

文章编号: 1007-8827(2008)02-0149-05

碳纳米管和炭黑在橡胶体系增强的协同效应

范壮军, 王 焱, 罗国华, 李志飞, 魏 飞

(清华大学 化学工程系, 北京 100084)

摘 要: 分别以碳纳米管、炭黑以及碳纳米管和炭黑复合体作为橡胶补强剂, 在开炼机上进行混炼加工制得橡胶复合材料。实验结果表明: 与炭黑补强橡胶体系相比, 碳纳米管能够提高橡胶复合材料弹性模量、定伸应力、耐磨和导电性能, 但复合材料的拉伸强度、撕裂强度、伸长率、黏度以及加工性能都较差; 而以碳纳米管和炭黑混合物作为复合补强剂, 通过二者的协同补强效应, 形成真正意义的“葡萄串”结构, 整体地提高了橡胶复合材料的性能。当碳纳米管和炭黑的质量比为 1:4 时, 制备的橡胶复合材料抗撕裂强度 (78.4 kN/m)、硬度 (68) 以及磨耗 ($0.122 \text{ cm}^3/\text{km}$) 性能都优于相同含量炭黑橡胶体系; 与相同含量的碳纳米管橡胶体系相比, 伸长率 (470%) 和黏度 ($65 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 均大大改进。碳纳米管的加入使橡胶复合材料具有优良的动态力学性能, 在低滚动滞后性和抗疲劳损失的轮胎胎面胶方面将有潜在的实用价值。

关键词: 碳纳米管; 橡胶; 复合材料; 性能

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

1 前言

自 Iijima 用电弧法制备 C_{60} 发现碳纳米管 (Carbon nanotubes, CNTs) 以来, 在世界范围内掀起一股研究碳纳米管热。由于 CNTs 具有优良的力学性能、极高的长径比、热稳定性和独特的导电性能^[1-3]。例如, CNTs 的强度是钢的 100 倍, 而密度仅为钢的 $1/6$; 其长径比在 1000 以上。CNTs 的强度和长径比是传统碳纤维的 10 倍以上。作为新型的一维纳米材料, CNTs 以其独特的物理、化学特性必将在复合材料领域具有潜在的应用价值。

目前, CNTs 在与高分子材料复合方面的研究取得了一定进展^[4-9]。剑桥大学 Sandler 等^[7]采用模板法碳纳米管阵列与环氧树脂复合, 制备了具有很好抗静电效果的复合材料, 其渗流导电的阈值仅为 0.0025%。Qian 等^[8]通过高能超声溶液蒸发法制备了分散性较好的 CNT 聚苯乙烯 (PS) 复合材料膜, 添加质量分数 1% 的 CNTs 弹性模量增大 36%~42%, 断裂应力增长 25%; 而用碳纤维增强达到同样效果需添加的质量分数为 10%。Wagner 等^[9]研究了聚合物复合膜中多壁碳纳米管 (Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs) 在拉伸下的断裂行为, 得知聚合物-碳纳米管界面的应力传递能力

可达到 500 MPa 以上, 比传统的碳纤维增强复合材料的应力传递能力高出 10 倍。

目前, 在橡胶增强体系中, 炭黑和白炭黑仍占据主导地位, 而作为准一维纳米材料的 CNTs 在橡胶增强改性方面的研究却相对较少^[10-11]。究其原因主要为: 其一, CNTs 在橡胶体系的增强机理仍不清楚, 对 CNTs 提高橡胶复合材料力学性能众说纷纭。其二, CNTs 增强的橡胶复合材料存在伸长率低、黏度高和加工性能差等缺点。

笔者以 CNTs 和炭黑作为复合补强剂, 并与炭黑或 CNTs 增强橡胶体系进行了对比试验, 考察了 CNTs 在橡胶基体中的作用以及和炭黑之间协同效应, 以期开拓 CNTs 新的应用领域提供理论依据。

2 实验

2.1 材料制备

实验橡胶为天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶的混合体, 质量配比为 3:1:1。添加剂为橡胶工业常用配合剂 (促进剂、硬脂酸、防焦剂、防老剂等)、炭黑 N220 (CB)、碳纳米管 (实验室自制^[11])。添加剂碳纳米管和炭黑的含量见表 1。实验中橡胶复合采用传统机械混炼工艺, 在 160 mm × 320 mm 开炼机

