

球磨法短切碳纳米管及其天然橡胶复合材料的性能

李 芬¹, 王文才¹, 卢咏来¹, 张立群^{1,2*}

(1. 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; 2. 北京化工大学 教育部纳米材料制备与应用科学重点实验室, 北京 100029)

摘要: 研究球磨法短切碳纳米管及其天然橡胶(NR)复合材料的性能。结果表明: 碳纳米管能够显著提高 NR 的 100% 和 300% 定伸应力, 但随着球磨时间的延长, 碳纳米管长度减小, 碳纳米管/NR 复合材料定伸应力逐渐降低; 当球磨时间在 5 h 以内, 复合材料热导率基本不变甚至有微弱提高, 之后随着球磨时间的进一步延长, 热导率开始下降。

关键词: 短切碳纳米管; 天然橡胶; 球磨; 定伸应力; 热导率

中图分类号: TQ332.6; TQ330.38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)12-0716-06

提高橡胶材料导热能力对于轮胎行业在节能、安全、延长产品寿命等方面具有重要意义, 其一方面可节能和提高制品硫化均匀性, 另一方面可将高速运转中产生的滞后生热向外部传导, 降低内部温升, 提高轮胎寿命和使用安全性。橡胶材料热传导能力很差(热导率 $0.1 \sim 0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 提高其热导率的方法主要是填充导热填料^[1-2]。理想的导热填料应在提高复合材料热导率的同时不影响其力学性能, 甚至能够起到补强作用^[3-4]。目前的导热填料如金属颗粒、金属氧化物颗粒、陶瓷颗粒等, 在填充量很大的情况下可达到较高的热导率, 但对制品的加工性能、力学性能和弹性不利。

碳纳米管碳-碳键 sp^2 杂化结构产生的高模量、高导热、低密度、高柔性等独特优势, 使其有望成为橡胶材料首选的理想导热补强材料。碳纳米管用于橡胶中提高导热性能的报道很多^[5-7], 但得到的热导率远低于预期。提高导热性能的关键是形成导热网络通路, 影响因素有碳纳米管的分散、长径比、取向等。碳纳米管高长径比对于提高材料导热性能有利, 但也有负面作用^[8], 如影响分散性, 导致材料加工性能和弹性差, 取向困难, 限制了碳纳米管在轮胎中的应用。降低碳纳米管长度可解缠结和促进分散, 亦可提高热导率^[9-10]。

本工作制备球磨法短切碳纳米管, 考察短切

碳纳米管/天然橡胶(NR)复合材料的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

多壁碳纳米管, 纯度大于 95%, 管径 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 长度 $5 \sim 50 \mu\text{m}$, 清华大学提供; NR, 牌号云标一号, 云南西双版纳东风农场产品。

1.2 配方

NR 100, 碳纳米管 10, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 4020 2, 防老剂 RD 1, 促进剂 NS 1, 硫黄 2。

1.3 试样制备

1.3.1 球磨法短切碳纳米管

使用南京南大仪器厂生产的 QM-3B 型高能摆振球磨机对原始碳纳米管进行球磨, 加入 $3 \sim 5$ 滴无水乙醇作助磨剂, 每球磨 1 h 后停止工作 0.5 h, 以防热量积累导致温度过高造成碳纳米管结构破坏。制备球磨时间为 2, 5, 10 和 16 h 的短切碳纳米管, 静置于空气中待乙醇挥发干净。

1.3.2 碳纳米管/NR 复合材料

NR 在上海橡胶机械厂生产的 SK-160 型两辊开炼机上塑炼, 然后按照配方以配合剂、碳纳米管、硫黄的顺序加料, 混炼约 10 min。采用北京环峰化工机械实验厂生产的 LH-2 型转子硫化仪在 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定 t_{90} , 在浙江湖州东方机械厂生产的 XQLB-350 \times 350 型平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $145 \text{ }^\circ\text{C} \times t_{90}$ 。

基金项目: 国家“973”计划项目(2011CB932600)

作者简介: 李芬(1986—), 女, 河北邢台人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事弹性体补强的研究。

