

碳纳米管对炭黑/丁苯橡胶复合材料耐疲劳性能的影响

黄舟¹, 于晓波¹, 谢鹏¹, 李智敏¹, 吴友平^{1,2*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:分别以 1, 2, 3 和 4 份碳纳米管等量替代炭黑填充制备丁苯橡胶(SBR)复合材料, 并对其宽应变内(30%~100%)的耐疲劳性能进行研究。结果表明:随着碳纳米管用量的增大, 在相同应变下, SBR 复合材料的疲劳寿命缩短, 裂纹增长速率增大;复合材料的疲劳裂纹增长速率对撕裂能的敏感度降低, 当撕裂能较大时, 碳纳米管用量对裂纹增长速率影响不大。

关键词:丁苯橡胶;碳纳米管;复合材料;疲劳破坏;撕裂能;滞后能

中图分类号:TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)11-0650-06

橡胶材料的疲劳性能往往决定其使用安全性和可靠性, 因此研究其疲劳性能具有重要意义。R. S. Rivlin 等^[1]最早将断裂力学应用于橡胶材料的疲劳破坏, 将裂纹每增长单位面积释放的能量称为撕裂能。G. J. Lake^[2]采用裂纹增长法研究天然橡胶和丁苯橡胶(SBR)硫化胶的疲劳裂纹增长速率与撕裂能的关系。S. Kaanga 等^[3]研究发现结晶橡胶由于拉伸结晶效应在指数区的裂纹增长速率对撕裂能的敏感度较非结晶橡胶低。

填料对橡胶材料耐疲劳性能影响较大, 主要机理为:填料对材料的刚性和滞后产生影响;填料在橡胶基体中分散不均匀导致裂纹尖端钝化、偏转和支化;填料聚集体提高橡胶材料初始缺陷的大小^[4]。E. S. Dizon 等^[5-6]研究了炭黑和白炭黑对 SBR 耐疲劳性能的影响。吴友平等^[7-8]的研究表明少量粘土可明显提高炭黑/SBR、炭黑/天然橡胶(NR)复合材料的疲劳寿命。有研究发现碳纳米管在提高物理性能方面具有明显的优势^[9-10], 还具有良好的电性能^[11-12], 但对耐疲劳性能的影响鲜有报道。本工作研究以少量碳纳米管

等量替代炭黑填充 SBR 复合材料, 并对 30%~100%应变范围内^[13-14]的耐疲劳性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号 1502, 吉林化学工业股份有限公司有机合成厂产品;炭黑 N234, 卡博特化工(天津)有限公司产品;碳纳米管, 牌号 FloTube™ 7000, 北京天奈科技有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 防老剂 4010NA 2, 芳烃油 10, 石蜡 1.5, 硫黄 1.5, 促进剂 DM/D 1.2/0.6, 炭黑/碳纳米管 50(分别为 50/0, 49/1, 48/2, 47/3 和 46/4)。

1.3 主要设备和仪器

Φ160×320 两辊开炼机, 上海橡胶机械一厂产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;Tecna G2 20 型透射电子显微镜(TEM), FEI 香港有限公司产品;CMT 4104 型电子拉力机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品;MZ-4003B 型橡胶立式疲劳试验机, 江都市明珠试验机械厂产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上按常规混炼工艺进行混炼,

基金项目:教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-10-0202)

作者简介:黄舟(1988—), 男, 福建莆田人, 硕士, 现在腾龙特种树脂(厦门)有限公司工作, 主要从事橡胶加工改性研究。

* 通信联系人

在橡胶硫化仪上测定正硫化时间,然后在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1)填料网络结构分析。采用橡胶加工分析仪对混炼胶进行应变扫描,试验条件为:温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz 。

(2)TEM 分析。采用 TEM 观察碳纳米管在复合材料中的分散情况。

(3)物理性能。复合材料的拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力机分别按 ASTM D 412—2002 和 ASTM D 624—2007 进行测试。

(4)耐疲劳性能。先将试样预拉 2 000 次后,在试样长边中间处割高为 1 mm 的三角形割口^[15-16],再测试试样的疲劳裂纹长度和疲劳寿命,试样规格为 $100\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,试验条件为:温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 5 Hz ,应变 30% , 50% , 70% , 80% , 90% 和 100% 。

(5)撕裂能。采用电子拉力机进行测试[试样规格同(4)]。试验条件为:温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,拉伸速率 $20\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。撕裂能(G)计算公式为

$$G=2kUC \tag{1}$$

式中 k 为系数(值约为 $\pi/\sqrt{1+\epsilon}$, ϵ 为应变), U 为应变能密度[值为无割口试样拉伸应力-应变曲线回缩曲线(见图 1 竖线部分)的积分面积^[17-18],测定某应变下的 U 时,将试样在相应应变下预拉伸 4 次消除 Mullins 效应,采用第 4 次拉伸应力-应变曲线计算], C 为裂纹长度。

