

碳纳米管在合成橡胶中的应用研究进展

崔小明

(中国石化北京北化院燕山分院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要:碳纳米管独特的结构使其具有超高的强度、极大的韧性、独特的导电和导热等性能,作为增强材料在橡胶工业中具有重要的应用。介绍碳纳米管单独使用增强丁苯橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶以及聚异戊二烯橡胶等单一胶种以及增强多种橡胶或者与其他补强材料并用的应用研究进展,指出今后应继续探索碳纳米管的改性方法,提高碳纳米管在橡胶基体中的分散性,增强其与橡胶基体之间的相互作用;进一步探讨碳纳米管与其他助剂的协同作用机理,完善碳纳米管/合成橡胶复合材料的制备技术。

关键词:碳纳米管;填料;补强;合成橡胶;复合材料;应用;研究进展

中图分类号:TQ330.38⁺3

文章编号:2095-5448(2021)06-0265-07

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2021.06.0265



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,随着电子、交通、能源、航空航天等高科技领域的迅速发展,对橡胶材料提出了更高的要求。橡胶材料正向着功能化、精细化和多元化的方向发展,很多应用领域如开关、传感器、密封器件等都需要橡胶材料具有导电、导热、气体阻隔或电磁屏蔽等性能,然而橡胶的许多性能(包括拉伸强度、硬度、耐磨性能、耐疲劳性能等)在不采用增强手段时无法达到特殊应用要求,通常需要添加填料如炭黑、白炭黑、石墨烯、蒙脱土或碳纳米管(CNTs)等来改善其性能,进而满足各种应用需求。

由于具有与炭黑相似的表面结构和化学组成,CNTs及其改性产品作为一维结构的纳米填充材料可以显著改善橡胶材料的导电、导热、力学和化学等性能,其在合成橡胶材料中的应用正逐渐引起人们的关注。

本工作介绍CNTs及其改性产品单独或者与其他填料及补强剂并用在丁苯橡胶(SBR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶(NBR)以及聚异戊

二烯橡胶(IR)等中的应用研究进展,提出CNTs的发展建议。

1 CNTs单独使用且增强单一胶种的应用研究进展

1.1 在SBR中的应用

周湘文等^[1]联合采用喷雾干燥法和机械混炼法制备高填充量CNTs/粉末SBR复合材料。将喷雾干燥法制备的CNTs/粉末SBR复合材料在开炼机上混炼,对比分析混炼前后复合材料的物理性能,并对其微观形貌进行表征。结果表明:机械混炼使CNTs进一步在SBR基体中分散,CNTs与SBR基体间的作用力得到增强,与混炼前复合材料相比,混炼后复合材料的玻璃化转变温度(T_g)、交联密度和常规物理性能均提高;当CNTs用量为50份时,混炼后复合材料的拉伸强度和撕裂强度比混炼前分别提高了约80%和20%。

耿洁婷等^[2]制备了CNTs(牌号分别为GT-300, Flotube9000和Whisker CNTs-34[#])/溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:与GT-300/SSBR和Flotube9000/SSBR混炼胶相比,Whisker CNTs-34[#]/SSBR混炼胶的焦烧时间延长,正硫化时间缩短,且最大扭矩、最

作者简介:崔小明(1966—),男,江西宁都人,中国石化北京北化院燕山分院高级工程师,硕士,主要从事化工产品情报信息研究工作。

E-mail:cuixm.bjhy@sinopec.com

小转矩及两者之差随着CNTs用量的增大变化不大;随着CNTs用量的增大,CNTs/SSBR复合材料的密度、邵尔A型硬度和阿克隆磨耗量均呈增大趋势;当Whisker CNTs-34[#]的用量为7份时,Whisker CNTs-34[#]在SSBR基体中分散更均匀;Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的热导率和导电性能增幅均最小。

蒋静等^[3]采用硅烷偶联剂改性多壁碳纳米管(MWCNTs)制备了改性MWCNTs填充SSBR,并研究了改性MWCNTs的用量及加入方式和偶联剂种类对SSBR耐热性能的影响。结果表明:随着改性MWCNTs用量的增大,改性MWCNTs填充SSBR的起始分解温度下降,热分解活化能增大,热稳定性提高;用溶液共混法制得的改性MWCNTs填充SSBR的耐热性能优于机械共混法;在用量相同的情况下,用偶联剂KH550改性的MWCNTs可以显著改善SSBR的耐热性能。

