

炭黑/煤矸石/碳纳米管复合填料对天然橡胶性能的影响

许 逵¹, 陈 静^{2*}, 潘荣楷², 彭 政¹, 苗碗根², 马 琳²

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业部热带作物产品加工重点实验室, 广东 湛江 524001; 2. 岭南师范学院 化学化工学院, 广东 湛江 524048)

摘要: 研究炭黑/煤矸石/碳纳米管(CNTs)复合填料体系对天然橡胶(NR)性能的影响。结果表明: CNTs延迟硫化效应明显; 相比炭黑, 煤矸石对硫化具有促进作用; 在填料用量相同的条件下, 单独由炭黑填充的NR有最大的交联密度, CNTs对交联密度影响不明显; 当煤矸石/炭黑/CNTs用量比为17.5/16.5/1时, 复合填料填充NR具有良好的综合性能。

关键词: 碳纳米管; 煤矸石; 炭黑; 天然橡胶; 补强

中图分类号: TQ330.38⁺1; TQ333.1/.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)03-0155-05

天然橡胶(NR)由于综合性能优异, 被广泛用于工业、农业、国防、交通、医疗卫生等领域。几乎所有橡胶必须经过补强才能用来制备有用的橡胶制品。传统的补强剂炭黑和白炭黑的原生粒子很小, 视密度低, 混合时极易飞扬, 而且由于相互聚集倾向很强, 导致分散不均匀和混合能量损耗较大, 因此人们进行了大量橡胶补强替代材料的研究, 大致可以总结为以下几类: 1) 纤维类, 包括剑麻、菠萝、椰子壳、洋麻、红麻韧皮、水解木质素等天然纤维和锦纶、聚酯等合成材料; 2) 天然矿物, 包括高岭土、伊利土、蒙脱土、凹凸棒土、海泡石、绢云母等硅酸盐类粘土矿物, 以及煤矸石、粉煤灰、石墨矸石、碳酸钙、硅藻土、粉石英、陶土等; 3) 其他, 包括淀粉、羧酸盐类、氢氧化镁等。一些研究者还将无机纳米填料引入到橡胶工业中, 如碳纳米管(CNTs)、纳米二氧化硅和碳酸钙等, 制备橡胶纳米复合材料, 使其获得优异的物理性能。

本课题组对煤矸石、粉煤灰、石墨矸石等矿物用于NR的补强进行了一系列研究^[1-2], 在设定的试验条件下, 得到煤矸石填充NR的最佳改性条件。

基金项目: 农业部热带作物产品加工重点实验室资助项目(KLTCP201301)

作者简介: 许逵(1964—), 男, 广东湛江人, 中国热带农业科学院农产品加工研究所副研究员, 学士, 主要研究高分子材料的性能及其应用。

*通信联系人

CNTs由于具有良好的力学、电学、磁学、光学、热学和化学性能, 用于聚合物基体可提供优异的补强性能并提高抗疲劳性能, 但其价格远高于炭黑, 并且在橡胶中的分散性差, 因此在复合填料中, 以煤矸石粉和炭黑为主要原料, 添加少量CNTs达到改善橡胶综合性能的目的。本工作拟结合炭黑和CNTs的优点, 以利用煤矸石资源、降低成本和提高橡胶的综合性能为目标, 先制备CNTs/NR母料, 再利用机械混炼法制备炭黑/煤矸石/CNTs与NR混合胶料, 对NR复合材料的性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号SCR5, 海南琼海天宝橡胶工贸有限公司产品; 浓缩天然胶乳, 广东茂名农垦局高州橡胶加工中心产品; 环氧化天然橡胶(ENR)胶乳, 环氧化程度40%, 中国热带农业科学院农产品加工研究所提供; 煤矸石粉, 平均粒径约25 μm , 福建永安市新超矿业有限公司提供; 高耐磨炭黑N330, 平均粒径29 nm, 酸值5.5, 天津海豚炭黑有限公司产品; CNTs, 纯度大于97%, 直径10~20 nm, 长度5~15 μm , 深圳纳米港有限公司产品; 硫黄、氧化锌、促进剂NS等均为工业级市售品; 氨水、甲苯、丙酮、十二烷基硫酸钠(SDS)、氢氧化钾、乙酸、浓硝酸、浓硫酸、硬脂酸为分析纯市售品。

1.2 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,广东省湛江机械厂产品; XLB-D型平板式硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;3365型万能材料拉力机,美国英斯特朗公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;IR-6700型傅里叶红外线光谱(FTIR)仪,美国Nicolet公司产品;S-4800型冷场发射扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.3 CNTs的纯化和改性