* 通信联系人

1.4 测试分析

使用日本日立公司 H-800 型透射电子显微镜(TEM, 测试电压为 200 kV)和日本电子公司 JEM-3010 型高分辨 TEM(测试电压为 300 kV)对碳纳米管及其 NR 复合材料进行微观形貌的观察和分析;使用日本日立公司 S-4700 型扫描电子显微镜(SEM, 测试电压为 20 kV)观察在液氮中冷冻掰断复合材料断面的微观形貌;使用法国 Horiba 公司 HR800 型拉曼光谱仪和美国麦克公司 ASAP 2010-M 型多功能吸附仪(测试 BET 法比表面积)对原始碳纳米管和短切碳纳米管进行性质表征。

使用深圳市新三思材料检测有限公司 CMT4104 型橡胶万能材料试验机测试复合材料的拉伸性能,采用哑铃形试样,宽度 6 mm;使用美国阿尔法科技有限公司 RPA-2000 型橡胶加工分析仪进行应变扫描试验,混炼胶测试条件为:温度 60 ℃、频率 1 Hz、应变幅度 0.28%~500%,硫化胶测试条件为:温度 60 ℃、频率 10 Hz、应变幅度 0.28%~40%;使用美国 LaserComp 公司 FOX50 型热流量仪测定复合材料热导率,试样尺寸为 $\Phi 51$ mm \times 6 mm,测量时两接触面温度分别设定为 50 和 30 ℃。

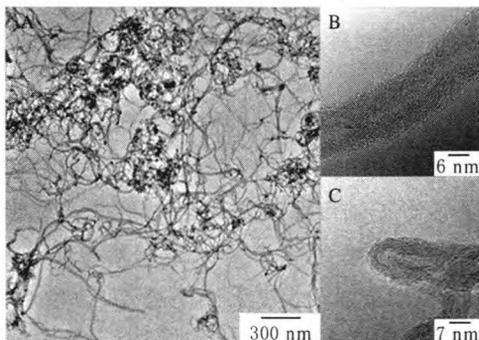
2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的结构和性质

2.1.1 碳纳米管的微观形貌

原始碳纳米管的高分辨 TEM 照片见图 1。

碳纳米管是由碳-碳六元环组成的石墨片层圆柱结构,具有超大长径比和良好柔性。从图 1



B 和 C 为 A 的局部放大照片。

图 1 原始碳纳米管的高分辨 TEM 照片

(A)可见,原始碳纳米管较长,极易弯曲,彼此穿插、缠绕严重。从图 1(B)和(C)可见,原始碳纳米管管径为 10~25 nm,管壁呈整齐石墨片层形貌[图 1(B)],有自然封闭半球形端口[图 1(C)]。