赵鹏飞等^[4]利用二硫化钼(MoS₂)和MWCNTs在形貌和性能上的互补性,通过简单的机械共混制备了SBR吸波复合材料,并对其性能进行了研究。结果表明:MWCNTs和MoS₂共掺能够提高两者在橡胶基体中的分散性,形成更为完善的电磁损耗网络;此外,双组分共掺优化了阻抗匹配和介电损耗,MoS₂/MWCNTs/SBR复合材料的反射损耗(RL)达到-37.07 dB,有效吸收频宽(RL<-10 dB)达2.08 GHz,均优于单组分填充的复合材料;填料的加入改善了SBR复合材料的力学性能,复合材料的拉伸强度提高了10 MPa以上;与单一填充体系相比,填料共掺对复合材料力学性能影响不大,能满足常规结构件的承载需求。

潘路奇等^[5]建立硫化SBR和CNTs-硫化SBR的分子动力学模型,探究CNTs和硫化联合作用下SBR材料的摩擦学特性。结果表明:CNTs-硫化联合作用能有效提高SBR材料的 T_g 、刚度和抗剪切性能,降低其摩擦因数,并在剪切作用过程中限制橡胶分子向接触界面移动,减小界面接触面积,降低界面温度,提高SBR材料的摩擦性能。

王双等^[6]利用原子力显微镜的峰值力定量纳米力学映射模式(AFM-QNM)建立了CNTs/SSBR复合材料的界面纳米力学性能和界面厚度的定量表征方法,研究揭示了CNTs的比表面积对CNTs/

SSBR复合材料的界面纳米力学性能和界面厚度的影响。结果表明,随着CNTs比表面积的增大,CNTs/SSBR复合材料的界面纳米力学性能逐渐提高,界面厚度逐渐增大,这源于与CNTs表面作用的橡胶大分子不动链数增加。

1.2 在EPDM中的应用

马琳等^[7]将不同质量和不同管径的CNTs添加到EPDM中,观察CNTs在橡胶基体中的分散情况,测试了CNTs/EPDM复合材料热导率的变化。结果表明:CNTs在橡胶基体中分散不均并且取向各异;随着CNTs填充量的增大,CNTs/EPDM复合材料的热导率整体呈上升趋势;在低填充量下,大管径的CNTs比小管径的CNTs更容易形成导热链;当CNTs用量超过20 g时,小管径CNTs与橡胶基体之间连接更好,橡胶与填料界面之间具有更低的热阻,复合材料具有更高的热导率。

秦颖等^[8]研究了改性CNTs对EPDM硫化特性、物理性能和粘合性能的影响。结果表明:随着改性CNTs用量的增大,胶料的交联密度先增大后减小,门尼粘度增大,Payne效应增强,加工性能变差;硫化胶的拉伸强度先增大后减小,撕裂强度呈增大趋势;粘合性能先提高后下降,改性CNTs用量为6份时粘合力最大。

都昌泽等^[9]选用CNTs作为补强填料,研究了CNTs用量对EPDM硫化特性、力学性能、压缩永久变形、耐磨性能及导热性能的影响,并表征了CNTs在EPDM中的分散情况。结果表明:随着CNTs用量的增大,胶料最小转矩和最大转矩增大,焦烧时间和正硫化时间缩短;胶料的拉伸强度随着CNTs用量的增大先提高后降低,撕裂强度逐渐提高,拉伸伸长率逐渐降低,且在高温拉伸条件下力学性能有所降低,但力学性能变化率随着CNTs用量的增大而逐渐降低;加入CNTs后,胶料的压缩永久变形变大,耐磨性能和导热性能提高;CNTs在胶料整体分散均匀,但局部存在团聚现象。

申锴泉等^[10]以CNTs为防粘助剂,通过气相原位聚合制备了EPDM复合材料。结果表明:加入适量的CNTs可以防止聚合过程中由于温度升高导致的橡胶颗粒软化粘结问题,且CNTs的加入对EPDM的熔融温度和热解温度没有影响;与导电炭黑相比,CNTs的加入显著提高了CNTs/EPDM复