收稿日期: 2007-10-13; 修回日期: 2008-02-25

基金项目: 国家自然科学基金 (20236020)。

通讯作者: 魏飞, 教授, Email: weifei@fhot.org

作者简介: 范壮军 (1973-), 男, 吉林松原人, 博士, 清华大学化工系博士后, 主要从事碳基材料的研究。Email: fanzhj66@163.com

上进行母胶法两段混炼。混炼橡胶在硫化机上 150℃ 硫化。

2.2 材料表征

采用 JEOL-7401F 型扫描电镜观察 MW CNTs 的微观形貌及橡胶复合材料样条拉伸断裂面的形貌。按国标 GB528 1998 测试标准在拉力机上进行力学性能测试。磨耗 ($\text{cm}^3/\text{L} \cdot 61 \text{ km}$) 测定在阿克隆磨耗实验机上进行 (压力为 2.72 kg)。橡胶的硬度采用邵氏 A 型硬度计测定。表面和体积电阻选用 ZC-36 型高阻仪进行测试。橡胶动力学分析选用美国 α 公司 2000 型橡胶动态性能测试仪 (扫描温度 60°C , 1 Hz 应变扫描范围 $1\% \sim 100\%$)。

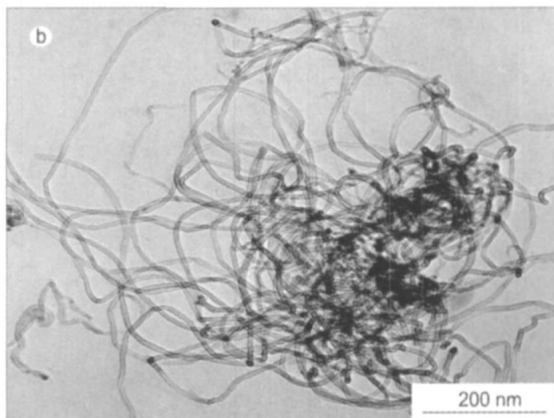
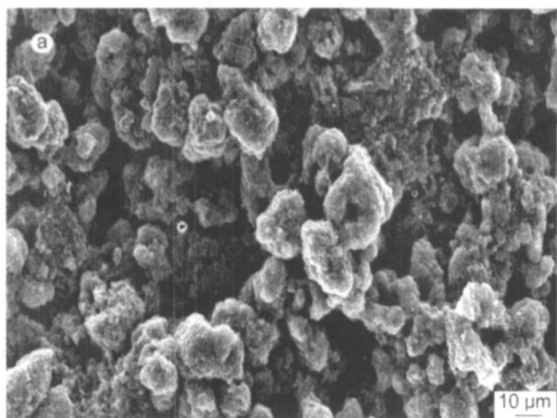


图 1 碳纳米管的电镜照片 (a) 电子扫描照片, (b) 高分辨透射照片

Fig. 1 Electron microscope images of MW CNTs (a) SEM, (b) TEM

3.2 CNT 橡胶复合材料

图 2 所示为 CNT 橡胶复合材料拉伸断面扫描照片。从图中可以看出, 在样品 NC0050 中大多数 CNTs 都分散均匀 (图 2a), 但基体中也存在一些团聚的 CNTs (图 2b), 其大小约为 $1 \mu\text{m}$ 。这主要是由于 CNTs 的含量较多, 开炼机的剪切力不足以打开所有的 CNTs 团聚体。而对于 CNTs 含量相对较低的样品 NC4010 (图 2d), 炭黑和 CNTs 都能均匀地分散在基体中。

表 1 为 CNT 橡胶复合材料的性能。从表 1 可以看出, CNTs 的加入能显著提高 CNT 橡胶复合材料的硬度、定伸应力、门尼黏度, 降低橡胶材料的磨耗和体积电阻率。其中提高最显著的是复合材料的导电性。可以认为 CNTs 的长径比大, 在基体中易于形成导电网络, 从而大幅度地降低橡胶复合材料的体积电阻率。但单独加入 CNTs 的样品 NC0050 和 NC0030 拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率都远小于单独加入炭黑的样品 NC5000 和 NC3000。这