球磨时间不同的短切碳纳米管的 TEM 照片见图 2。

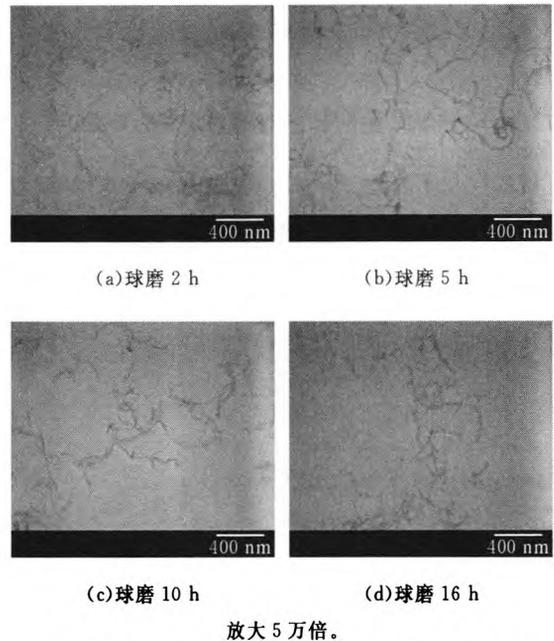


图 2 球磨时间不同的短切碳纳米管的 TEM 照片

从图 2 可见,球磨处理后碳纳米管显著变短,弯曲程度降低,穿插、缠绕现象消失,通过简单超声处理即很容易彼此分开形成均匀无水乙醇悬浮液。使用图像分析软件(Image-Pro Plus)对图 2 进行统计得碳纳米管长度分布情况(见图 3)。随着球磨时间的延长,碳纳米管长度减小,球磨 2, 5, 10 和 16 h 的碳纳米管平均长度分别为 674, 384, 318 和 262 nm,达到了降低碳纳米管长径比的预期目的。在球磨处理条件(磨球数量、大小等)不变时,起初碳纳米管长度下降较快,之后降势趋缓,长度变得均一,分布变窄,最终趋于稳定。

碳纳米管受高速运动的磨球冲击挤压,受力处会弯折和断裂,产生缺陷和新断口。断裂方式不同,断口形态也不同。球磨 1 h 后碳纳米管的高分辨 TEM 照片如图 4 所示。

从图 4(A)可见碳纳米管弯曲成近似直角状,石墨层排列扭曲,进一步冲击有可能断开产生新断口;图 4(B)中碳纳米管断口不平整,错层和褶

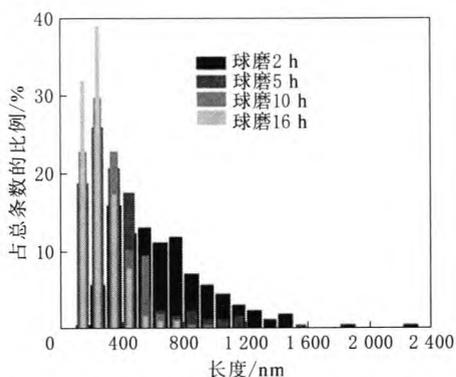


图3 球磨时间不同的短切碳纳米管的长度分布

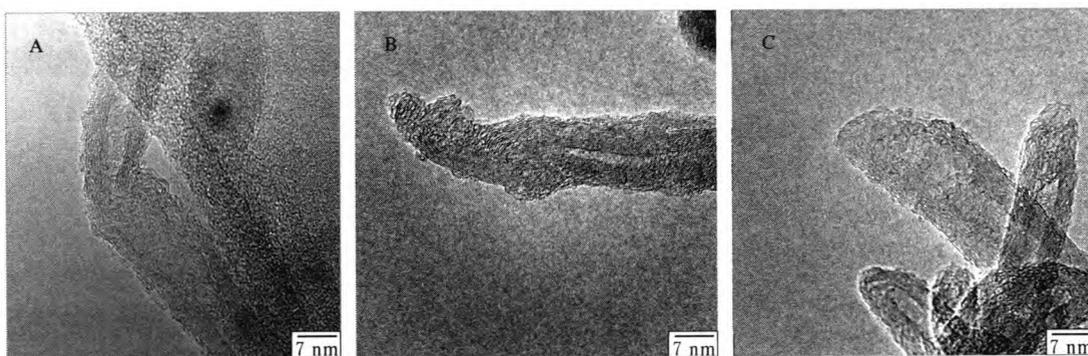


图4 球磨1 h后碳纳米管的高分辨TEM照片

纳米管比表面积增大。这是由于碳纳米管被磨球撞击断裂或产生缺陷,断裂会暴露出部分内表面,缺陷处对分子的吸附也会加强。此外,由于碳纳米管堆积密度降低,管间区域尺寸发生变化,也对比表面积产生影响。提高碳纳米管比表面积可增强填料与橡胶分子链的相互作用力。

拉曼光谱是表征碳纳米管规整度的常用方法,可有效表征石墨结构材料的石墨化程度。D模(波数为 1580 cm^{-1})与G模(波数为 1354 cm^{-1})强度或峰面积的比值 $[I(D)/I(G)]$ 可以表征材料的石墨化程度,该比值越大,材料的缺陷即非石墨结构越多。球磨时间不同的短切碳纳米管的拉曼光谱见图5。

一般碳纳米管经过球磨之后弯折或者断裂会降低规整度,但图5中 $I(D)/I(G)$ 随球磨时间延长数值增幅并不显著。分析原因可能是由于多壁碳纳米管缺陷较多,D模强度本身很高,以至球磨引起D模强度增量相对很小,管壁仍保持石墨化结构。