合材料的导电性能和拉伸强度;通过气相原位聚合制备CNTs/EPDM复合材料,CNTs在EPDM中分散良好,其导电性能优于机械共混法制备的CNTs/EPDM复合材料。

1.3 在NBR中的应用

董杰等^[11]以原位聚合法制备的聚丙烯腈改性碳纳米管(PAN-CNTs)为填料,制备了PAN-CNTs/氢化丁腈橡胶(HNBR)复合材料,考察了PAN-CNTs对复合材料硫化特性、室温及高温物理性能的影响,并对复合材料所制成的油田封隔器胶筒进行了高温高压油浸模拟试验。结果表明:在室温下,随着PAN-CNTs用量的增大,复合材料的拉断伸长率降低,而拉伸强度和撕裂强度先提高后降低;在高温下,复合材料的物理性能有所下降,但在150℃下,当PAN-CNTs用量为30份时,复合材料的拉伸强度和邵尔A型硬度仍分别达到18 MPa和88度;PAN-CNTs在橡胶中分散均匀,封隔器胶筒耐高温高压性能良好。

赵艳芬等^[12]采用机械共混制备了不同CNTs用量的HNBR,并研究了CNTs在HNBR中的分散性能,以及CNTs对HNBR力学性能、流变性能、动态力学性能的影响。结果表明:当CNTs适量时可在HNBR基体内实现单根分散并形成完整的增强网络结构。CNTs的加入可以降低橡胶的损耗因子($\tan\delta$)峰值,温域内 $\tan\delta$ 曲线更为平坦;CNTs可以显著提高HNBR胶料的撕裂强度,且对HNBR的补强效果优于炭黑。

陈多礼等^[13]采用多巴胺自聚合兼物理修饰的技术对MWCNTs进行表面改性处理,以增加其表面极性基团,提高其与羧基丁腈橡胶(XNBR)基体的相容性,制备了聚多巴胺改性MWCNTs(MWCNTs-P),研究改性MWCNTs填料网络对XNBR基体的增强效果,并探索MWCNTs-P增强XNBR动态力学性能的作用机理。结果表明:MWCNTs-P提高了复合材料老化前后的动态力学性能;MWCNTs-1.0P(改性MWCNTs的质量分数为0.02)/XNBR复合材料在老化试验后断面的孔洞最浅;MWCNTs-1.0P填料在XNBR基体中有更好的分散性;用聚多巴胺对MWCNTs改性提高了其在XNBR基体中的分散性,从而提高了复合材料老化前后的动态力学性能。

户婷婷等^[14]研究单宁酸(TA)改性CNTs(CNTs-TA)对CNTs-TA/XNBR导热复合材料性能的影响。结果表明,采用TA对CNTs进行非共价键改性可以显著提高CNTs在XNBR基体中的分散性,CNTs-TA/XNBR复合材料具有比CNTs/XNBR复合材料更好的力学性能、介电性能和导热性能。

1.4 在IR中的应用

曹兰等^[15]以氯化镁($MgCl_2$)、经四氯化钛($TiCl_4$)预处理的普通型MWCNTs或羟基化MWCNTs(MWCNTs-OH)为载体,采用高能球磨法制备了负载钛系催化剂,然后采用原位聚合法制备了反式聚异戊二烯(TPI)/MWCNTs纳米复合材料或TPI/MWCNTs-OH纳米复合材料,考察了MWCNTs或MWCNTs-OH含量对纳米复合材料物理性能的影响。结果表明:在负载钛系催化剂中,MWCNTs-OH或普通型MWCNTs无聚集且分散均匀;MWCNTs的类型对复合材料的结构无显著影响,2种纳米复合材料中的TPI分子链都紧密包覆MWCNTs表面,形成类似核-壳管状结构,反式-1,4-结构质量分数均为0.991;TPI/MWCNTs-OH复合材料的物理性能优于TPI/普通型MWCNTs复合材料及纯TPI材料,且当MWCNTs-OH的质量分数为0.001时,复合材料的拉伸强度及拉断伸长率较纯TPI材料分别提高了36%和49%。

曹兰等^[16]以大内径CNTs、羟基化CNTs及 $MgCl_2$ 作载体,采用高能球磨技术制备了纳米级钛系Ziegler-Natta催化剂,研究了该催化剂对TPI聚合过程的影响。结果表明,TPI/CNTs复合材料具有管状结构,CNTs颗粒分散良好,并且可明显提高TPI复合材料的热稳定性。