称取一定量的CNTs于烧杯中,加入 $2.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液,超声分散30 min后转移到三颈圆底烧瓶中,油浴加热至 105°C 左右,机械搅拌回流10 h。转移该混合液于烧杯中,静置,除去上层清液,加入去离子水洗涤,重复上述清洗过程,直至其pH值接近7。然后用 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜抽滤,烘干,得到纯化的CNTs。量取适量浓硫酸、浓硝酸,以体积比为3:1置于烧杯中,混合均匀,备用。称取一定量的CNTs加入到装有适量上述制备好的酸混合液的烧杯中,静置,放到超声波清洗机中超声振荡2 h。移至砂芯漏斗中减压抽滤,并用去离子水洗涤至中性,最后于 80°C 烘箱中烘干,备用。室温下,将一定浓度的ENR与适量的CNTs混合,用恒温磁力搅拌器搅拌1 h、停放4 h后,放置于烘箱中于 85°C 烘干,制备一系列不同ENR质量分数的改性CNTs^[3]。

1.4 CNTs结合胶含量的测定

首先将盛有2.0 g NR(干胶)和75 mL甲苯的三口烧瓶置于电热套中缓慢升温,控制温度在 50°C 左右并搅拌,使橡胶完全溶解,随后分别加入1.0 g质量分数为0.05,0.10,0.15,0.20和0.25的ENR改性CNTs,在搅拌下充分反应10 h。反应完全后,将反应物倒入烧杯中并置于 80°C 烘箱中烘干,然后对烘干产物进行称量,并将其置于一定量的甲苯中浸泡3 d,取出后加入一定量的丙酮浸泡1 d,最后,将未溶解的反应产物烘干,称量。计算其结合胶质量分数。

1.5 CNTs/NR母料的制备

将一定量所测结合胶质量分数最大的ENR改性CNTs试样与SDS按照质量比为10:3的比例混合,加入适量的蒸馏水,超声振荡1 h,将分散好的CNTs加入到天然胶乳中,超声振荡5 min,再加

入适量乙酸使胶乳凝聚,然后减压抽滤,并反复洗涤至中性,置于 65°C 烘箱中干燥,制备出CNTs用量为10份(相对于100份NR干胶)的CNTs/NR母料。

1.6 煤矸石的高温煅烧及改性

用瓷坩埚装一定量的煤矸石粉,盖上坩埚盖,置于 800°C 高温炉中煅烧,保温1 h。在炉内冷却至 500°C 左右取出,在室温下骤冷,冷却后在电动搅拌器的高速搅拌下,用胶头滴管缓慢滴入质量分数为0.20的偶联剂KH570(乙醇溶液),直至所用偶联剂的质量为煤矸石粉质量的1.5%,加完后继续高速搅拌30 min,使偶联剂与试样完全均匀混合,至 60°C 真空干燥器中干燥。

1.7 混炼胶的制备、硫化及性能测试

试验配方:NR 100,填料 35,氧化锌 2.5,硬脂酸 2,硫黄 2.25,促进剂NS 0.7。

混炼按照国家标准在开炼机上进行,加料顺序为:NR→CNTs/NR母料→硬脂酸、氧化锌→改性煤矸石粉→促进剂、硫黄,薄通6次后放大辊距下片。制得的混炼胶用平板硫化机于 $150^\circ\text{C} \times t_{90}$ 条件下硫化。

t_{90} 和拉伸性能等按相应国家标准测定。

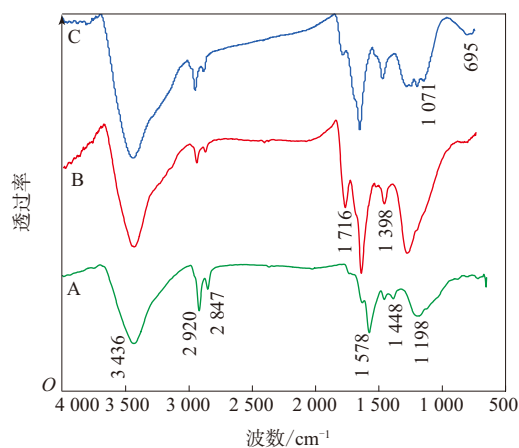
1.8 交联密度的测定

称取2.0 g的NR硫化胶,采用平衡溶胀法将圆形试样放在装有适量甲苯的磨口瓶中,盖紧瓶盖,放在 25°C 的恒温烘箱中溶胀48 h后取出。用滤纸迅速吸净表面溶剂,立即放入已知质量的称量瓶中,盖好瓶盖,用分析天平称取其质量,然后将试样在 50°C 真空干燥箱中干燥至质量恒定,再称其质量。根据称量结果计算硫化胶的交联密度^[4]。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