2.2 碳纳米管/NR复合材料的性能

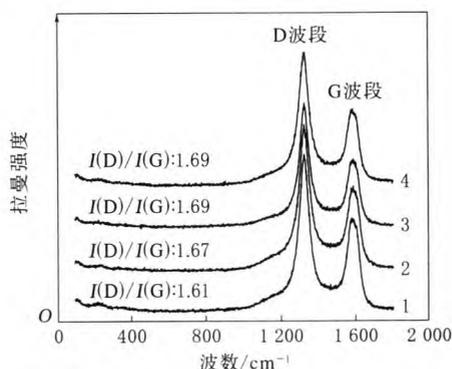
2.2.1 硫化特性

原始及短切碳纳米管/NR复合材料的硫化

皱堆积在端口处,内表面被封住;图4(C)中碳纳米管断口齐整,无赘余无定形碳,可能是从碳纳米管弯曲处脆性折断所致。断口处碳原子可能会形成不饱和键或悬挂键,类似炭黑表面的石墨微晶区域或无定形结构,有利于碳纳米管与橡胶分子链的物理吸附或化学结合。

2.1.2 碳纳米管的性质表征

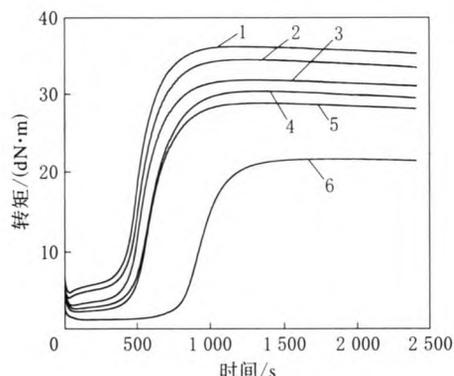
原始碳纳米管和球磨5,10和16 h的短切碳纳米管的BET比表面积分别为 $207.3, 234.6, 236.2$ 和 $248.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可见球磨时间延长,碳



1—原始碳纳米管;2~4—分别为球磨5,10和16 h的短切碳纳米管。

图5 球磨时间不同的短切碳纳米管的拉曼光谱曲线见图6。

从图6可见,加入碳纳米管极大地提高了材料模量。模量大小主要取决于橡胶分子链交联和填料对橡胶分子链束缚情况,碳纳米管长径比越大,越易缠结成网络结构,对分子链包容束缚作用越大,模量提高越大,但加工性能变差。此外,加入碳纳米管能够缩短胶料焦烧时间和正硫化时间,分析认为碳纳米管形成网络能够将热量很快导入胶料内部使之发生交联反应,从而缩短硫化时间。



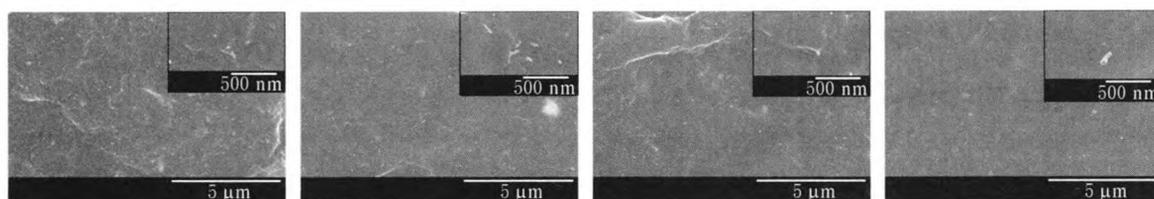
1—原始碳纳米管/NR 复合材料;2~5—分别为球磨 2,5,10 和 16 h 的短切碳纳米管/NR 复合材料;6—NR。

图 6 原始及短切碳纳米管/NR 复合材料的硫化曲线

2.2.2 微观形貌

碳纳米管/NR 复合材料冷冻断面的 SEM 照片见图 7。从图 7 可见,碳纳米管端头分布基本均匀,随着碳纳米管长度的减小,断面端头减少,露出长度缩短,易被基体回弹覆盖。高倍照片显示受力后基体有随碳纳米管拔出趋势,证明填料及填料网络与基体有一定相互作用力。

