炭黑/碳纳米管并用比对天然橡胶复合材料 物理性能和导热性能的影响

宋君萍1,3,田开艳2,李锡腾2,王一雯2,马连湘1,2*

(1.青岛科技大学教育部橡塑重点实验室/山东省橡塑重点实验室,山东青岛 266200:2.青岛科技大学 机电学院,山 东青岛 266200;3.青岛科技大学 中德科技学院,山东 青岛 266200)

摘要:研究炭黑(CB)/碳纳米管(CNTs)并用比对天然橡胶(NR)复合材料物理性能和导热性能的影响,结果表明:与 CB/NR复合材料相比,CB/CNTs/NR复合材料的性能提高;当CB/CNTs并用比为28/7时,复合材料的物理性能最佳、储 能模量最大、损耗因子峰值最小、热导率最高。透射电子显微镜分析表明:当CB/CNTs并用比为28/7时,CB与CNTs分散 均匀,CNTs无弯曲团聚,良好桥接CB,构成有效的填料网络;当CNTs用量继续增大,CNTs和CB出现团聚现象。NR复合 材料的性能与填料网络协同作用密切相关。

关键词:碳纳米管;炭黑;天然橡胶;复合材料;填料网络协同作用;物理性能;导热性能 中图分类号:TO330.38⁺1/⁺3;TO332.6 文章编号:1000-890X(2019)06-0430-05 文献标志码:A DOI: 10. 12136/j. issn. 1000-890X. 2019. 06. 0430

自从日本科学家S. Iijima^[1]于1991年发现碳 纳米管(CNTs)以来,其优良的力学性能、电性能 和热性能^[2-4]引起了人们极大的兴趣。CNTs为单 层或多层石墨片层卷曲形成的中空管状结构,具 有大的比表面积与长径比,高的强度与模量,其作 为填料可制备具有更高性能的橡胶复合材料^[5-6]。 但因表面惰性及大的长径比,在高粘度橡胶中难 以均匀分散,容易缠结和聚集,且价格昂贵,CNTs 往往与另一种碳系填料并用来实现补强橡胶的目 的^[7-9]。炭黑(CB)作为传统填料,可与CNTs并用 填充橡胶。范壮军等^[10]发现当CNTs/CB并用比为 1/4时所制备的天然橡胶(NR)/丁苯橡胶/顺丁橡 胶并用胶的物理性能优于相同用量CB制备的并用 胶。N. Yan等^[11]制备填料用量为25份的NR复合材 料,发现CNTs/CB/NR质量比为5/20/100时,复合 材料的强度达到最大值。Y. Nakaramontri等^[12]指 出CNTs与导电CB并用制备的NR复合材料有很高 的电导率,尤其是当导电CB用量超过5份时,这是

*通信联系人(oldhorse@gust.edu.cn)

因为在复合材料中导电CB桥接CNTs形成填料网 络。K. Kai等^[13]发现在聚合物中低用量的CNTs不 能单独构成导电网络,此时CB可作为桥梁将CNTs 连接起来,CNTs-CB-CNTs结构可起到提高复合 材料性能的作用。R. Socher等^[14]提出导电网络主 要是由具有大长径比的CNTs构成,CB使得电荷在 此导电通路中更好地传输,在填料用量较大时复 合材料中CB与CNTs可以共同形成网络结构。

综上所述,国内外学者对CB与CNTs并用填 充聚合物的物理性能和导电性能做了大量研究, 但对两种碳系填料对橡胶复合材料导热性能的影 响及导热性能和物理性能与填料网络协同作用的 关系研究尚不多见。本工作以NR为例,探究CB/ CNTs并用比和填料网络协同作用对橡胶复合材料 物理性能和导热性能的影响,以期为制备性能优 异的CB/CNTs/橡胶复合材料提供理论支持。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚进口产品; CNTs (多 壁), 牌号L-60100, 纯度大于97%, 比表面积为 40~70 m² • g⁻¹, 直径为60~100 nm, 长度大于5 μm, 深圳市纳米港有限公司产品; CB(N330), 上