3 结果与讨论

3.1 CNTs 的电镜分析

图 1 所示为原生碳纳米管的电镜照片。该 CNTs 由纳米聚团床催化裂化方法制备^[12], 样品纯度为 95% 以上。由于 CNTs 细长弯曲, 比表面积很大, 容易互相缠结, 形成微米级甚至是毫米级的疏松网状的团聚体 (图 1a)。透射电镜检测结果证实 CNTs 具有中空的管状结构, 直径在 $10 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ (图 1b), 因其相互缠绕, 很难确定长度, 但可以确认其长径比在 100 以上。

主要是由于 CNTs 的比表面积和长径比大, 在与橡胶交联过程中有较多的交联点, 空间交联度大, 吸附在 CNTs 之间的橡胶分子链短, 当受到应力作用时, 橡胶分子链滑动距离短, 之后很快断裂。若 CNTs 的加入量较大, 则因 CNTs 分散性较差, 基体中的 CNTs 团聚体和多出缺陷 (孔洞), 以使 CNTs 的力学性能没有充分发挥。CNT 胶复合材料断口形貌观察表明, 断口处存在孔隙、未充分分散的 CNTs 聚团及被从基体中拔出的 CNTs 均说明 CNTs 在橡胶中的分散性以及和橡胶的交联程度等因素会直接影响其补强效果。欲充分发挥 CNTs 的力学性能优势, 必须进一步改善 CNTs 在橡胶中的分散状态并提高二者的界面结合性能。

CNTs 和炭黑作为复合补强剂, 能明显改善 CNT 橡胶复合材料的断裂伸长率小和黏度, 同时也提高了其拉伸强度与撕裂强度。如表 1 所示 NC2525 和 NC4010, 其中以 40 份炭黑和 10 份碳纳米管的配方为最佳。