CNTs的FTIR分析结果如图1所示。从图1可以看出,未处理CNTs(A)和纯化CNTs(B)在 3436 cm^{-1} 处都有吸收峰,应为试样中水的—OH的特征吸收峰,纯化CNTs的峰形更明显,说明在强氧化作用下使CNTs表面带上了一定数量的羟基。与未纯化CNTs的谱线相比,纯化CNTs的谱线在 1716 和 1398 cm^{-1} 处出现了C=O的伸缩振动特征峰和—COO⁻对称伸缩振动峰,说明经纯化处理的CNTs



A—CNTs原料;B—纯化CNTs;C—ENR改性CNTs。

图1 CNTs的红外光谱

表面成功地引入了羧基。CNTs纯化后,氧原子与CNTs上的缺陷处或七元环、五元环上或悬挂的碳原子结合生成活性基团,从而使CNTs的端头打开并形成羧基^[5]。对CNTs进行表面改性,可以增大CNTs与水的相容性,为其能够较稳定地分散在胶乳基体中提供了前提条件。ENR改性CNTs(C)在 2920 cm^{-1} 处的峰形更加明显,在 1071 cm^{-1} 处出现一个弱吸收峰,可能是由于环氧化过程中发生二次开环副反应所致^[6]。

2.2 CNTs结合胶含量

ENR质量分数为0,0.05,0.10,0.15,0.20和0.25的改性CNTs作为填料时,结合胶质量分

别为0.936 6,0.956 2,0.976 2,0.984 6,0.953 0和0.934 7。由此可见,随着ENR含量的增大,结合胶的质量分数先增大后减小,在ENR质量分数为0.15时,结合胶的质量分数最大。当ENR质量分数小于0.15时,随着ENR含量的增大,极性基团增多,与CNTs的相互作用增强,结合胶的质量分数增大;当ENR的质量分数超过0.15时,结合胶质量分数反而减小,这是由于ENR的分子链上极性基团含量高,非极性链段短,柔性降低,ENR与NR的相互作用减弱的缘故。ENR改性CNTs与NR基体之间形成较强的界面层,这对改善CNTs填充NR的结构和性能起重要作用。

2.3 NR复合材料的硫化特性和物理性能

NR复合材料的硫化特性和物理性能如表1所示。硫化特性测试结果中的 M_L 和 M_H-M_L 分别反映橡胶复合材料的粘性和交联密度。对比试样B-NR与B-CNTs,随着CNTs用量增大, M_L 增大,但 M_H-M_L 却有减小趋势。这是由于CNTs有较大的比表面积,可吸附体系内的促进剂和其他配合剂,使橡胶基体中配合剂的浓度降低,交联密度下降^[7]。对比3种复合填料(B-h1,B-h2和B-h3)填充NR, M_L 变化不规律,但随着CNTs用量的增大, M_H-M_L 有减小趋势,这与单独填充CNTs的NR变化一致。比较B-CB,B-CG和B-CB-CG三个试

表1 NR复合材料的硫化特性和物理性能

项 目	试样编号								
	B-NR	B-CNTs-1	B-CNTs-2	B-CG	B-CB	B-CG-CB	B-h1	B-h2	B-h3
填料用量/份									
煤矸石	0	0	0	35	0	17.5	17.5	17.5	17.5
炭黑	0	0	0	0	35	17.5	17.0	16.5	15.5
CNTs	0	1	2	0	0	0	0.5	1	2
硫化特性									
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.85	0.93	1.05	0.72	0.56	1.03	0.76	1.20	0.98
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.46	4.51	4.48	9.20	11.45	10.31	9.88	10.31	9.99
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	3.61	3.58	3.43	8.48	10.89	9.28	9.12	9.11	9.01
t_{10}/min	1.38	2.02	2.28	3.38	4.01	3.38	3.13	3.20	3.28
t_{90}/min	14.17	18.03	22.19	9.18	10.28	10.42	9.58	10.05	10.34
t_{s1}/min	2.29	3.30	4.20	3.45	3.58	3.41	3.16	3.23	3.31
t_{s2}/min	4.37	5.51	8.59	4.15	4.25	4.12	3.47	3.53	4.04
物理性能									
100%定伸应力/MPa	0.63	0.63	0.63	1.42	1.88	1.81	1.80	1.99	1.75
300%定伸应力/MPa	1.29	1.35	1.31	3.65	6.65	6.53	6.83	7.26	6.23
500%定伸应力/MPa	2.56	2.80	2.71	10.82	18.35	17.76	19.17	21.52	17.99
拉伸强度/MPa	7.85	13.03	8.99	23.33	26.14	24.83	24.91	25.80	23.60
拉断伸长率/%	685	757	754	757	531	595	561	547	573