1.5 在其他橡胶中的应用

张保生等^[17]对CNTs进行了酸化、接枝处理,并将其应用于氯化聚乙烯橡胶(CPE)发泡复合材料中,考察了复合材料的硫化特性、发泡特性及导电性能。结果表明:CNTs对复合材料的硫化特性影响不大,对发泡特性的影响取决于CNTs的处理方式;加入CNTs后,发泡复合材料的表观密度明显降低,泡孔体积和发泡倍率增加,以加入酸化未接枝CNTs的效果最明显;CNTs的加入可以提高CPE发泡材料的导电性能,以酸化处理并接

枝的CNTs效果最好。

耿洁婷等^[18]研究了端羟基聚丁二烯橡胶(HTPB)包覆MWCNTs的制备及其对顺丁橡胶(BR)的补强效果。结果表明:将MWCNTs与液体HTPB研磨,可使聚合物包覆在MWCNTs表面,显著提高MWCNTs在甲苯等溶剂中的溶解性;对MWCNTs进行羧酸化处理可进一步改善HTPB对MWCNTs的包覆效果,提高MWCNTs在BR中的分散性,增强MWCNTs与BR的界面粘合力,使其在BR基体中表现出更好的补强效果。

李国喜等^[19]采用自制的大分子表面改性剂对MWCNTs进行表面改性,制备改性MWCNTs/丙烯酸酯橡胶(ACM)复合材料,研究了改性MWCNTs用量对复合材料性能的影响,并与炭黑补强的ACM性能进行对比。结果表明:随着改性MWCNTs用量的增大,复合材料常规力学性能、耐热老化性能、耐油性能、耐磨性能和热分解温度逐渐提高,储能模量(G')呈增大趋势, T_g 逐渐降低, $\tan\delta$ 先减小后增大;MWCNTs/ACM复合材料的性能远优于炭黑补强ACM的性能。

陈振等^[20]开发出一种CNTs掺杂的咪唑类离子液体修饰的溴化丁基橡胶(BIIR)弹性体,其由BIIR、咪唑分子添加剂和CNTs混合制备而成。BIIR弹性体离子化修饰程度高,CNTs分散性好,无需进一步硫化处理,制备的CNTs掺杂的离子液体修饰BIIR弹性体拉伸强度大于15 MPa,拉断伸长率接近1 000%。CNTs掺杂的离子液体修饰BIIR弹性体在室温、100 Hz频率下的介电因数大于20,电导率达 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,在热压状态下具有较高的自愈合能力。

杨前勇等^[21]采用熔融混合和溶液混合工艺制备单壁碳纳米管(SWCNTs)/IIR复合材料,并研究了两种混合工艺对复合材料性能的影响。结果表明:采用两段熔融混合工艺可以显著提高复合材料的电导率和介电常数;采用溶液混合工艺不仅可以提高复合材料的物理性能和耐热性能,还可以显著提高复合材料的电导率和介电常数。

杨前勇等^[22]还研究了SWCNTs/IIR复合材料的性能。结果表明:随着SWCNTs用量的增大,SWCNTs/IIR混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,Payne效应增强, $\tan\delta$ 增大,硫化胶的交联密度增大,耐热性

能提高;SWCNTs对IIR具有补强作用,填充2份SWCNTs时补强效果较好;当SWCNTs用量为4份时,SWCNTs/IIR硫化胶的电导率、相对介电常数和介电损耗因子出现逾渗;当SWCNTs用量达到6份及以上时,硫化胶的导电性能趋于稳定。

解双瑞等^[23]研究CNTs对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青耐老化性能的影响,对不同CNTs用量的CNTs/SBS复合改性沥青进行动态剪切流变试验;以CNTs用量为自变量,对CNTs/SBS复合改性沥青与SBS改性沥青进行旋转薄膜加热试验及紫外光老化试验,并对沥青残留物进行动态剪切流变试验以评价其老化性能。结果表明,CNTs可以有效提高SBS改性沥青的耐高温性能及耐老化性能。通过动态剪切流变试验结果来看,CNTs的加入降低了改性沥青的温度敏感性,并且随着其用量增大,对改性沥青温度敏感性的改善效果提高。