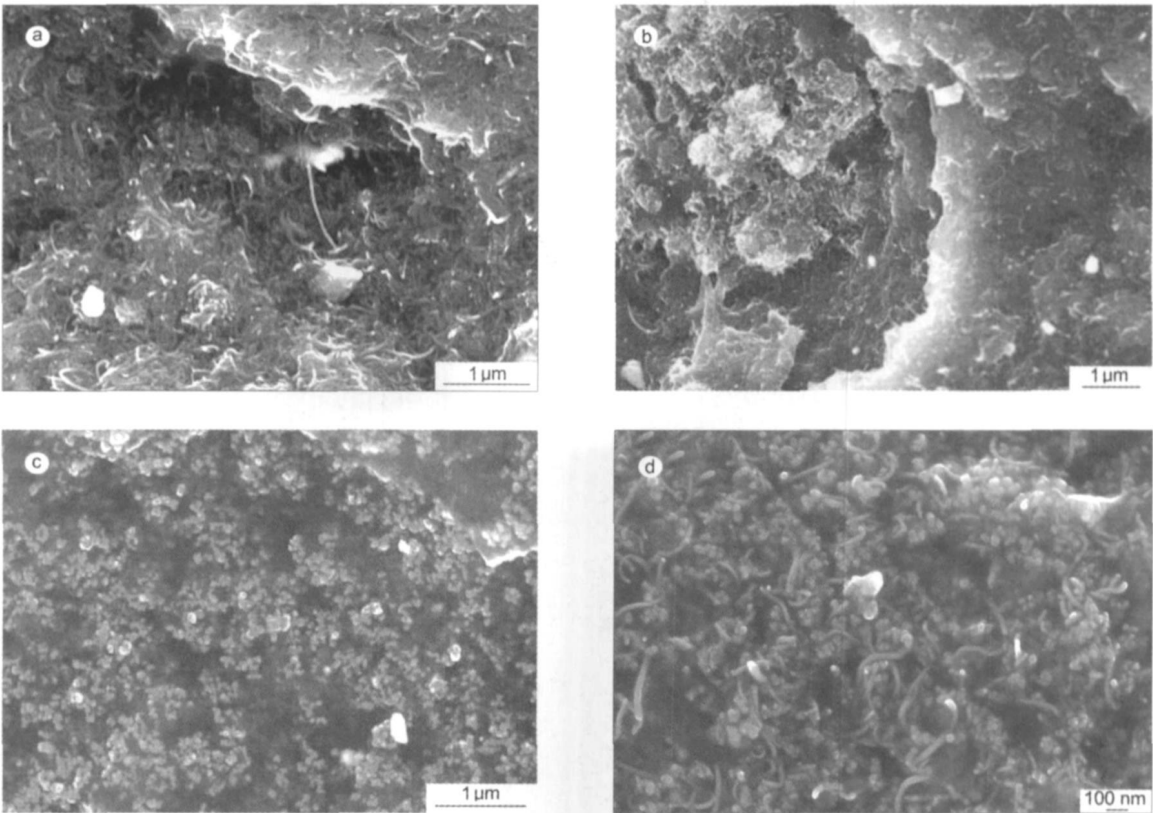


图 2 CNT 橡胶复合材料拉伸断面扫描照片· (a b) NC0050, (c)NC5000, (d) NC4010

Fig 2 SEM images of cross-section of CNT/rubber composites (a b) NC0050, (c) NC5000, and (d) NC4010 (Numbers of sample's name represent filler content For example NC4010 means 40 part of carbon black (N220) and 10 part of carbon nanotubes)

表 1 橡胶复合材料的性能

Table 1 Properties of rubber composites

Properties	NC0050	NC2525	NC4010	NC0030	NC5000	NC3000
Filler/ phr N220		25	40		50	30
Filler/ phr CNTs	50	25	10	30		
Shore A hardness Hs	78	75	68	72	62	52
Elastic modulus E /MPa	7	4.4	4.4	3.8	4.4	4.3
Tension set at 100% σ /MPa	7.9	3.8	2.6	4.1	1.6	1.3
Tension set at 200% σ /MPa		8	5.9	7.6	3.7	2.6
Tension set at 300% σ /MPa		12.4	10.4	9.8	7.5	5.1
Tensile strength σ /MPa	13.6	16.4	19.3	10.6	18.3	20.6
Elongation at break ε _b /%	200	404	470	311	534	602
Mooney viscosity ML ₁₊₄ (100℃) η /Pa·s	149	108	65	81	41	22
Tear strength σ /kN/m	43.6	60.5	78.4	35.7	74.0	70.2
Abrasion loss V _A /cm ³ ·km ⁻¹	0.049	0.110	0.112	0.118	0.137	0.134
Volume resistivity ρ _v /Ω·cm	6.21×10 ¹	9.34×10 ¹	1.91×10 ³	1.90×10 ²	2.48×10 ⁵	3.21×10 ⁶

Note: Numbers of sample's name are the same as in Fig 2.

CNT 橡胶复合材料力学性能的提高归因于 CNTs和炭黑的协同补强作用,其机理如图 3所示。传统炭黑补强是橡胶基体中炭黑通过橡胶分子链连接形成“葡萄串”结构。而加入 CNTs则是以催化剂为核心,其他 CNTs围绕催化剂而形成^[12](图 1b所示),通过橡胶分子链将 CNTs和周围的炭黑连在一

起,使其结构成为真正意义的“葡萄串”结构,其中 CNTs相当于葡萄串的“梗”。当受到外界应力作用时,不仅使吸附在炭黑之间的橡胶分子链的滑动和断裂,同时还使吸附在 CNTs和炭黑之间的橡胶分子链的滑动和断裂,这样使 CNTs在炭黑补强体系中起到“骨架”和“梁”的作用,形成统一的、整体的