样,CNTs对交联密度影响不明显,而炭黑可明显增大NR的交联密度。

在硫化时间方面,对比所有添加CNTs的试样, t_{10} , t_{90} , t_{s1} 和 t_{s2} 均随着CNTs用量的增大而延长。只添加CNTs的试样明显高于不加填料的纯胶,CNTs具有明显延迟硫化的效应。对比只填充煤矸石和炭黑的试样,煤矸石有明显促进硫化的作用。这是由于相比炭黑,煤矸石的粒径大、比表面积较小,因此,结合胶含量小,硫化速率增大。

对比试样B-NR与B-CNTs,加入1份CNTs后硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率均显著增大;随着CNTs用量增大,拉伸强度和拉断伸长率均有所下降。这可能是由于CNTs粒径较小,比表面效应大,因而在其表面能够吸留更多的NR,在NR基体中形成的网络结构能阻碍胶乳分子链变形,并且其自身的抗拉强度很高,少量分散开的CNTs在橡胶受拉伸时起一定作用。随着CNTs的加入,100%定伸应力没有明显变化,而300%和500%定伸应力却明显增大。这是由于随着形变的增大,CNTs可以通过改变扭转角来限制分子链变形^[8]。

对比试样B-CB,B-CG和B-CG-CB,单独填充活化改性煤矸石的NR(B-CG),拉断伸长率高于B-CB,但拉伸强度和300%定伸应力明显低于B-CB,尤其是300%定伸应力比B-CB低45%。煤矸石和炭黑按1:1质量比填充NR(B-CG-CB),拉伸强度和300%定伸应力与B-CB接近,拉断伸长率略高于B-CB,说明改性煤矸石能部分取代炭黑。

对比B-h系列试样,添加少量CNTs后300%定伸应力明显提高,当CNTs用量达到1份时,其值达到7.26 MPa,明显高于单独由炭黑填充的NR。定伸应力增大是由于当橡胶材料受力时,少量的CNTs与橡胶之间良好的界面结合使外部应力均匀地分散到CNTs上。当CNTs用量超过1份后,复合材料的定伸应力下降,这可能是由于CNTs填充量过大使填料间相互作用剧增,团聚现象出现并且与橡胶基体的结合性不佳造成的。

2.4 NR硫化胶的交联密度

试样B-NR,B-CNTs-1,B-CNTs-2,B-CG,B-CB,B-CG-CB,B-h1,B-h2和B-h3的交联密度($\times 10^{-5}$)测定结果分别为9.65,10.2,10.5,10.0,14.8,13.5,13.8,14.3和13.9 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由此可

见,改性CNTs的加入能提高硫化胶的交联密度,但影响不明显。这与硫化特性测定结果(加入CNTs后交联密度均有所下降)不一致。在复合填料填充试样中,当CNTs用量为1份时,交联密度达到 $14.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$,比B-CG-CB高 $0.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$,相应地降低了交联点间的平均相对分子质量。CNTs纳米尺度的直径与微米级的长度使其可以被视为特别的“分子链”,在聚合物交联过程中充当额外缠结点或物理交联点,因此有助于提高橡胶的交联密度。

2.5 NR硫化胶的SEM分析

各种NR硫化胶拉伸断面的SEM分析图像见图2。从图2(a)可以看出,炭黑粒子细小,分布非常均匀;从图2(b)可以看出,煤矸石呈片状分布在NR基体中;从图2(d)可以看出,CNTs沿拉伸方向分布,3种填料分布均匀,相容性好。

3 结论

(1) ENR提高了CNTs与NR硫化胶的界面作用强度,改善了CNTs填充NR的网络结构。ENR质量分数为0.15时,改性效果最好。

(2) 硫化特性测试结果表明,随着CNTs用量的增大,复合材料的焦烧时间和正硫化时间均延长,CNTs延迟硫化效果显著。相比炭黑,煤矸石对硫化具有促进作用。甲苯溶胀法测定结果表明,在填料用量相同的条件下,单独由炭黑填充的NR有最大的交联密度,CNTs对交联密度影响不明显。

(3) 物理性能测试结果表明,当煤矸石/炭黑/CNTs并用比为17.5/16.5/1时,NR硫化胶的300%定伸应力和拉断伸长率明显高于单独由炭黑填充的NR,而拉伸强度接近,具有良好的综合性能。

参考文献:

- [1] 陈静,许远,杨日敏,等.活化改性石墨矸石粉用作天然橡胶补强填充剂的研究[J].橡胶工业,2013,60(1):29-32.
- [2] 陈静,许远,潘荣楷,等.活化改性条件对煤矸石粉补强天然橡胶性能影响研究[J].高分子材料科学与工程,2013,29(8):59-62.
- [3] Peng Z, Feng C F, Luo Y Y, et al. Natural Rubber/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Developed with a Combined Self-Assembly and Latex Compounding Technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):3920-3928.
- [4] Chen J, Yang L, Zhong J P, et al. Drying Kinetics and Crosslinking

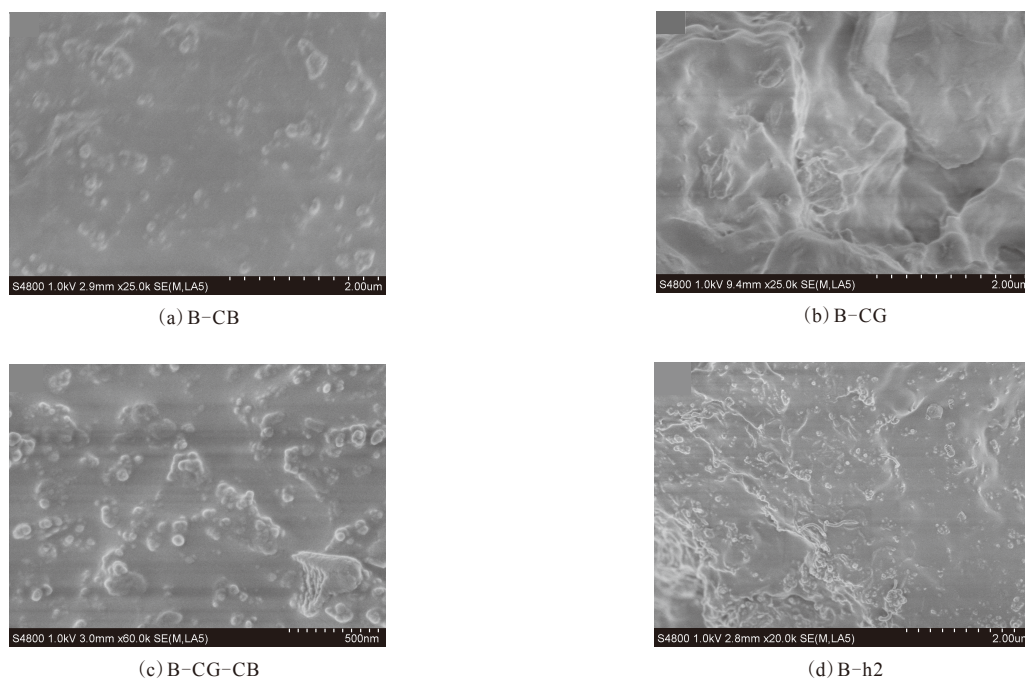


图2 NR硫化胶拉伸断面的SEM照片

- of Sulfur Prevulcanized Thick Natural Rubber Latex Film[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2013, 86(1): 57-67.
- [5] 宋博, 高雨, 王娜, 等. 多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料的结构和动态性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(1): 7-12.
- [6] 何灿忠, 彭政, 钟杰平, 等. 环氧化天然橡胶中环氧基团分布情况的研究[J]. 高分子通报, 2011(11): 74-79.
- [7] Mohammad M S, Akbar S. Effect of Carbon-Based Nanoparticles on the Cure Characteristics and Network Structure of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizate[J]. Polymer International, 2012, 61(4): 664-672.
- [8] Park S J, Seo M K, Nah C W. Influence of Surface Characteristics of Carbon Blacks on Cure and Mechanical Behaviors of Rubber Matrix Compounding[J]. Journal Colloid Interface Science, 2005, 291(1): 229-235.

收稿日期: 2015-09-12

Influence of Modified Carbon Black/Coal Gangue/Carbon Nanotubes on Properties of NR

XU Kui¹, CHEN Jing², PAN Rongkai², PENG Zheng¹, MIAO Wangen², MA Lin²

(1. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 2. Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: The influence of modified carbon black (CB)/coal gangue (CG)/carbon nanotubes (CNTs) on the properties of NR was investigated. The results showed that, compared with CB, CNTs delayed vulcanization and CG accelerated it. At same total addition level of filler, the crosslink density of NR composite filled with only CB was the highest, and CNTs had no significant effect on crosslink density. The NR filled with hybrid fillers possessed good comprehensive properties when blending ratio of CG/CB/CNTs was 17.5/16.5/1.

Key words: carbon nanotubes; coal gangue; carbon black; NR; reinforcement

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告