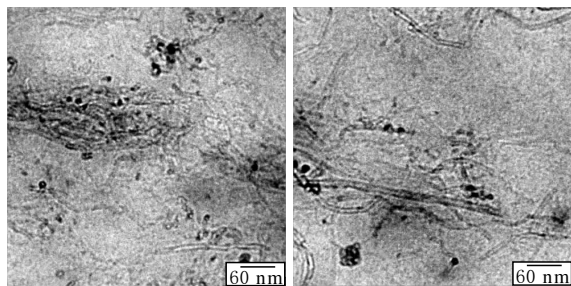
2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

碳纳米管/NR 复合材料的 HRTEM 照片见图 1。从图 1 可见:Flotube 7000/NR 复合材料中碳纳米管大部分以单根形式出现,没有或仅有少



(a) Flotube 7000/NR

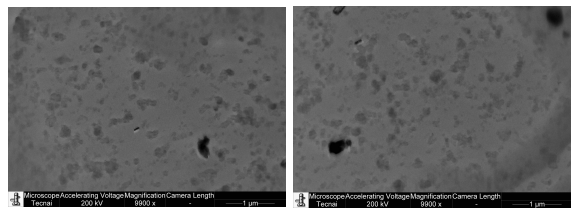


(b) Flotube 9011/NR

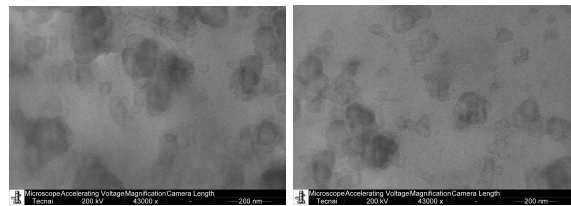
图 1 碳纳米管/NR 复合材料的 HRTEM 照片

量团聚体,碳纳米管分散比较均匀,且管较长;Flotube 9011 在复合材料中仍以较大的成团聚集体出现,分散效果较差。

炭黑/NR 复合材料的 TEM 照片见图 2。从图 2 可见,炭黑在橡胶基体中取得了一定的分散效果,分散较均匀,但在较大放大倍数(5 万倍)下,仍可发现一些聚集体的存在。



(a) 放大 1 万倍



(b) 放大 5 万倍

图 2 炭黑/NR 复合材料的 TEM 照片

碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的 HRTEM 照片见图 3。从图 3 可见:炭黑在 Flotube 7000/炭黑/NR 复合材料中分散较好,炭黑聚集集体较

少,且 Flotube 7000 在橡胶基体中分散较为均匀,炭黑颗粒夹在碳纳米管之间;炭黑在 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料中存在大量聚集体,且由于 Flotube 9011 在橡胶基体中自身分散较差,缠结现象明显,同为碳系材料的炭黑倾向于与碳纳米管接近,造成填料明显聚集。结合 Flotube 7000 及 Flotube 9011 在橡胶基体中的分散可以得出结论:在碳纳米管/炭黑/NR 复合材料中,碳纳米管在橡胶基体中的良好分散可以促进炭黑在复合材料中的分散。