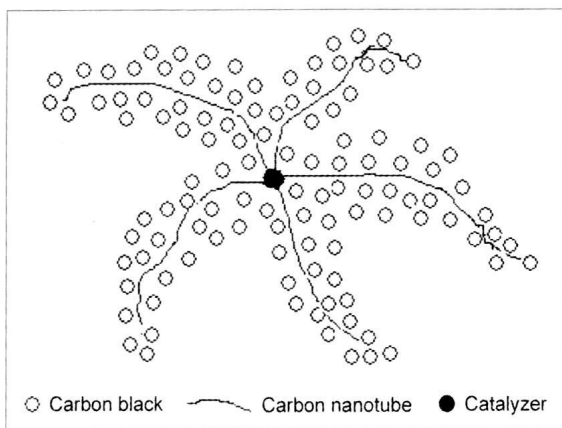


图 3 CNTs和炭黑复合补强机理图

Fig 3 Mechanism of improvement effect by CNTs and carbon black

补强结构,从而承受更多的载荷应力,达到整体补强作用,使 CNT 橡胶材料具有优良的拉伸强度和撕裂强度。

3.3 动态力学性能

图 4、图 5 分别为 CNT 橡胶复合材料的弹性模量 E 和损耗系数 $\tan(\delta)$ 随应变的变化关系曲线。CNTs 的加入可以显著提高硫化胶的动态模量,原因是由于 CNTs 具有大的长径比,在橡胶中形成了网络结构,呈现弹性结构体的作用,这种构造能够有效地抵抗橡胶的滑动变形,因而提高了胶料的动态模量。团聚体反映胶料弹性模量的大小, E 越大,胶料形变的可回弹性大,可释放的能量大。评价轮胎在行驶过程的滚动阻力,另一个比较重要的指标是损耗系数 $\tan(\delta)$ 。胶料形变的可回弹性越大,损耗系数越小,则滚动阻力越小。从以上信息可知,无论是单独加入 CNTs 还是和炭黑一起作为复合补强剂,与单独加炭黑相比,都具有优良的动态力学性能,可有效地减少轮胎在行驶过程的滚动阻力。

4 结论

(1) 加入 CNTs 能显著地提高 CNT 橡胶复合材料的硬度、定伸应力和门尼黏度,减少橡胶材料的磨耗;但拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率和黏度性能较差。

(2) CNTs 高的长径比及良好的导电性能,比炭黑更容易在橡胶中形成导电网络,有效提高橡胶复合材料的导电性能。

(3) CNTs 和炭黑作为复合补强剂时,由于二者之间的协同效应, CNTs 和炭黑在橡胶基体中成为真正意义的“葡萄串”结构,其中 CNTs 相当于葡萄

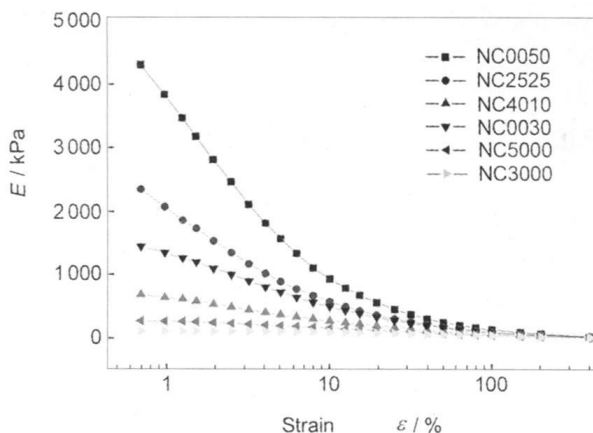


图 4 弹性模量随应变变化关系曲线

Fig 4 The relationship between elastic modulus and strain
(Numbers of sample's name are the same as in Fig 2)

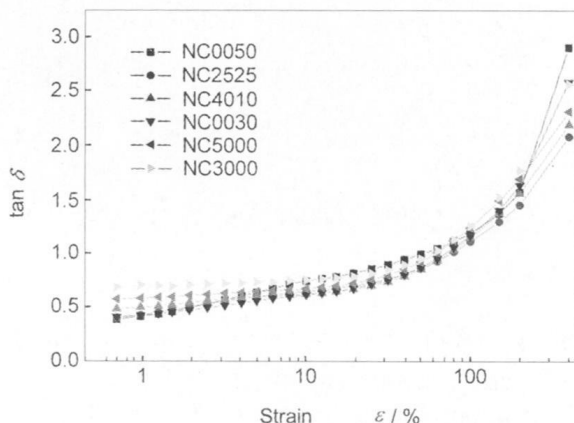


图 5 损耗系数 $\tan(\delta)$ 随应变变化关系曲线

Fig 5 The relationship between $\tan(\delta)$ and strain
(Numbers of sample's name are the same as in Fig 2)