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51606107,51576102); 绿色轮胎与橡胶协同创新项目(0200501436)

作者简介:宋君萍(1979—),女,山东烟台人,青岛科技大学副 教授,博士,主要从事高导热橡胶复合材料的研究。

海卡博特化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,CB/CNTs(变并用比) 35,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,防老剂 3,微晶蜡 1,防焦剂 0.1,硫黄 1.1,促进剂 1.2。

1.3 主要设备和仪器

Haake转矩流变仪,美国Thermo Scientific公 司产品;BL-6175BL型开炼机,东莞市宝轮精密 检测仪器有限公司产品;HS-100T-RTMO型硫 化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有 限公司产品;EM-ARM200F型透射电子显微镜 (TEM),日本电子株式会社产品;邵尔A型橡胶硬 度计,上海险峰电影机械厂产品;Z005型橡胶电子 拉力试验机,德国Zwick公司产品;EPLexor 500N 型动态热力学分析仪,德国Gabo公司产品;DTC-300型导热仪,美国TA公司产品。

1.4 试样制备

先在Haake转矩流变仪内进行混炼,按照NR、 小料、CB与CNTs的顺序加料,混炼温度为70℃, 转速为70r•min⁻¹,随后在开炼机上加入硫黄和促 进剂。试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃/16 MPa×t₉₀,硫化胶停放后用于测试。

1.5 测试分析

采用TEM表征CNTs和CB在复合材料中 的微观形态和分散状态;采用橡胶硬度计按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压 入硬度试验方法第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬 度)》测试复合材料的邵尔A型硬度;采用电子拉 力机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡 胶拉伸应力应变性能的测定》测试复合材料的拉 伸性能,拉伸速率为500 mm・min⁻¹;采用动态热 力学分析仪对复合材料进行动态温度扫描,采用 应变模式,升温速率 2℃・min⁻¹,频率 1 Hz,测 试温度范围 $-80 \sim 80 \ C$;采用导热仪测试复合 材料的热导率,温度为30和80℃。

2 结果与讨论

2.1 TEM分析

CB/CNTs并用比为28/7和26/9的复合材料的

TEM照片分别如图1和2所示。

从图1(a)可以看出,CB/CNTs并用比为28/7 时,橡胶基体内CNTs分散均匀,大多数以单根形式 存在,无缠结现象,更无明显的CNTs团聚体,并且 尺寸较大的CB聚集体相对较少。由于CB与CNTs



(a) 放大2万倍



(b)放大4万倍

图1 CB/CNTs并用比为28/7的复合材料的TEM照片



(a)放大2万倍



(b)放大4万倍 图2 CB/CNTs并用比为26/9的复合材料的TEM照片

同为碳系填料,CB分散在CNTs的周围,CNTs的 良好分散在一定程度上促进了CB在基体中的分 散^[15-16]。从图1(b)可以看出,在复合材料中CB分 布在CNTs的周围,而且CB与CNTs之间以相互搭 接的形式存在于橡胶基体中,CNTs作为桥梁连接 CB聚集体,形成类似于CB-CNTs-CB的网络结 构。这种结构有利于CB与CNTs产生协同作用,使 得CB/CNTs/NR复合材料具备更好的物理性能和 导热性能。

从图2(a)可以看出,CB/CNTs并用比为26/9

时,橡胶基体内CNTs出现聚集现象,CNTs本身长 径比大,随其用量的增大,CNTs在NR基体中的分 散变差,出现缠结现象。从图2(b)可以看出,CNTs 出现了弯曲和缠绕,CB聚集在CNTs周围,使得填 料在橡胶中的聚集现象更加明显,两种填料在复 合材料中均没有得到良好的分散,造成填料网络 不协同。