碳纳米管/NR 复合材料的 TEM 照片见图 8。从图 8 可见,碳纳米管在基体中分布较均匀,无大团聚体,但存在富集区和稀少区。随着球磨时间延长,碳纳米管长度减小,大范围缠绕束缚作用减弱,有利于机械共混。但当球磨时间进一步



(a)原始碳纳米管

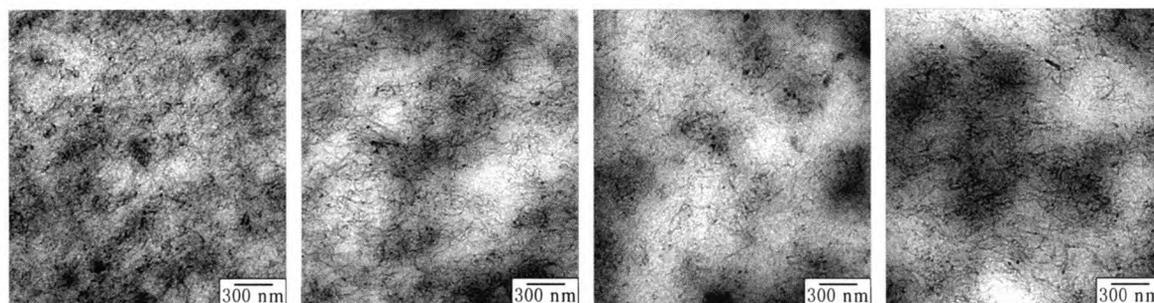
(b)球磨 2 h

(c)球磨 5 h

(d)球磨 16 h

大图放大 1 万倍,右上角小图放大 10 万倍。

图 7 碳纳米管/NR 复合材料冷冻断面的 SEM 照片



(a)原始碳纳米管

(b)球磨 2 h

(c)球磨 5 h

(d)球磨 16 h

图 8 碳纳米管/NR 复合材料的 TEM 照片

延长,碳纳米管长度更短,比表面积增大,填料间范德华力进一步增大,在没有添加分散剂的情况下碳纳米管聚集情况加重,聚集体尺寸增大。

2.2.3 物理性能

NR 由于拉伸结晶具有较高的拉伸强度,但一般使用状态下应变较小时强度较低,因此亟需提高其 100%和 300%定伸应力。碳纳米管相当于长径比很大的高模量纳米空心纤维,依据复合材料应力传递理论,应力可直接传递到碳纳米管和碳纳米管所形成的网络结构,因此能够大幅提高复合材料小形变下的定伸应力。碳纳米管/NR

复合材料的物理性能见表 1。

从表 1 可见:将原始碳纳米管加入橡胶基体中,材料硬度、定伸应力和拉断永久变形提高;降

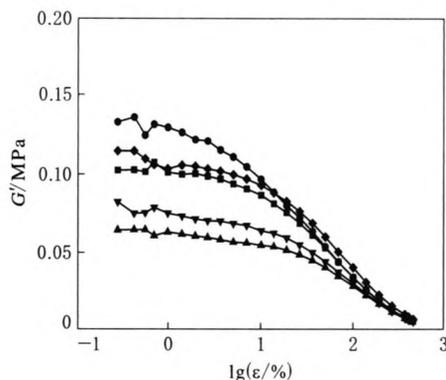
表 1 碳纳米管/NR 复合材料的物理性能

项 目	原始碳纳 米管/NR	短切碳纳米管/NR				NR
		2 h	5 h	10 h	16 h	
邵尔 A 型硬度/度	66	64	60	56	56	41
100%定伸应力/MPa	3.0	2.5	2.0	1.6	1.6	0.9
300%定伸应力/MPa	10.2	8.8	7.3	5.9	5.7	2.2
拉伸强度/MPa	21.5	21.5	25.6	23.5	24.3	27.0
拉断伸长率/%	511	540	592	600	588	684
拉断永久变形/%	28	28	28	20	20	20