蒋锦毅等^[24]采用高速剪切法制备了MWCNTs和SBS复合改性沥青,通过测试不同类型复合改性沥青的针入度、软化点和延度,分析MWCNTs对SBS改性沥青的影响,通过动态剪切流变、布氏粘度、弯曲蠕变劲度、多重应力蠕变恢复等试验,研究复合改性沥青的流变性能。结果表明:MWCNTs可以提高改性沥青的软化点、降低针入度;MWCNTs的质量分数为0.005时,复合改性沥青的延展性最佳,劲度模量最小,回复率最大,不可恢复蠕变柔量最小,改性沥青的抗永久变形性能和低温性能改善。

2 CNTs增强多种橡胶或者与其他补强材料并用的应用研究进展

CNTs除了单独使用增强SBR,NBR和EPDM等单一胶种之外,还可以增强多种橡胶并用胶。此外CNTs还可以与炭黑、白炭黑、石墨烯、蒙脱土等其他补强材料并用,进一步改善橡胶材料的性能,拓展应用领域。

王庆念等^[25]采用机械共混法制备MWCNTs/炭黑/BR复合材料,研究其导电性能和物理性能。结果表明:与炭黑相比,MWCNTs能够更好地改善BR的电性能;当炭黑用量为40份时,加入1份MWCNTs可使复合材料的体积电阻率从 1.2×10^{10}

$\Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $7.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$;当MWCNTs/炭黑用量比为5/40时,MWCNTs和炭黑在BR中的协同补强作用较明显,复合材料的邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均显著提高。

殷标等^[26]在双辊开炼机上采用熔融共混法将MWCNTs/炭黑复合填料填充到HNBR/氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)并用胶中,研究复合填料对并用胶力学性能的影响。结果表明:MWCNTs/炭黑复合填料明显提高了HNBR/HXNBR并用胶的100%定伸应力和抗撕裂性能;相比于单独填充50份炭黑的硫化胶,填充10份MWCNTs和40份炭黑复合填料时硫化胶的100%定伸应力和撕裂强度分别提高了42.3%和23.7%;扫描电子显微镜照片也显示后者的撕裂断面上有更多的撕裂线和分叉点。

王建功等^[27]研究了MWCNTs用量对天然橡胶(NR)/NBR并用胶的硫化特性、力学性能及阻尼性能的影响。结果表明:随着MWCNTs用量的增加,NR/NBR并用胶的 F_L , $F_{\max}$, $F_{\max} - F_L$ 均增大,焦烧时间和正硫化时间缩短,拉断伸长率降低,邵尔A型硬度、定伸应力和撕裂强度逐渐提高,回弹值降低,拉伸强度先提高后降低,当MWCNTs用量为4份时,胶料的拉伸强度达到最大值;拉伸/压缩-恢复过程中的滞后能量密度和阻尼系数增大。

杨新亚等^[28]用机械共混法制备了氮化硼/MWCNTs/BIIR复合材料,测试了复合材料的力学和导热性能,观察了填料在复合材料中的分散和分布情况。结果表明:填充氮化硼和MWCNTs都可以有效提高BIIR复合材料的力学性能和导热性能,MWCNTs对复合材料力学性能的提高起到主要作用;氮化硼更容易形成导热网链,且氮化硼和MWCNTs存在协同作用;氮化硼和MWCNTs在BIIR中形成了有效的填料网络。

战艳虎等^[29]通过超声分散处理制备了分散均匀的CNTs/NR母料,利用母料制备了NR/SBR/炭黑/CNTs复合材料。对比常规搅拌、机械混炼和超声分散3种方法对CNTs的分散性及对复合材料性能的影响。结果表明:超声分散能实现CNTs在橡胶基体中均匀分散,CNTs和炭黑的协同作用提高了复合材料的力学性能;与未添加CNTs的复合材料相比,炭黑/CNTs用量比为37/3的复合材料的

力学性能最高,且拉伸强度提高了6.4%;与未添加CNTs的复合材料相比,CNTs用量为7份的复合材料压缩模量提高了20%。

薛晓东等^[30]将MWCNTs进行硝酸氧化处理得到酸氧化MWCNTs(mMWCNTs),考察了mMWCNTs用量对HNBR/HXNBR并用胶硫化特性的影响。结果表明:mMWCNTs可略微提高并用胶的硫化反应级数,降低并用胶的硫化反应活化能;随着mMWCNTs用量的增大,并用胶的焦烧时间和正硫化时间缩短,交联密度和硫化速率逐渐增大,硫化反应进程加快。