2.2 物理性能

CB/CNTs并用比对复合材料物理性能的影响如表1所示。

| | CB/CNTs并用比 | | | | | | | |
|--------------|------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 35/0 | 31.5/3.5 | 30/5 | 29/6 | 28/7 | 27/8 | 26/9 | |
| 邵尔A型硬度/度 | 49 | 51 | 52 | 53 | 53 | 54 | 53 | |
| 100%定伸应力/MPa | 0.92 | 1.31 | 1.34 | 1.41 | 1.68 | 1.64 | 1.2 | |
| 300%定伸应力/MPa | 3.7 | 4.04 | 5.34 | 5.43 | 6.78 | 6.21 | 4.87 | |
| 拉伸强度/MPa | 24.88 | 27.24 | 27.55 | 28.07 | 29.28 | 27.73 | 27.42 | |

表1 CB/CNTs并用比对复合材料物理性能的影响

从表1可以看出:CB/CNTs/NR复合材料的物 理性能优于CB/NR复合材料;随着CNTs用量的增 大,CB/CNTs/NR复合材料的硬度、定伸应力和拉 伸强度先增大,当CB/CNTs并用比为28/7时,复合 材料综合物理性能最优;随着CNTs用量继续增大, 复合材料的物理性能下降。

CB/CNTs/NR复合材料的物理性能与CNTs 和CB在橡胶基体中的分散及填料网络协同作用密 切相关。结合TEM分析可知,CB/CNTs并用比为 28/7时,CNTs作为桥梁连接CB聚集体,形成填料 网络,当复合材料受力时,由于CNTs与CB的网络 协同作用,NR大分子将力传递给CNTs与CB的网络 协同作用,NR大分子将力传递给CNTs与CB所形 成的填料网络,CB与CNTs并用补强复合材料的物 理性能较好与其微观填料网络协同作用较强相对 应。当CNTs用量继续增大时,CNTs在橡胶基体内 的团聚使得炭黑形成更大的附聚体,并用填料网 络协同作用减弱,有效网络结构数量减少,不能有 效地传递应力,且团聚的填料使得复合材料内部 产生缺陷,在拉伸过程中容易出现应力集中点,因 此复合材料受力后更容易破坏,最终导致复合材 料的物理性能下降。

2.3 动态力学性能

CB/CNTs并用比对复合材料动态力学性能的 影响如图3所示,E'为储能模量,tand为损耗因子。 从图3(a)可以看出,CB/CNTs/NR复合材料的E'高于CB/NR复合材料,原因在于CNTs与CB形成的填料网络协同作用及其与橡胶大分子链相互作用,抵抗橡胶的滑动变形,使得复合材料的E'增大。CB/CNTs并用比为28/7时复合材料的E'最大,与TEM分析结果对应。

从图3(b)可以看出,CB/CNTs/NR复合材料的tanδ峰值大于CB/NR复合材料,当CB/CNTs为28/7时复合材料的tanδ峰值最小,这是因为此时CNTs和CB在橡胶基体中分散良好,填料与橡胶大分子链缠结,交联点增多,这可以极大地限制橡胶分子链和填料的移动,使得复合材料的内摩擦损耗降低,tanδ峰值减小。

2.4 导热性能

CB/CNTs并用比对复合材料热导率的影响如 表2所示。

从表2可以看出:CB/CNTs/NR复合材料的 热导率高于CB/NR复合材料,这是因为CNTs具有 极高的热导率;随着CNTs用量的增大,复合材料 的热导率增大;当CB/CNTs用量比为28/7时,复 合材料80 ℃下的热导率为0.232 W • (m • K)⁻¹, 相比CB/NR复合材料提高11.5%,30 ℃下的热 导率为0.225 W • (m • K)⁻¹,相比CB/NR复合材 料提高9.2%。由复合材料的TEM照片可知,CB/