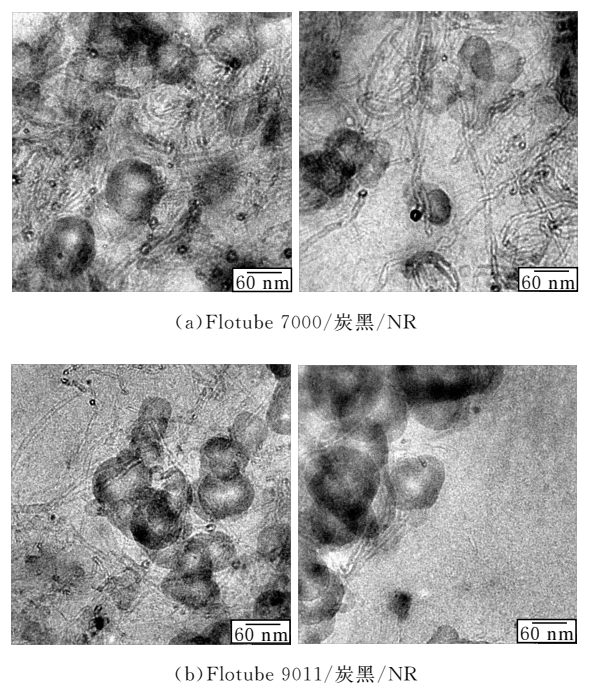


图 3 碳纳米管/炭黑/NR 复合材料 HRTEM 照片

2.2 物理性能

炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的物理性能见表 2。

从表 2 可见,与炭黑/NR 复合材料相比,碳

表 2 炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的物理性能			
项 目	炭黑/NR	Flotube 7000/ 炭黑/NR	Flotube 9011/ 炭黑/NR
邵尔 A 型硬度/度	52	70	68
100%定伸应力/MPa	1.29	4.42	2.68
200%定伸应力/MPa	2.65	8.31	5.76
300%定伸应力/MPa	5.18	12.3	9.60
拉伸强度/MPa	23.8	22.3	21.5
拉断伸长率/%	583	471	525

纳米管/炭黑/NR 复合材料的定伸应力大幅增长,其中 Flotube 7000/炭黑/NR 和 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料的 300%定伸应力分别提高了 137%和 85%,这也说明碳纳米管可对复合材料起到良好的补强作用。

从表 2 还可以看出,碳纳米管的加入使得复合材料的拉伸强度有所降低,这主要是由于碳纳米管和炭黑在橡胶基体中形成一定的填料聚集体,这些聚集体容易在应力作用下产生应力集中点,在拉伸过程中首先发生破坏,从而降低复合材料的拉伸强度。此外,随着碳纳米管的加入,复合材料的硬度显著增大。A. M. Shanmugharaj 等^[8]认为具有高比表面积的纳米粒子(如碳纳米管)可以在橡胶基体中增加额外的物理交联缠结,从而明显增大材料硬度。

2.3 动态力学性能

炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的储能模量(G')- $\lg\epsilon$ 曲线见图 4。炭黑/NR、Flotube 7000/炭黑/NR 和 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料初始应变下储能模量与储能模量的差值($\Delta G'$)分别为 72.85,285.25 和 227.67 kPa,可以看出,随着碳纳米管的加入,复合材料的 $\Delta G'$ 增势明显,这同样说明在碳纳米管/炭黑/NR 复合材料中,Flotube 7000 在橡胶基体中的良好分散可以促进炭黑在复合材料中的分散,更易形成填料网络结构。

炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线见图 5。炭黑/NR、Flotube 7000/炭

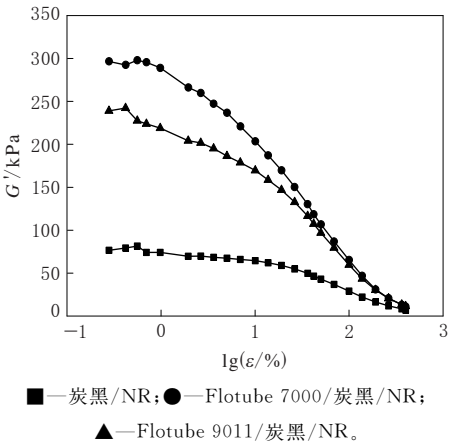
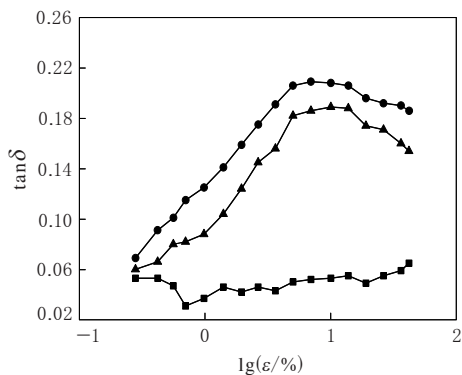