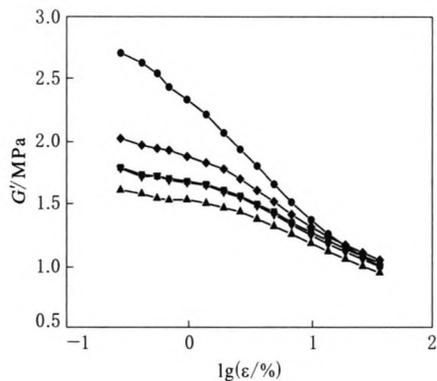
低碳纳米管长度,复合材料定伸应力减小,这与应力传递理论一致。碳纳米管球磨 10 和 16 h 的复合材料定伸应力相差不大,可以认为长径比降至一定程度后对定伸应力影响减弱,因此复合材料保持较好定伸性能的关键是保持碳纳米管长径比稳定且大小适宜。

2.2.4 动态性能

碳纳米管/NR 复合材料应变(ϵ)扫描曲线见图 9 和 10,图中 G' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。



(a) 混炼胶



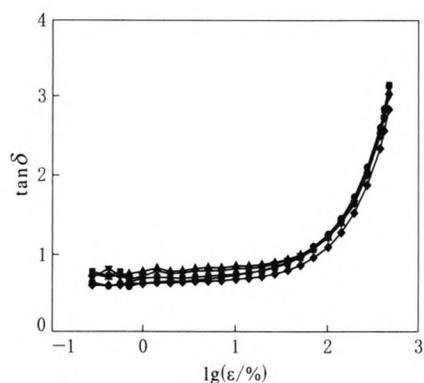
(b) 硫化胶

●—原始碳纳米管/NR 复合材料;◆,■,▼和▲—分别为球磨 2,5,10 和 16 h 的短切碳纳米管/NR 复合材料。

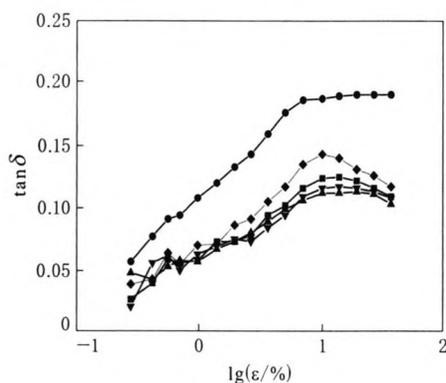
图 9 碳纳米管/NR 复合材料的 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

从图 9 可见,碳纳米管越长,初始模量越高,这是由于长度大易相互缠绕搭接成穿插互锁网络结构,小应力下彼此支撑,随着应变继续增大,网络结构被拉紧,穿插缠绕的网络结构更易聚集成较大团聚体,模量下降较快。球磨后碳纳米管长径比逐渐减小,缠绕现象得到缓解,碳纳米管间平均距离增大,形成的网络结构刚度降低,小应力下不易聚集,对保持初始模量起到一定作用。

$\tan\delta$ 大小反映材料内部摩擦生热高低。从



(a) 混炼胶



(b) 硫化胶

注同图 9。

图 10 碳纳米管/NR 复合材料的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线

图 10 可见,碳纳米管越长, $\tan\delta$ 值越高。

2.2.5 导热性能

原始碳纳米管/NR 复合材料和球磨 2,5 和 16 h 的短切碳纳米管/NR 复合材料以及 NR 的热导率分别为 0.20, 0.21, 0.19, 0.16 和 0.14 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。可见球磨时间不足 5 h,复合材料热导率基本无变化甚至有微弱提升;球磨时间为 16 h 时,复合材料热导率降低较多。导热性能受碳纳米管长径比的影响相对力学性能要小,原因在于提高复合材料热导率,不仅需要碳纳米管具有一定长径比,还在于形成有效的导热通路,并需尽量降低界面热散射。碳纳米管长径比减小后,其传导效率有所损失,但弯曲缠绕现象缓解,碳纳米管更直、更分散,导热方向性提高。但碳纳米管过短会暴露更多端口,增加界面热阻。