4-29/6;5-28/7;6-27/8;7-26/9



表2 不同CB/CNTs并用比下复合材料的

| | | | 热导率 | | | W• (m | • °C) ⁻¹ | | | |
|------|----------------|----------|-------|--------|--------|--------------|---------------------|--|--|--|
| 温度/ | CB/CNTs并用比 | | | | | | | | | |
| °C | 35/0 | 31.5/3.5 | 30/5 | 29/6 | 28/7 | 27/8 | 26/9 | | | |
| 30 | 0.206 | 0.208 | 0.217 | 0.214 | 0.225 | 0.221 | 0.217 | | | |
| 80 | 0.208 | 0.216 | 0.215 | 0.220 | 0.232 | 0.219 | 0.220 | | | |
| CNTs | 并用と | 上为28/ | 7时,0 | CNTs作 | ≡为"桥 | 「粱"连 | 接CB | | | |
| 聚集(| 本,形周 | 成良好的 | 的三维 | 导热网 | 网络,该 | 亥 并用日 | 北下填 | | | |
| 料在 | 橡胶基 | 长体中的 | り分散 | 状态な | 如图4周 | 所示 (縣 | 黑点代 | | | |
| 表CB | ,线代 | 表CNT | S)₀ T | 可见正 | 是由于 | FCNT | s与CB | | | |
| 网络的 | 的协同 | 传热作 | 用使得 | 导复合 | 材料的 | 」热导≥ | 率呈现 | | | |
| 峰值。 | CNT | s用量维 | 继续增 | 大,复 | 合材料 | 的热导 | 寻率下 | | | |
| 降,结 | 合TE | M分析 | 可知C | NTs相 | 互间缠 | 植结聚 | 集,CB | | | |
| 也聚集 | 集成更 | 大的陈 |]聚体, | , 两种, | 填料在 | 橡胶 | 基体内 | | | |
| 的分青 | <u></u> 教相互 | 影响,刑 | 66成填 | 料团募 | ≷体,声 | 〒子在5 | 真料聚 | | | |
| 集处情 | 散射严 | 重,不 | 能有效 | 效传递 | ,从而 | 导致复 | 夏合材 | | | |
| 料的 | 热导率 | 下降。 | 可见 | , CB/C | CNTs/1 | NR复合 | 合材料 | | | |



CB/CNTs并用比为28/7。

图4 CB和CNTs在橡胶中的分散状态示意

的导热性能与基体中两种填料网络协同与否密切 相关。

从表2还可以看出,复合材料的高温热导率总 体高于低温热导率。

3 结论

CB/CNTs并用比对NR复合材料的性能有很 大影响。当CB/CNTs并用比为28/7时,复合材料 的综合性能最佳,之后复合材料的性能下降。

CB/CNTs并用比对复合材料性能的影响与 其微观网络协同作用密切相关。当CB/CNTs并 用比为28/7时,CNTs分散均匀,CB分布在CNTs周 围,CNTs作为"桥梁"连接CB聚集体,两种碳系填 料构成的协同网络结构有效地限制了橡胶大分子 链和填料的运动,有利于应力和声子的传递。当 CNTs用量继续增大,填料在橡胶基体内的团聚造 成了复合材料性能的下降。CNTs与CB的网络协 同作用能有效地提高复合材料的物理性能和导热 性能。

参考文献:

- Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354:56–58.
- [2] Deng F, Ito M, Noguchi T, et al. Elucidation of the Reinforcing Mechanism in Carbon Nanotube/Rubber Nanocomposites[J]. ACS Nano, 2011, 5 (5):3858–3866.
- [3] Nakaramontri Y, Kummerlöwe C, Nakason C, et al. The Effect of Surface Functionalization of Carbon Nanotubes on Properties of Natural Rubber/Carbon Nanotube Composites[J]. Polymer Composites, 2014, 36 (11):2113–2122.

