

碳纳米管/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究

耿洁婷, 刘 凯, 华 静*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 制备碳纳米管(CNTs, 牌号为GT-300, Flotube 9000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, 且最大转矩、最小转矩及两者之差随着CNTs用量的增大变化不大; 与SSBR硫化胶相比, CNTs/SSBR复合材料的拉伸强度和撕裂强度均有所提高, 且随着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, Whisker CNTs-34[#]用量为7份时复合材料的综合物理性能较佳; Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的热导率增幅、导电性能增幅均最小; Whisker CNTs-34[#]在SSBR基体中分散更均匀、分散性更好。

关键词: 碳纳米管; 溶聚丁苯橡胶; 复合材料; 物理性能; 导热性能; 导电性能

中图分类号: TQ333.1; TQ330.38[†]3 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2018)08- -06

胎面胶的滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能受轮胎与路面间相互作用的影响且存在制约关系, 难以同时得到改善^[1-3]。溶聚丁苯橡胶(SSBR)是丁二烯与苯乙烯通过无终止的烷基锂引发的阴离子活性聚合制得的无规共聚物^[4-5]。由于1,2-结构乙烯基和苯乙烯侧基的存在, SSBR分子链运动受到限制, 与乳聚丁苯橡胶(ESBR)相比, 其抗湿滑性能和牵引性能提高, 滚动阻力减小, 挤出加工性能良好, 强度高; 顺式1,4-结构赋予SSBR较好的弹性, 同时有利于结晶, 提高了硫化胶的力学强度^[6]。因此, SSBR在滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能之间建立了平衡, 已经成为高性能轮胎胎面胶的首选胶种^[4,7]。

碳纳米管(CNTs)为单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米级管状壳层结构^[8], 具有较高的长径比、较大的比表面积、超高的强度和模量、优良的导电性能, 韧性好, 密度低^[9-11], 在新型复合材料等领域具有良好的应用前景^[12-13]。为了改善SSBR的物理性能, 本工作制备CNTs/SSBR复合材料, 并对其性能进行研究。

基金项目: 山东自然科学基金资助项目(ZR2016EMM03)

作者简介: 耿洁婷(1982—), 女, 山东青岛人, 青岛科技大学机电学院讲师, 博士, 主要从事高分子材料合成与加工研究工作。

*通信联系人(huajing72@qust.edu.cn)

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2466, 台橡股份有限公司产品。炭黑N330, 青岛德固萨化学有限公司产品。氧化锌, 天津博易橡胶药剂有限公司产品。微晶蜡, 青岛昂记橡胶科技有限公司产品。CNTs, 牌号GT-300, 山东大展纳米材料有限公司产品; 牌号Flotube 9000, 北京天奈科技有限公司产品; 牌号Whisker CNTs-34[#], 南昌太阳纳米技术有限公司产品。3种CNTs的基本参数如表1所示。

表1 3种CNTs的基本参数

项 目	GT-300	Flotube 9000	Whisker CNTs-34 [#]
长度/ μm	3~12	10~20	10~20
直径/nm	12~15	10~15	15~60
纯度/%	>96	>95	>99.95
表观密度/ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	—	0.03~0.15	0.025
形态	卷曲状	卷曲状	直链状
制备方法	CVD	CVD	CVD

注: CVD是指化学气相沉积法。

1.2 基本配方

SSBR 100, 炭黑N330 45, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 芳烃油 5, 促进剂CZ 1, 硫黄 1.7, CNTs 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

$\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 双辊开炼机、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-AT-7000M型电子拉力机、GT-XB320M型电子天平、GT-7012-A型阿克隆磨耗试验机,高铁科技股份有限公司产品;邵尔A型硬度计,上海险峰电影机械厂产品;EKT-2002GF型压缩生热实验机,皓中科技股份有限公司产品;DTC-300型导热仪,美国TA公司产品;Est 120型数字高阻计,北京恒奥德仪器仪表有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼胶

将生胶置于双辊筒开炼机上,按常规工艺依次加入配合剂,混炼均匀后薄通6次,出片备用。

1.4.2 硫化胶

采用无转子硫化仪测定混炼胶硫化曲线,温度为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。混炼胶在平板硫化机上硫化,条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa} \times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