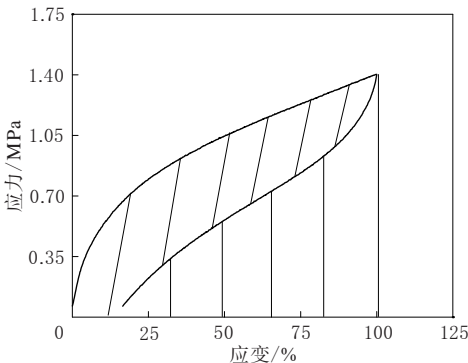


图 1 应力-应变回缩曲线

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碳纳米管用量对炭黑/SBR 胶料硫化特性的

影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与炭黑/SBR 胶料相比,碳纳米管/炭黑/SBR 胶料的 t_{10} 缩短, t_{90} 延长,转矩变化不大,说明加入碳纳米管后胶料的交联密度基本不变,即可排除交联密度对复合材料耐疲劳性能的影响,而只考虑填料的影响。

表 1 碳纳米管用量对炭黑/SBR 胶料硫化特性的影响

项 目	碳纳米管用量/份				
	0	1	2	3	4
t_{10}/min	3.1	2.9	3.0	2.8	2.8
t_{90}/min	8.7	9.3	10.2	9.8	9.8
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.3	12.2	12.3	13.2	13.3
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	32.6	34.3	35.2	35.7	36.4
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	21.3	22.1	22.9	22.5	23.1

2.2 填料网络结构

图 2 所示为不同碳纳米管用量的炭黑/SBR 混炼胶剪切储能模量(G')-应变(ϵ)关系曲线。

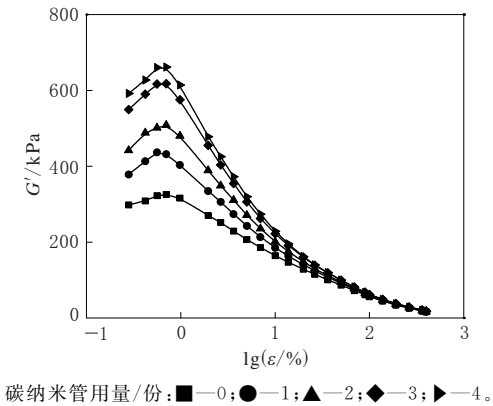


图 2 不同碳纳米管用量的炭黑/SBR 混炼胶 G' - $\lg\epsilon$ 曲线

从图 2 可以看出,与炭黑/SBR 混炼胶相比,随着碳纳米管用量的增大,混炼胶的 Payne 效应增强。分析原因认为,与炭黑相比,纤维状的碳纳米管长径比较大,更易与炭黑粒子搭接形成填料网络,导致复合材料的模量增大,Payne 效应增强。