宋洋等^[31]研究了CNTs/白炭黑/炭黑补强SSBR纳米复合材料的导电性能。结果表明:当白炭黑用量小于50份时,白炭黑的阻隔效应占主导,CNTs/白炭黑/炭黑补强SSBR纳米复合材料的导电性能较差;当白炭黑用量达到70份时,白炭黑的体积排除效应占主导,复合材料的导电性能较好;炭黑与CNTs的协同作用可提高纳米复合材料的导电性能;偶联剂Si747改性复合材料的导电性能优于未添加偶联剂Si747的复合材料。

张卓等^[32]研究不同树脂和CNTs对NR/BR并用胶加工性能和力学性能的影响。结果表明:在NR/BR并用胶中加入石油树脂后,胶料的 F_L 降低,胶料的加工流动性改善;胶料的焦烧时间和正硫化时间略有延长,胶料的硬度、定伸应力、拉伸强度和回弹值降低,撕裂强度先略提高后降低;随着CNTs用量的增大,胶料的 F_L 和 $F_{\max}$ 逐渐提高,说明混炼胶的流动性降低不利于胶料的加工;胶料的 $F_{\max}$ 提高,说明胶料的模量增大,强度提高;随着CNTs用量的增大,胶料的焦烧时间和正硫化时间逐渐缩短;胶料的力学性能有所改善;CNTs/石油树脂并用能明显提高胶料的抗撕裂性能。

逢见光等^[33]研究钛酸钾晶须(PTWs)与CNTs对氟橡胶(FKM)的协同补强作用。结果表明: CNTs在FKM基体中易团聚,分散性较差,而PTWs在FKM基体中的分散性较好,当PTWs/CNTs并用时表现出协同效应,胶料的物理性能显著提高;在高温(150℃)下,PTWs/CNTs并用也表现出协同效应,其胶料的物理性能比单独添加一种填料的胶料好;PTWs/CNTs并用填料胶料的压缩永久变形比单独添加PTWs的胶料大,但略小于单独添加

CNTs的胶料,PTWs/CNTs并用填料胶料的抗压缩永久变形性能略有改善;PTWs/CNTs并用比为4/4时协同效应最好,其补强的胶料物理性能和抗压永久变形性能最佳。

陈春花等^[34]以氯丁橡胶(CR)为基体,CNTs和炭黑为补强剂,制得CR/炭黑/CNTs复合材料,研究CNTs用量对复合材料力学性能、动态力学性能的影响。结果表明:随着CNTs用量的增大,混炼胶的 G' 增大, $\tan\delta$ 减小;当CNTs用量大于2份时,会出现明显的Payne效应;随着CNTs用量的增大,胶料的门尼粘度增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短, F_L 和 $F_{\max}-F_L$ 增大,导热性能提高;当CNTs用量为6份时,胶料的综合性能较好,拉伸强度和撕裂强度分别为22.8 MPa和69 kN·m⁻¹。

3 结语

CNTs具有独特的结构,用作合成橡胶材料的增强填料,可以赋予橡胶材料高强度、高耐磨、高导电、高导热等性能,拓宽其应用范围。但由于CNTs具有极强的表面效应,非常容易发生团聚和缠结,并在橡胶中形成肉眼可见的疙瘩,会造成橡胶材料力学性能降低。因此,今后应该进一步探索CNTs的改性方法,提高CNTs在橡胶基体中的分散性,增强其与橡胶基体之间的相互作用。

CNTs与其他助剂并用,不仅可以取长补短,进一步改善橡胶的性能,而且可以降低生产成本。今后应该继续探讨CNTs与其他助剂的协同作用机理,进一步提高分散性,同时完善CNTs/合成橡胶复合材料的制备技术和工艺。

随着CNTs市场规模化和复合材料基础研究的不断深入,CNTs在橡胶基体中的分散技术和作用机理研究的进一步深入,将有望实现CNTs在合成橡胶领域的大规模应用,实现高性能合成橡胶材料的功能化,进一步提升我国橡胶产品的整体技术水平。