硫化特性按照GB/T 9869—2014《橡胶胶料硫化特性的测定 圆盘振荡硫化仪法》测定。

动态力学性能根据ASTM D 6204《转子流速计测定橡胶非硫化流变特性的标准试验方法》测定,以剪切模式对混炼胶进行连续4次应变扫描,测试条件为:温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,应变 $0.28\% \sim 100\%$,频率 $1\text{ Hz}^{[14]}$ 。

拉伸强度和撕裂强度分别按GB/T 528—1998和GB/T 529—1999测定,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,撕裂试验采用直角形试样。

导电性能采用Est 120型数字高阻计测定,测试电压为 100 V ,采用三电极,试样厚度为 2 mm 。

导热性能采用DTC-300型导热仪测定。

其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

表2示出了CNTs品种和用量对CNTs/SSBR复合材料硫化特性的影响。

从表2可以看出:在相同硫化温度和压力下,

表2 CNTs品种和用量对复合材料硫化特性的影响

项 目	CNTs用量/份					
	0	1	3	5	7	10
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$						
GT-300	1.46	1.73	2.25	3.03	3.91	4.93
Flotube 9000	1.46	1.84	2.31	3.23	4.15	4.81
Whisker CNTs-34 [#]	1.46	1.84	1.58	2.17	1.96	2.03
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$						
GT-300	14.0	14.9	16.6	19.1	20.8	21.5
Flotube 9000	14.0	13.7	14.8	19.6	19.3	21.5
Whisker CNTs-34 [#]	14.0	14.1	12.9	14.8	14.8	13.2
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$						
GT-300	12.5	13.2	14.3	16.1	16.9	16.6
Flotube 9000	12.5	11.8	12.5	16.3	15.1	16.7
Whisker CNTs-34 [#]	12.5	12.3	11.3	12.5	12.9	11.2
t_{10}/min						
GT-300	6.52	6.73	7.05	6.62	6.47	5.87
Flotube 9000	6.52	7.45	7.23	5.38	6.50	5.92
Whisker CNTs-34 [#]	6.52	7.25	7.30	6.97	7.10	8.13
t_{90}/min						
GT-300	20.10	27.45	24.33	26.23	23.65	20.18
Flotube 9000	20.10	19.42	19.65	20.1	20.47	20.17
Whisker CNTs-34 [#]	20.10	20.57	19.22	18.92	19.32	20.17

随着GT-300和Flotube 9000用量的增大,混炼胶的 t_{10} 呈现先延长后缩短的趋势;随着Whisker CNTs-34[#]用量的增大, t_{10} 总体延长,加工安全性提高。与未添加CNTs的SSBR混炼胶相比,GT-300/SSBR混炼胶的 t_{90} 延长;Flotube 9000/SSBR和Whisker CNTs-34[#]/SSBR混炼胶的 t_{90} 变化很小。

从表2还可以看出:随着CNTs用量的增大,GT-300/SSBR和Flotube 9000/SSBR混炼胶的 F_L , F_{max} 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 增大,表明能量损耗增大;Whisker CNTs-34[#]/SSBR混炼胶的 F_L , F_{max} 和 $F_{\text{max}} - F_L$ 变化不大。

2.2 物理性能

表3示出了CNTs品种和用量对CNTs/SSBR复合材料物理性能的影响。

由表3可知:与未添加CNTs的SSBR硫化胶相比,CNTs/SSBR复合材料的拉伸强度和撕裂强度提高,前者是因为在受外力时,应力沿着CNTs的管壁传递,减少应力集中,后者则是因为CNTs的长径比较大^[15];CNTs用量为7和10份时,CNTs/SSBR复合材料的拉伸强度、撕裂强度和定伸应力较大。对比3种CNTs的补强效果可知,Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕

表3 CNTs品种和用量对复合材料物理性能的影响

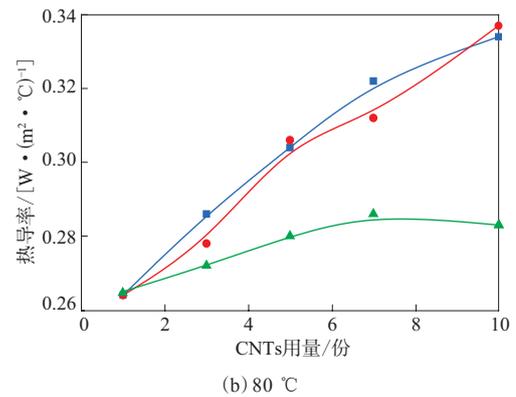
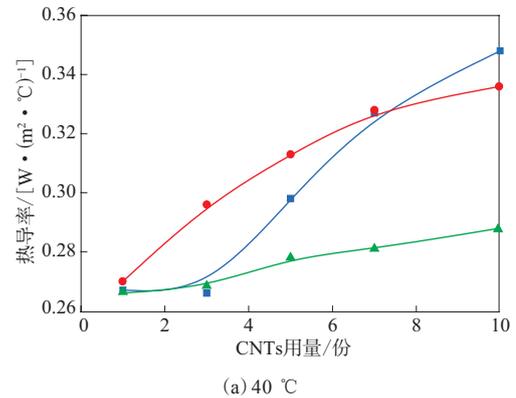
项 目	CNTs用量/份					
	0	1	3	5	7	10
密度/(Mg·m ⁻³)						
GT-300	1.110	1.101	1.114	1.122	1.141	1.161
Flotube 9000	1.110	1.100	1.113	1.121	1.123	1.124
Whisker CNTs-34 [#]	1.110	1.106	1.104	1.115	1.117	1.116
邵尔A型硬度/度						
GT-300	65	67	74	76	80	81
Flotube 9000	65	67	71	76	79	81
Whisker CNTs-34 [#]	65	66	73	75	71	76
100%定伸应力/MPa						
GT-300	2.1	2.3	2.6	2.9	2.4	3.8
Flotube 9000	2.1	2.3	2.6	3.2	3.8	4.6
Whisker CNTs-34 [#]	2.1	2.0	2.1	2.9	2.8	3.2
300%定伸应力/MPa						
GT-300	9.3	9.3	9.6	10.5	11.9	12.4
Flotube 9000	9.3	9.8	8.4	10.2	11.5	12.6
Whisker CNTs-34 [#]	9.3	7.5	7.7	10.2	9.9	10.5
拉伸强度/MPa						
GT-300	14.8	14.1	15.9	15.3	17.1	16.1
Flotube 9000	14.8	16.1	15.1	14.7	17.7	14.9
Whisker CNTs-34 [#]	14.8	18.6	17.4	16.0	16.3	18.3
拉伸伸长率/%						
GT-300	413	422	451	418	427	399
Flotube 9000	413	442	517	437	479	383
Whisker CNTs-34 [#]	413	613	592	465	485	556
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)						
GT-300	42	52	48	45	52	61
Flotube 9000	42	48	52	55	54	60
Whisker CNTs-34 [#]	42	53	50	49	50	63
阿克隆磨耗量/cm ³						
GT-300	0.314	0.298	0.350	0.370	0.353	0.380
Flotube 9000	0.314	0.358	0.402	0.409	0.449	0.482
Whisker CNTs-34 [#]	0.314	0.356	0.455	0.411	0.404	0.404
压缩疲劳温升/℃						
GT-300	16.6	24.7	28.6	30.6	34.5	41.2
Flotube 9000	16.6	20.8	30.0	32.2	34.9	42.2
Whisker CNTs-34 [#]	16.6	27.0	36.7	24.8	28.7	35.6
压缩永久变形/%						
GT-300	5.2	9.3	12.6	13.5	12.5	15.8
Flotube 9000	5.2	9.8	13.6	11.1	13.3	10.2
Whisker CNTs-34 [#]	5.2	10.7	12.8	10.0	12.1	16.9

裂强度最高, Whisker CNTs-34[#]补强效果最佳, 原因是其纯度高且为直线形, 与橡胶基体的相容性更好, 而GT-300和Flotube 9000呈现卷曲状, 多数以相互缠绕的微米级团状形式存在, 容易导致应力集中, 降低橡胶基体的力学强度。CNTs用量相同时, GT-300/SSBR复合材料的耐磨性能最好; 随着CNTs用量的增大, CNTs/SSBR复合材料的压缩疲劳温升和压缩永久变形有所增大, Whisker CNTs-34[#]用量为5和7份时复合材料的压缩疲劳温