2.3 TEM 分析

图 3 所示为不同碳纳米管用量的炭黑/SBR 复合材料的 TEM 照片。

从图 3 可以看出:当碳纳米管用量为 1 和 2 份时,复合材料中碳纳米管呈单根分散,分散性较好;当碳纳米管用量为 3 份时,复合材料中碳纳米

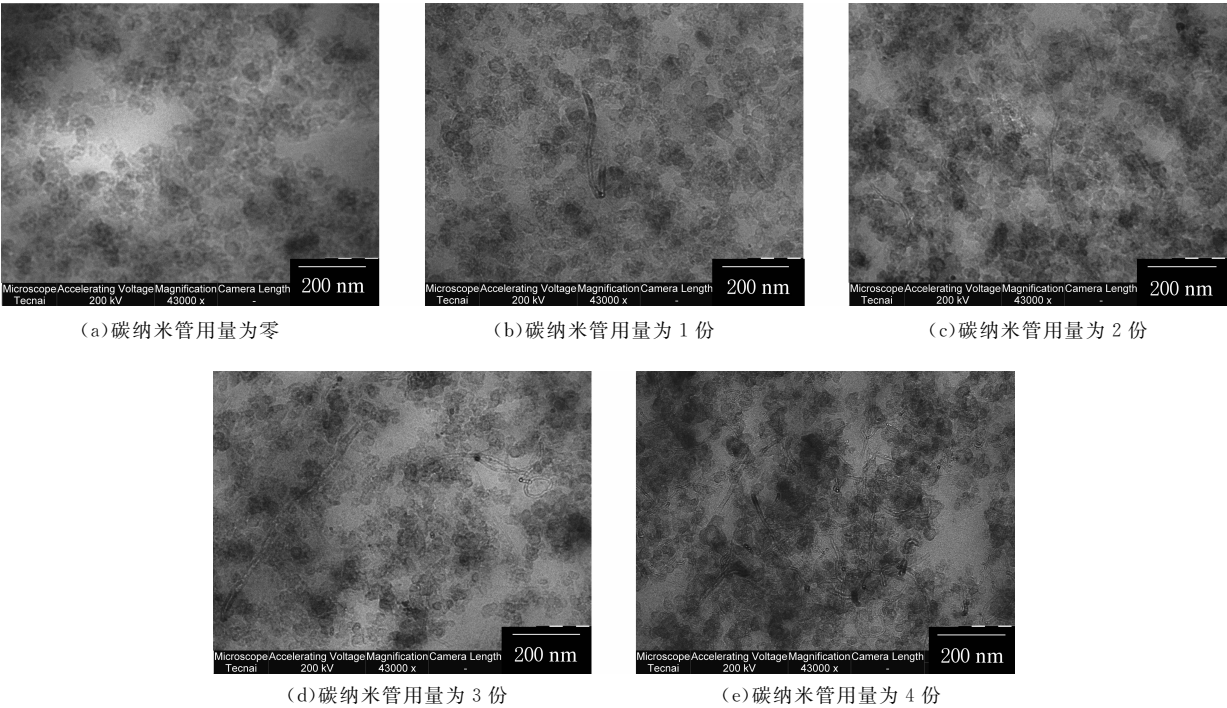


图 3 不同碳纳米管用量的炭黑/SBR 复合材料的 TEM 照片

管呈现多根相互缠结;当碳纳米管用量为 4 份时,复合材料中许多根碳纳米管缠结在一起,甚至将部分炭黑团聚在一块,形成了较强的网络结构,这与填料网络结构分析结果一致。

2.4 物理性能

不同碳纳米管用量炭黑/SBR 复合材料的物理性能如表 2 所示。

表 2 不同碳纳米管用量的炭黑/SBR 复合材料的物理性能

项 目	碳纳米管用量/份				
	0	1	2	3	4
邵尔 A 型硬度/度	72	73	75	77	78
100%定伸应力/MPa	2.1	2.0	2.4	2.5	2.6
300%定伸应力/MPa	9.5	9.9	11.0	11.3	11.6
拉伸强度/MPa	25.5	25.5	26.9	27.3	28.0
拉断伸长率/%	590	576	528	605	622
拉断永久变形/%	20	16	16	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	69	70	68	69

从表 2 可以看出,随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/炭黑/SBR 复合材料的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度均增大,其他物理性能变化不大。这是因为碳纳米管的长径比较大且网络结构较强所致。

2.5 耐疲劳性能

在 30%~100% 应变范围内,碳纳米管/炭黑/SBR 复合材料的应变-疲劳寿命(N)关系曲线如图 4 所示。

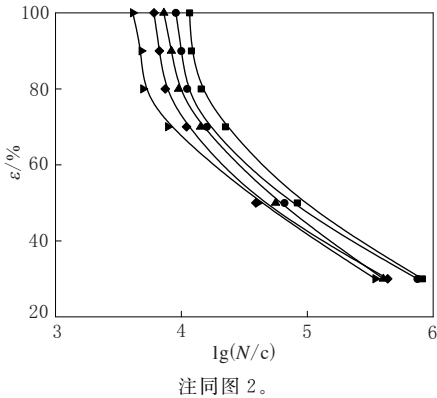


图 4 碳纳米管/炭黑/SBR 复合材料的 ϵ -lgN 曲线

从图 4 可以看出,与炭黑/SBR 复合材料相比,在测试的应变范围内,随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/炭黑/SBR 复合材料的疲劳寿命缩短。这是由于碳纳米管用量越大,材料的模量越大,相同应变下,对于模量大的材料,外界输入的能量越高,材料更易破坏。随着应变的增大,外界输入的能量增大,5 种材料的疲劳寿命均变短。