图 4 炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

黑/NR 和 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料的压缩疲劳温升分别为 5.3, 28.4 和 22.2 °C, 可以看出, 与炭黑填充 NR 相比, 碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的压缩疲劳温升剧增。复合材料的动态压缩生热一方面主要与材料内部填料间摩擦、填料与橡胶大分子链间摩擦以及橡胶大分子链间摩擦有关^[9], 另一方面与复合材料的粘弹滞后性有关。碳纳米管与炭黑并用后, 填料间摩擦、填料与橡胶大分子链间摩擦显著增强, 导致压缩生热明显增大, 且碳纳米管 Flotube 7000/炭黑/NR 复合材料网络结构更明显, $\tan\delta$ 大, 因此其压缩生热高于碳纳米管 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料。



注同图 4。

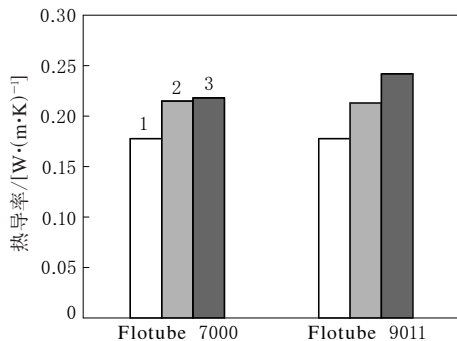
图 5 炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的 $\tan\delta$ -lg ϵ 曲线

2.4 导热性能

炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的热导率见图 6, 炭黑/NR、Flotube 7000/NR、Flotube 9011/NR、Flotube 7000/炭黑/NR 和 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料的热导率相对于 NR[热导率为 $0.14 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$] 提高的比率分别为 26.9%, 53.5%, 52.1%, 55.7% 和 73.8%。可以看出, 炭黑/NR 复合材料与碳纳米管/NR 复合材料热导率提高比率的加和大于碳纳米管/炭黑/NR 复合材料热导率提高比率, 并不存在叠加甚至是协同的关系, 而是明显表现出负协同效应, 即两种填料并用时 NR 热导率的提高比率小于两种填料单独使用时 NR 热导率提高比率的加和, 由负协同效应降低的热导率比率可表示为^[10]

$$\varphi_s = \varphi_{\text{CNT/CB}} - (\varphi_{\text{CNT}} + \varphi_{\text{CB}}) \quad (1)$$

式中, φ_s 为两种填料并用时由负协同效应降低的热导率比率, $\varphi_{\text{CNT/CB}}$ 为碳纳米管和炭黑并用时热导率的提高比率, φ_{CNT} 为碳纳米管热导率的提高比率, φ_{CB} 为炭黑热导率的提高比率。



1—炭黑/NR; 2—碳纳米管/NR; 3—碳纳米管/炭黑/NR。

图 6 炭黑/NR 和碳纳米管/炭黑/NR 复合材料的热导率

经过计算, Flotube 7000/炭黑和 Flotube 9011/炭黑的 φ_s 分别为 -24.7% 和 -5.2%。碳纳米管与炭黑并用对复合材料导热性能存在一定的负协同效应, 对于 Flotube 7000, 负协同效应更为显著。分析认为: 热量在复合材料中的传递以声子振动传导为主^[11], 强烈的界面散射(碳纳米管之间、碳纳米管与炭黑之间、碳纳米管与橡胶基体之间声子共振频率不匹配)会削弱填料之间的热量传递, 且碳纳米管和炭黑亦在橡胶基体中取得良好分散, 声子在填料与填料之间、填料与橡胶基体之间的界面散射现象更为明显, 炭黑的加入严重影响了 Flotube 7000 的导热网络, 使其负协同效应更为显著。而在 Flotube 9011/炭黑/NR 复合材料中, 碳纳米管和炭黑在橡胶基体中团聚现象明显, 声子在填料与填料之间、填料与橡胶基体之间的界面散射现象较弱, 炭黑的加入对 Flotube 9011 导热网络干扰较少, 因此 Flotube 9011 与炭黑并用产生的负协同效应并不明显。H. Moustafa 等^[12]研究发现, 在 NR 中添加大量的碳纳米管后, 碳纳米管分散不好的复合材料的热导率甚至高于分散好的复合材料的热导率, 并认为声子的不连续振动传递是橡胶复合材料热导率变化不显著的主要原因。