升和压缩永久变形相对较小。综上可知, SSBR为橡胶基体、Whisker CNTs-34[#]用量为7份时, 复合材料的综合物理性能较佳。

2.3 导热性能

CNTs具有优良的导热性能, 添加CNTs可提高橡胶的热学性能^[16-17]。图1示出了CCNTs/SSBR复合材料在40和80℃下的热导率。



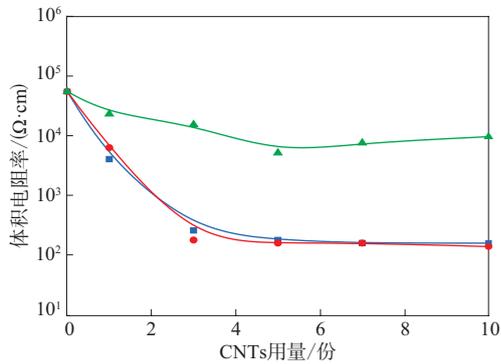
■—GT-300; ●—Flotube 9000; ▲—Whisker CNTs-34[#]。

图1 CNTs/SSBR复合材料的导热性能

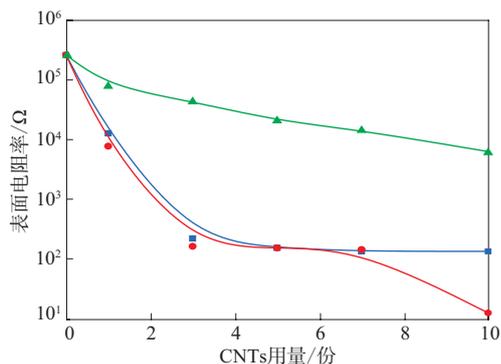
从图1可以看出: 随着CNTs用量的增大, CNTs/SSBR复合材料的热导率呈现增大趋势; 在40和80℃下, CNTs用量为3~7份时复合材料的热导率增幅较大; 与GT-300和Flotube 9000相比, Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的热导率增幅较小。

2.4 导电性能

图2示出了CNTs/SSBR复合材料的导电性能。由图2可知, 与SSBR硫化胶相比, CNTs/SSBR复合材料的体积电阻率和表面电阻率减小, 导电性能增强, 且随着CNTs用量的增大, 体积电阻率



(a) 体积电阻率



(b) 表面电阻率

注同图1。

图2 CNTs/SSBR复合材料的导电性能

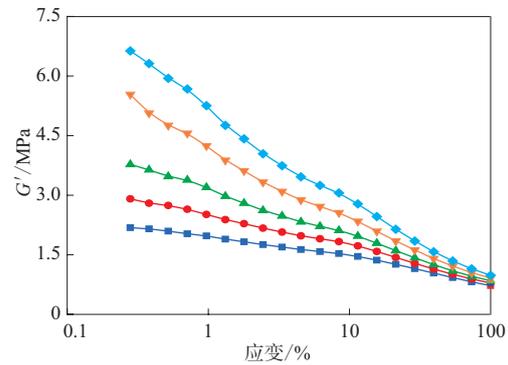
和表面电阻率均逐渐减小,这是因为CNTs具有优异的导电性能,与SSBR共混可提高橡胶相导电性能^[18-20]。与GT-300和Flotube 9000相比,Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的体积电阻率和表面电阻率的减幅最小,即导电性能增幅最小。

2.5 填料-橡胶的相互作用

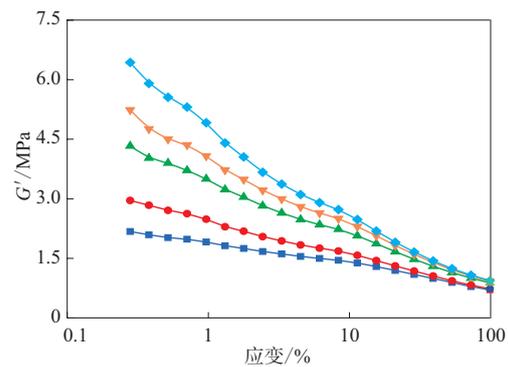
CNTs/SSBR混炼胶的剪切储能模量(G')-应变曲线如图3所示。

由图3可知,随着应变的增大,CNTs/SSBR混炼胶的 G' 呈典型的非线性下降,且具有基本相似的变化规律。这是由于混炼胶内部的填料网络作用力不强,在高应变下会被破坏,导致储能模量明显减小,即存在Payne效应。