参考文献:

- [1] 周湘文,朱跃峰,熊国平,等.机械混炼对碳纳米管/丁苯橡胶复合材料的影响[J].材料科学与工艺,2010,18(3):307-312.
- [2] 耿洁婷,刘凯,华静.碳纳米管/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2018,65(8):871-876.
- [3] 蒋静,贾红兵,蒋琪,等.偶联剂改性多壁碳纳米管填充溶聚丁苯橡胶的耐热性能[J].合成橡胶工业,2011,34(4):296-300.
- [4] 赵鹏飞,耿浩然,范浩军,等.二硫化钼/碳纳米管/丁苯橡胶吸波材料的结构与性能[J].材料导报,2020,34(14):14204-14208.
- [5] 潘路奇,黄海波,张涛,等.CNT复合硫化丁苯橡胶摩擦特性分子动力学模拟[J].兵器材料科学与工程,2020,43(4):1-6.
- [6] 王双,田晨晨,宁南英,等.碳纳米管/橡胶复合材料的界面性能:碳纳米管的比表面积的影响[J].复合材料学报,2021,38(2):601-611.
- [7] 马琳,马连湘,何燕.碳纳米管/三元乙丙橡胶复合材料导热性能的研究[J].工程热物理学报,2013,34(6):1146-1148.
- [8] 秦颖,赵华强,马驹,等.改性碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2018,65(4):426-430.
- [9] 都昌泽,袁兆奎,张卓,等.碳纳米管增强三元乙丙橡胶性能[J].弹性体,2020,30(2):11-14.
- [10] 申锴泉,李化毅,王垚.气相原位聚合制备碳纳米管/乙丙橡胶复合材料及其性能表征[J].新型炭材料,2020,35(1):73-79.
- [11] 董杰,韩进,吴信荣,等.聚丙烯腈改性碳纳米管/氯化丁腈橡胶复合材料的制备及性能[J].合成橡胶工业,2017,40(6):477-480.
- [12] 赵艳芬,苏正涛,王珊,等.碳纳米管增强HNBR橡胶及其对橡胶性能的影响[J].弹性体,2020,30(3):41-45.
- [13] 陈多礼,樊小强,张林,等.聚多巴胺改性碳纳米管增强羧基丁腈橡胶动态力学性能的研究[J].表面技术,2020,49(9):149-156.
- [14] 卢婷婷,韦群桂,杨丹,等.单宁酸改性碳纳米管/羧基丁腈橡胶导热复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2020,67(4):258-262.
- [15] 曹兰,范玉曼,宗成中.反式聚异戊二烯/多壁碳纳米管复合材料的微观结构及物理性能[J].合成橡胶工业,2016,39(3):197-202.
- [16] 曹兰,蒲诚勇,宗成中.碳纳米管/氯化镁负载钛基Ziegler-Natta催化剂在异戊二烯聚合中的应用(英文)[J].合成橡胶工业,2019,42(3):233.
- [17] 张保生,吕秀凤,晏红卫,等.碳纳米管在氯化聚乙烯橡胶发泡中的应用[J].合成橡胶工业,2013,36(2):119-122.
- [18] 耿洁婷,王中光,同志佩,等.端羟基聚丁二烯包覆多壁碳纳米管的制备及其对顺丁橡胶的补强研究[J].橡胶工业,2013,60(7):395-399.
- [19] 李国喜,周建庆,王润霞,等.碳纳米管/丙烯酸酯橡胶复合材料的制备及性能研究[J].炭素技术,2011,30(5):6-9.
- [20] 陈振,赵琦,杨劲光.碳纳米管掺杂的离子液体修饰丁基橡胶弹性体和制备方法[P].中国:CN 109776979A,2019-05-21.
- [21] 杨前勇,樊文礼,康乐,等.单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料制备工艺的研究[J].橡胶工业,2020,67(8):615-619.
- [22] 杨前勇,郭新,瞿金磊,等.单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2020,67(11):833-838.
- [23] 解双瑞,徐文远,苏禹.基于DSR的碳纳米管/SBS复合改性沥青抗老化性能分析[J].合成材料老化与应用,2020,49(2):4-7.
- [24] 蒋锦毅,钱树波,张析明.CNTs/SBS复合改性沥青制备及性能试验分析[J].浙江交通职业技术学院学报,2020,21(3):26-30.
- [25] 王庆念,陈利,王丽,等.多壁碳纳米管/炭黑/顺丁橡胶导电复合材料的研究[J].橡胶工业,2012,59(5):270-275.