3 结论

(1)在碳纳米管/炭黑/NR 复合材料中,碳纳米管在橡胶基体中的良好分散可促进炭黑在复合材料中的分散。

(2)碳纳米管的加入可有效提高复合材料的定伸应力和硬度。

(3)碳纳米管与炭黑并用后 $\tan\delta$ 和压缩疲劳温升显著提高,其中 Flotube 7000/炭黑/NR 复合材料由于其网络结构更为明显, $\tan\delta$ 大,导致其压缩疲劳温升更高。

(4)碳纳米管与炭黑并用对复合材料的导热性能存在一定的负协同效应,其中 Flotube 7000 与炭黑并用后负协同效应更为显著。

参考文献:

- [1] 张立群,吴友平,王益庆,等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业,2000,23(2):71-77.
- [2] Felhos D, Karger-Kocsis J. Tribological Testing of Peroxide-cured EPDM Rubbers with Different Carbon Black Contents under Dry Sliding Conditions Against Steel[J]. Tribology International, 2008, 41(5): 404-415.
- [3] Ansarifard A, Azhar A, Lbrahim N, et al. The Use of a Silanised Silica Filler to Reinforce and Crosslink Natural Rubber[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 14(1): 77-86.
- [4] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Na-

ture, 1991, 354: 56-58.

- [5] Zdenko S, Dimitrios T, Konstantinos P, et al. Carbon Nanotube-Polymer Composites; Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 357-401.
- [6] Liliane Bokobza. Mutiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review[J]. Polymer, 2007, 48(17): 4907-4920.
- [7] 隋刚,梁吉,朱跃峰,等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(1): 40-43.
- [8] Shanmugharaj A M, Bae J H, Lee K Y, et al. Physical and Chemical Characteristics of Multiwalled Carbonnanotubes Functionalized with Aminosilane and Its Influence on the Properties of Natural Rubber Composites[J]. Compos. Sci. Technol., 2007, 67: 1813-1822.
- [9] 王振华. 橡胶纳米增强机理及新型增强导热复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2010.
- [10] Bishov S, Masuoka Y, Kapsalis J. Antioxidant Effect of Spices, Herbs and Protein Hydrolyzates in Freeze-dried Model Systems; Synergistic Action with Synthetic Phenolic Antioxidants[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1977, 1(2): 153-166.
- [11] Han Z D, Alberto Fina. Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review [J]. Progress in Polymer Science, 2011(36): 914-944.
- [12] Moustafa H, Durent N, Owczarek M, et al. Carbon Nanotubes as Filler for Elastomers: Expectation and Reality[J]. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 2009, 62(11): 1145-1150.

收稿日期: 2014-10-18

Properties of Carbon Nanotube/Carbon Black/NR Composites

MI Tong¹, LU Yong-lai¹, LU Shu-ping², YU Hai-tao¹, ZHANG Li-qun¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Xilingol Vocational College, Xilinhot 026000, China)

Abstract: The properties of carbon nanotube/carbon black/NR composites were studied. The results showed that carbon nanotubes could obviously increase the modulus of the composites, and Flotube 7000 with aligned structure and high length-diameter ratio improved the physical properties significantly. However, negative synergistic effect on the thermal conductivity of the composites was found by blending carbon nanotubes with carbon black.

Key words: carbon nanotube; carbon black; natural rubber; physical property; thermal conductivity; negative synergistic effect