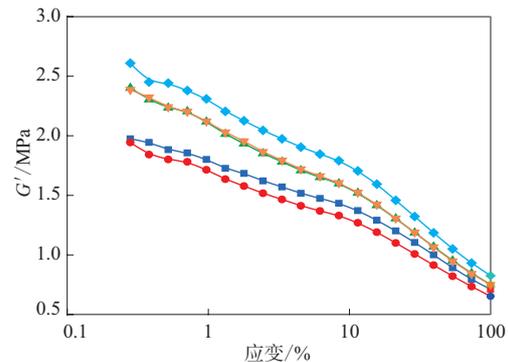
Payne效应主要与聚合物基体中填料的网络结构有关,可以表征填料的网络化程度^[21-25]。由图3还可以看出:当应变较小时($<40\%$),3种CNTs/SSBR混炼胶的 G' 相差较大;当应变较大时,3种CNTs/SSBR混炼胶的 G' 相差较小;应变大于一定



(a) GT-300



(b) Flotube 9000

(c) Whisker CNTs-34[#]

CNTs用量/份: ■—1; ●—3; ▲—5; ▼—7; ◆—10。

图3 CNTs/SSBR混炼胶的 G' -应变曲线关系

数值时,混炼胶的 G' 对应变的依赖性明显增强, G' 随应变增大呈现逐渐减小的趋势,表现出明显的Payne效应,说明体系内部存在填料网络。 $\Delta G'$ 可以表示Payne效应的大小, $\Delta G'$ 小,Payne效应小,表明填料之间的相互作用小,填料在胶料中的分散性较好。Whisker CNTs-34[#]/SSBR混炼胶的 $\Delta G'$ 小于其他两种CNTs/SSBR混炼胶,说明Whisker CNTs-34[#]在SSBR基体中分散更均匀,分

散性更好。

3 结论

(1) 与GT-300/SSBR和Flotube 9000/SSBR混炼胶相比,Whisker CNTs-34[#]/SSBR混炼胶的 t_{10} 延长, t_{90} 缩短,加工安全性好,硫化速率加大;随着CNTs用量的增大,Whisker CNTs-34[#]/SSBR混炼胶的 F_L , F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 变化不大。

(2) 与SSBR硫化胶相比,CNTs/SSBR复合材料的拉伸强度和撕裂强度均有所提高;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;Whisker CNTs-34[#]用量为7份时Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的物理性能较佳。

(3) 与GT-300/SSBR和Flotube 9000/SSBR复合材料相比,Whisker CNTs-34[#]/SSBR复合材料的热导率增幅最小,导电性能增幅最小。

(4) 与GT-300/SSBR和Flotube 9000相比,Whisker CNTs-34[#]在SSBR基体中分散更均匀、分散性更好。

参考文献:

- [1] Wu Y P, Li J L, Zhou H D, et al. Progress of Friction and Wear Property, Wet Skid Resistance and Rolling Resistance for Tire Rubber [J]. Materials Protection, 2016, 49(8): 56-61.
- [2] 游长江,贾德民,赵旭升,等. 高性能轮胎用橡胶复合材料应用理论研究进展[J]. 轮胎工业, 2000, 20(7): 387-395.
- [3] 周宏斌,王宝金,张元洪,等. 低滚动阻力载重子午线轮胎配方的开发[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 99-103.
- [4] 胡育林,梁滔,张华强,等. 溶聚丁苯橡胶改性技术及国内发展趋势[J]. 橡胶工业, 2011, 58(8): 505-511.
- [5] You J C, Sun T K, Lee S H, et al. Molecular Characterization of Solution Styrene-Butadiene Rubber: Thermal Field-Flow Fractionation/Multi-Angle Light Scattering Studies[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1314(11): 306-312.
- [6] 田珍珠,龚光碧,董静,等. 溶聚丁苯橡胶结构与性能关系及其改性方法[J]. 当代化工, 2015, 44(11): 2638-2641.
- [7] 韩慧,聂万江,李文东. 溶聚丁苯橡胶PBR4003在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2013, 33(2): 94-102.
- [8] Baughman R H, Zakhidov A A, Deheer W A. Carbon Nanotubes—the Route toward Application[J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [9] 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.
- [10] Barisci J N, Wallace G G, Baughman R H. Electrochemical Studies of Single-wall Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions[J]. Journal of Electrochemical Chemistry, 2000, 488(2): 92-98.
- [11] 沈广霞,庄燕燕,林昌健. 碳纳米管-聚合物复合材料的研究进展[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 21-25.
- [12] Derycke V, Martel R, Appenzeller J, et al. Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates[J]. Nano Letters, 2001, 1(9): 453-456.
- [13] 陈卫祥,陈文录,徐铸德,等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 1-5.
- [14] 傅国娟,曲明,史新妍. 炭黑在溶聚丁苯橡胶和丁基橡胶中的分散和相互作用[J]. 橡胶工业, 2016, 63(2): 74-78.
- [15] López-Manchado M A, Biagiotti J, Valentini L, et al. Dynamic Mechanical and Raman Spectroscopy Studies on Interaction between Single-walled Carbon Nanotubes and Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5): 3394-3400.
- [16] Maser W K, Benito A M, Callejas M A, et al. Synthesis and Characterization of New Polyaniline/Nanotube Composites[J]. Materials Science & Engineering C, 2003, 23(1-2): 87-91.
- [17] Fritzsche J, Lorenz H, Kluppel M. CNT Based Elastomer-Hybrid-Nanocomposites with Promising Mechanical and Electrical Properties[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2009, 294(294): 551-560.
- [18] Ma P C, Tang B Z, Kim J K. Effect of CNT Decoration with Silver Nanoparticles on Electrical Conductivity of CNT-Polymer Composites[J]. Carbon, 2008, 46(11): 1497-1505.
- [19] Suherman H, Sahari J, Sulong A B, et al. Electrical Conductivity and Flexural Strength of Graphite/Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites[J]. Key Engineering Materials, 2010, 447-448: 643-647.
- [20] Chen P, Kim H S, Jin H J. Preparation, Properties and Application of Polyamide/Carbon Nanotube Nanocomposites[J]. Macromolecular Research, 2009, 17(4): 207-217.
- [21] Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland H D. The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement[J]. Composites. Part A. Applied Science & Manufacturing, 2005, 36(4): 449-460.
- [22] Choi S S. Filler-Polymer Interactions in Both Silica and Carbon Black-filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds[J]. Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics, 2001, 39(4): 439-445.
- [23] 周文敏,宋新星,孙 翀,等. 炭黑网络化程度对填充天然橡胶体系伸张疲劳过程中介观结构和动态粘弹性的影响[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 84-88.
- [24] 柳东海,郑威,姜健,等. 白炭黑/天然橡胶复合材料在疲劳过程中的微观结构与性能演变[J]. 橡胶工业, 2017, 64(2): 453-457.
- [25] 张保卫. 碳纤维/炭黑/丁腈橡胶复合材料的物理性能和导电性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(12): 709-713.

收稿日期:2017-12-12

Preparation and Properties of Carbon Nanotubes/SSBR composites

GENG Jieting, LIU Kai, HUA Jing

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The carbon nanotubes (CNTs, The brand name was GT-300, Flotube 9000 and Whisker CNTs-34[#])/SSBR composites were prepared, and their properties was investigated. The results showed that, compared with GT-300/SSBR and Flotube9000/SSBR compounds, the scorch time of Whisker CNTs-34[#]/SSBR compound was prolonged, optimum cure time was shortened, and maximum torque, minimum torque and their difference changed little with the addition level of CNTs increasing. Compared with SSBR vulcanizate, the tensile strength and tear strength of CNTs/SSBR composites were improved, the density, Shore A hardness and Akron wear loss of CNTs/SSBR composites were increased with the addition level of CNTs increasing, Whisker CNTs-34[#]/SSBR composite possessed better comprehensive physical properties when the amount of Whisker was 7 phr. The increasing thermal conductivity and electrical conductivity of Whisker CNTs-34[#]/SSBR composite were the smallest. Whisker CNTs-34[#] dispersed more evenly in SSBR matrix, and possessed better dispersivity.

Key words: carbon nanotube; SSBR; composite; physical property; thermal conductivity; electrical conductivity