串的“梗”。这种结构能够有效地改善单独加入 CNTs 所制橡胶复合材料性能的缺点。

(4) 加入 CNTs 的 CNT 橡胶复合材料具有优良的动态力学性能,可减少轮胎在行驶过程中的滚动阻力。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature 1991, 354(7): 56-58.
- [2] Ajayan PW, Stephan O, Colliex C. et al. A aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin nanotube composite [J]. Science 1994, 265(26): 1212-1215.
- [3] 魏 飞, 张 强, 辜伟中, 等. 碳纳米管阵列研究进展 [J]. 新型炭材料, 2007, 22(3): 271-281.
(WEI Fei, ZHANG Qiang, QIAN Wei-zhong et al. Progress on aligned carbon nanotube arrays [J]. New Carbon Materials 2007, 22(3): 271-282.)
- [4] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T. et al. Development of a dis-

- persion process for carbon nanotubes in a epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. *Polymer* 1999, **40** (21): 5967-5971.
- [5] 李 仲, 英 哲, 刘 敏, 等. 熔融纺丝方法制备纳米碳管 聚丙烯复合纤维及其拉伸性能 [J]. *新型炭材料*, 2005, **20**(2): 108-114.
(LI Zhong YING Zhe LIU Min, et al Preparation and tensile properties of MW CNT/polypropylene composite fibers by melt spinning [J]. *New Carbon Materials* 2005, **20**(2): 108-114.)
- [6] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, et al Mechanical and electrical properties of a MW CNT/epoxy composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2002, **62**(15): 1993-1998.
- [7] Sandler J K W, Kirk J E, Kinloch I A, et al Ultra-low electrical percolation in carbon nanotube-epoxy composites [J]. *Polymer* 2003, **44**: 5893-5899.
- [8] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composite [J]. *Applied Physics Letters* 2000, **76**(20): 2868-2870.
- [9] Wagner H D, Lourie O, Fekken Y, et al Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix [J]. *Applied Physics Letters* 1998, **72**(2): 188-190.
- [10] 隋 刚, 梁 吉, 朱跃峰, 等. CNTs/天然橡胶复合材料的硫化特性 [J]. *橡胶工业*, 2005, **52**(1): 5-8.
(SUIGang LIANG Ji ZHU Yue-feng, et al Vulcanizing behavior of carbon nanotubes/NR composite [J]. *Rubber Industry*, 2005, **52**(1): 5-8.)
- [11] 陈晓红, 宋怀河, 多壁 CNTs 填充丁苯橡胶复合材料的研究 [J]. *新型碳材料*, 2004, **19**(3): 214-218.
(CHEN Xiao-hong SONG Huai-he Multi walled carbon nanotube filled SBR rubber composites [J]. *New carbon materials* 2004, **19**(3): 214-218)
- [12] Wang Y, Wei F, Luo G H. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor [J]. *Chemical Physics Letters* 2002, **364**(5): 568-572.

The synergetic effect of carbon nanotubes and carbon black in a rubber system

FAN Zhuang-jun WANG Yao LUO Guo-hua LI Zhi-fei WEI Fei

(Department of Chemical Engineering Tsinghua University Beijing 100084, China)

Abstract Rubber/carbon composites were prepared by mixing multi-walled carbon nanotubes (MW CNTs), carbon black or a mixture of carbon black and MW CNTs with rubber by a laboratory two-roll mill. Results showed that MW CNTs could effectively improve elastic modulus, stress at a defined elongation, abrasion resistance and electrical properties compared to the carbon black additive. However, the tensile strength, tear strength, strain to failure, viscosity and processing properties of the MW CNT based composites were rather poor. The properties of the composites with both MW CNTs and carbon black added were improved effectively by the formation a grape-cluster-like reinforcing structure. When the weight ratio of MW CNTs to carbon black was 1:4, the tear strength (78.4 kN/m), hardness (68) and abrasion loss ($0.112 \text{ cm}^3/\text{km}$) of the rubber/MW CNT-carbon black composite were better than those of the rubber/carbon black composite and the strain to failure (470%) and viscosity ($65 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) were better than those of the rubber/MW CNT composite. The rubber/MW CNT composites had excellent dynamic mechanical properties and could be used in tyres with low roll hysteresis and fatigue loss resistance.

Keywords Multi-walled carbon nanotubes Rubber Composites Property

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (20236020).

Corresponding author: WEI Fei Professor. E-mail: weifei@fhot.org

Author introduction: FAN Zhuang-jun (1973-), male, Ph.D., engaged in the research of carbon materials composite. E-mail: fanzhj666@163.com