3 结论

(1) 球磨法可有效降低碳纳米管长径比,随着碳纳米管长度的减小,碳纳米管比表面积增大,混

炼加工性能变好。

(2)碳纳米管能够显著提高 NR 定伸应力,但随着球磨时间的延长,碳纳米管/NR 复合材料定伸应力逐渐降低。当球磨时间在 5 h 以内,复合材料热导率基本不变甚至有微弱提高,之后随着球磨时间的进一步延长,热导率开始下降。

参考文献:

- [1] 张立群,耿海萍,朱虹. 导热高分子材料的研究和开发进展[J]. 合成橡胶工业,1998,21(1):57-62.
- [2] 张立群,伍社毛,耿海萍. 导热天然橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业,1998,21(4):207-211.
- [3] 王振华,卢咏来,张立群. 纳米氧化锌/EPDM 复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(10):581-587.
- [4] Wang Z H, Lu Y L, Zhang L Q. Preparation of Nano-zinc Oxide/EPDM Composites with both Good Thermal Conductivity and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,119(2):1144-1155.
- [5] 何强,卢咏来,陈琪,等. 碳纳米管/Al₂O₃/硅橡胶导热复合材料结构和性能的研究[J]. 特种橡胶制品,2009,30(2):1-6.
- [6] Das A, Stöckelhuber K W, Jurk R. Modified and Unmodified Multiwalled Carbon Nanotubes in High Performance Solution-Styrene-Butadiene and Butadiene Rubber Blends [J]. Polymer,2008,49(24):5276-5283.
- [7] Lorenz H, Fritzsche J, Das A. Advanced Elastomer Nanocomposites Based on CNT-Hybrid Filler Systems[J]. Composites Science and Technology,2009,69(13):2135-2143.
- [8] Yoong Ahm Kim, Takuaya Hayashi, Morinobu Endo. Fabrication of Aligned Carbon Nanotube-filled Rubber Composite [J]. Scripta Materialia,2006,54(1):31-35.
- [9] Song P C, Liu C H, Fan S S. Improving the Thermal Conductivity of Nanocomposites by Increasing the Length Efficiency of Loading Carbon Nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2006,88(15):15311.
- [10] Wang S R, Liang R, Wang B. Dispersion and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Composites[J]. Carbon,2009, 47(1):53-57.

收稿日期:2013-06-06

Preparation of Short Carbon Nanotubes (CNTs) through Ball Milling and Properties of Short CNTs/NR Composites

LI Fen, WANG Wen-cai, LU Yong-lai, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The carbon nanotubes (CNTs) were chopped through ball milling, and the properties of short CNTs/NR composites were studied. The results showed that CNTs could observably improve the modulus at 100% and 300% elongation of NR, and as the milling time extended, the tube length decreased, and the modulus of short CNTs/NR composites decreased. The thermal conductivity of composites maintained almost unchanged when the milling time was less than 5 h, and then dropped down otherwise.

Key words: short carbon nanotubes; natural rubber; ball milling; modulus; thermal conductivity

一种橡胶门尼粘度的在线自动测量方法

中图分类号:TQ330.4⁺92 文献标志码:D

由天津大学申请的专利(公开号 CN 102303377A, 公开日期 2012-01-04)“一种橡胶门尼粘度的在线自动测量方法”,提供了一种橡胶门尼粘度的在线自动测量方法,即将橡胶混炼后由质量监测系统采集到的终炼胶质量指标中的流变参数与门尼粘度在线预测模型自动连接,并设定流变参数新样本为 x_{new} ;再将其输入门尼粘度

在线预测模型中,自动输出门尼粘度值 y_{new} ,然后读取门尼粘度值 y_{new} 后将其传输给质量监测系统,根据其门尼粘度预设值的对比进行相应的工艺调整,自动检测是否有流变参数新样本 y_{new} 输入。如果是,预测流程继续进行;如果否,预测流程结束。该方法在不增加采样负担、最大限度地降低质量检测结果滞后性的同时极大地节约了生产成本。

(本刊编辑部 赵 敏)