- [4] Marconnet A M, Yamamoto N, Panzer M A, et al. Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube-polymer Nanocomposites with High Packing Density[J]. ACS Nano, 2011, 5 (6): 4818– 4825.
- [5] 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.
- [6] 耿洁婷,刘凯,华静,等.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.
- [7] Shou Q L, Cheng J P, Fang J H, et al. Thermal Conductivity of Poly Vinylidene Fluoride Composites Filled with Expanded Graphite and Carbon Nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127 (3):1697–1702.
- [8] Gorrasi G, D Ambrosio S, Patimo G, et al. Hybrid Clay-carbon Nanotube/PET Composites: Preparation, Processing, and Analysis of Physical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (13). https://doi.org/10.1002/app.40441.
- [9] Fu Q, Zhang S M, Lin L, et al. Synergistic Effect in Conductive Networks Constructed with Carbon Nanofillers in Different Dimensions[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6 (2):159–168.
- [10] 范壮军,王垚,罗国华,等.碳纳米管和炭黑在橡胶体系增强的协同效应[J].新型炭材料,2008,23(2):149-153.
- [11] Yan N, Wu J K, Zhan Y H, et al. Carbon Nanotubes/Carbon Black Synergistic Reinforced Natural Rubber Composites[J]. Plastics

Rubber & Composites, 2009, 38(7): 290-296.

- [12] Nakaramontri Y, Pichaiyut S, Wisunthorn S, et al. Hybrid Carbon Nanotubes and Conductive Carbon Black in Natural Rubber Composites to Enhance Electrical Conductivity by Reducing Gaps Separating Carbon Nanotube Encapsulates[J]. European Polymer Journal, 2017, 90. https: //doi. org/10. 1016/ j. eurpolymj. 2017. 03. 029.
- [13] Kai K, Potschke P, Wiegand N, et al. Tuning the Network Structure in Poly (vinylidene fluoride) /Carbon Nanotube Nanocomposites Using Carbon Black: Towards Improvements of Conductivity and Piezoresistive Sensitivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016,8(22):14190.
- [14] Socher R, Krause B, Hermasch S, et al. Electrical and Thermal Properties of Polyamide 12 Composites with Hybrid Fillers Systems of Multiwalled Carbon Nanotubes and Carbon Black[J]. Composites Science & Technology, 2011, 71 (8) :1053–1059.
- [15] 秘彤, 卢咏来, 路树萍, 等. 碳纳米管/炭黑/天然橡胶复合材料的 性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (4):197-201.
- [16] Song J P, Li X T, Tian K Y, et al. Thermal Conductivity of Natural Rubber Nanocomposites with Hybrid Fillers[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018. https://doi.org/10.1016/ j. cjche. 2018. 09. 019.

收稿日期:2019-01-31

Effect of Carbon Black/Carbon Nanotubes Blend Ratio on Physical Properties and Thermal Conductivity of NR Composites

SONG Junping, TIAN Kaiyan, LI Xiteng, WANG Yiwen, MA Lianxiang (Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266200, China)

Abstract: The effects of the blend ratio of carbon black (CB)/carbon nanotubes (CNTs) on the physical properties and thermal conductivity of natural rubber (NR) composites were studied. The results showed that, the properties of CB/CNTs/NR composites were improved compared with those of CB/NR composites. When the blend ratio of CB/CNTs was 28/7, the physical properties of the composites were the best, the storage modulus was the largest, the loss factor peak value was the lowest, and the thermal conductivity was the highest. It was shown by transmission electron microscopy that when the blend ratio of CB/CNTs was 28/7, CB and CNTs were dispersed uniformly, CNTs were not bent and agglomerated, and the CB aggregates were bridged by CNTs to form a good filler network. When the amount of CNTs continued to increase, a severe agglomeration of CB and CNTs occurred. The properties of the composites were closely related to the filler network synergistic effect.

Key words: carbon nanotubes; carbon black; NR; composite; filler network synergistic effect; physical property; thermal conductivity