- [26] 殷标,温彦威,张旭敏,等. 用多壁碳纳米管/炭黑复合填料提高氢化丁腈橡胶/氢化羧基丁腈橡胶并用胶的力学性能(英文)[J]. 合成橡胶工业,2018,41(1):66.
- [27] 王建功,王树杰,逯祥洲,等. 多壁碳纳米管对天然橡胶/丁腈橡胶阻尼材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2018,41(5):373-377.
- [28] 杨新亚,张勇. 氮化硼/碳纳米管/溴化丁基橡胶复合材料的力学和导热性能研究[J]. 化工新型材料,2018,46(3):70-74.
- [29] 战艳虎,伍金奎,闫宁,等. 超声分散制备天然橡胶/丁苯橡胶/炭黑/碳纳米管纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(1):130-134.
- [30] 薛晓东,张旭敏,陈杰,等. 氢化丁腈橡胶/氢化羧基丁腈橡胶/多壁碳纳米管并用胶的硫化特性及动力学[J]. 合成橡胶工业,2017,40(6):425-430.
- [31] 宋洋,刘力,田明,等. 碳纳米管/白炭黑/炭黑补强溶聚丁苯橡胶纳米复合材料导电性能的研究[J]. 橡胶工业,2016,63(9):517-521.
- [32] 张卓,肖建斌. 石油树脂/碳纳米管协同效应对天然橡胶/顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2019,40(6):78-84.
- [33] 逢见光,李晓鹏,薛海恩,等. 钛酸钾晶须与碳纳米管对氟橡胶的协同补强性能研究[J]. 橡胶工业,2020,67(9):677-682.
- [34] 陈春花,孙莺莺,辛振祥. 碳纳米管/炭黑补强高性能氯丁橡胶复合材料[J]. 特种橡胶制品,2020,41(6):1-8.

收稿日期:2021-02-16

Research Progress in Application of Carbon Nanotubes in Synthetic Rubber

CUI Xiaoming

(Yanshan Branch of Beijing Research Institute of Chemical Industry of SINOPEC, National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China)

Abstract: The unique structure of carbon nanotubes gives it ultra-high strength, great toughness, special electrical and thermal conductivity and other characteristic properties. As a reinforcing material, it has many important applications in the rubber industry. In this paper, the research progress in the application of carbon nanotubes used alone to reinforce SBR, EPR, NBR, IR and various rubber blends, and the application together with other reinforcing materials are discussed. It is pointed out that in the future the work focus is to continue to explore the modification methods of carbon nanotubes, improve the dispersion of carbon nanotubes in rubber matrix, enhance the interaction between carbon nanotubes and the rubber matrix, explore the synergistic mechanism of carbon nanotubes and other additives, and improve the preparation technology of carbon nanotubes/synthetic rubber composites.

Key words: carbon nanotube; filler; reinforcement; synthetic rubber; composite; application; research progress

山东大业与青岛科捷合作推进钢帘线智能化改造项目

日前,山东大业股份有限公司(以下简称大业股份)与青岛科捷机器人有限公司签署商务合作协议,共同推进子午线轮胎钢帘线智能化改造项目三期工程。双方围绕设备采购、技术实现、产权保护等方面达成战略合作。

子午线轮胎钢帘线智能化改造项目于2019年9月启动,总投资约10.9亿元。其中智能化改造总投资约3.68亿元,分三期建设,目前已完成一、二

期项目建设。三期项目拟投资8 800万元,对钢帘线二厂已经建成和拟建的4条生产线,以及钢帘线一厂半钢生产线进行智能化改造,预计2021年年底建成并投入运行。

三期项目完成后,大业股份将成为行业中率先实现智能物流、智能检配、智能包装的全流程智能制造的示范企业,质量管控能力和生产效率将得到实质性提升,用工减少,稳定的产品质量保障将为高品质轮胎的生产打下坚实基础。

(本刊编辑部)

欢迎加入全国橡胶工业信息中心会员组织