图 5 所示为 70%应变下 C 与 N 的关系曲线。

从图 5 可以看出:在 70%应变下,炭黑/SBR 复合材料的疲劳裂纹增长速率是最小的;随着碳

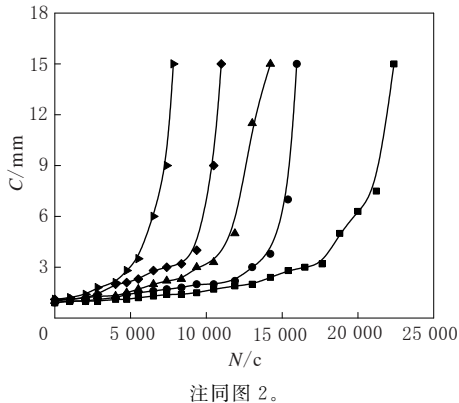


图 5 70%应变下 C 与 N 的关系曲线

纳米管用量的增大,复合材料的疲劳裂纹增长速率增大,疲劳寿命缩短;当裂纹长度超过 3 mm 时,裂纹增长速率迅速增大。

综上所述,定应变下,复合材料的模量对其耐疲劳性能影响较大,为了排除材料模量的影响,下面将从能量的角度进行分析。

复合材料裂纹增长速率 (dC/dN) - $\lg G$ 关系拟合直线见图 6。文献[2]指数区域的公式(2)拟合出了直线的截距和斜率,具体数据见表 3。

$$dC/dN = BG^\beta$$

$$\lg(dC/dN) = \lg B + \beta \lg G \quad (2)$$

式(2)中 B 可表征材料在撕裂能为 $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 时的裂纹增长速率,但炭黑填充橡胶复合材料机械疲劳的临界撕裂能为 $200 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右^[22],因此当 B 为 $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 时裂纹无增长,这似乎表明 B 值的意义并不大。 β 为拟合直线的斜率,其值越大说明

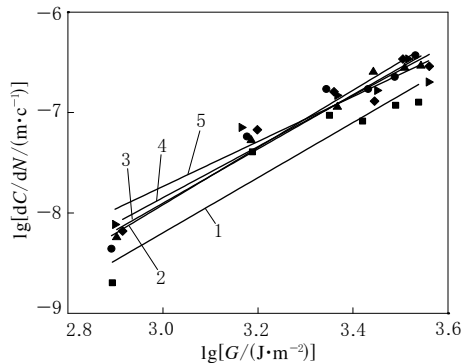


图 6 复合材料 $\lg(dC/dN)$ - $\lg G$ 关系拟合直线

碳纳米管用量/份:1.■—0;2.●—1;3.▲—2;4.◆—3;5.►—4。

表 3 复合材料 $\lg(dC/dN)$ - $\lg G$ 关系拟合直线参数

项 目	碳纳米管用量/份				
	0	1	2	3	4
$B \times 10^{18}$	36.3	3.31	97.7	331	3 550
β	2.75	2.85	2.70	2.54	2.24
线性相关系数	0.89	0.95	0.97	0.93	0.90

疲劳裂纹增长速率受撕裂能的影响越大。

从图 6 可以看出,当撕裂能较小时,裂纹增长速率随碳纳米管用量的增大而增大,这与 B 值与碳纳米管用量的关系保持一致,因此 B 值与材料在撕裂能较小时的裂纹增长速率具有相关性。此外,当碳纳米管用量由 1 份增大到 4 份时, β 值呈降低趋势,表明疲劳裂纹增长速率对撕裂能的敏感度降低,这可能是碳纳米管在外力作用下拉伸取向对裂纹的增长阻碍作用增强的缘故。

滞后能密度为拉伸回缩过程环境输入的能量以热形式耗散的部分(图 1 中斜线部分面积)。复合材料不同应变下的滞后能密度如表 4 所示。

表 4 复合材料的滞后能密度 MPa

应 变	碳纳米管用量/份				
	0	1	2	3	4
30%	0.065	0.077	0.081	0.088	0.092
50%	0.12	0.14	0.14	0.16	0.17
70%	0.19	0.20	0.22	0.22	0.23
80%	0.24	0.25	0.27	0.29	0.32
90%	0.26	0.29	0.32	0.34	0.38
100%	0.35	0.36	0.36	0.42	0.44

从表 4 可以看出,与炭黑/SBR 复合材料相比,随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/炭黑/SBR 复合材料的滞后能密度增大。分析认为,随着碳纳米管用量的增大,其在复合材料中分散变差,填料网络刚性变大,导致滞后增大。在所测试的应变范围内,由于滞后能的提高,生热增大并累积,不能快速耗散,可能是导致加入碳纳米管后材料裂纹增长速率增大的重要原因。

3 结论

(1)随着碳纳米管用量的增大,碳纳米管/炭黑/SBR 复合材料的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度均增大,其他物理性能变化不大。

(2)在 30%~100%应变范围内,随着碳纳米管用量的增大,复合材料的疲劳寿命缩短,裂纹增

长速率增大。

(3)随着碳纳米管用量的增大,复合材料的疲劳裂纹增长速率对撕裂能敏感度降低,当撕裂能较大时,碳纳米管用量对裂纹增长速率影响不大。

参考文献:

- [1] Rivlin R S, Thomas A G. Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing[J]. Journal of Polymer Science, 1953, 10(3): 291-318.
- [2] Lake G J. Aspects of Fatigue and Fracture of Rubber[J]. Progress of Rubber Technology, 1983(45): 89-143.
- [3] Kaanga S, Jin Y W, Huh Y, et al. A Test Method to Measure Fatigue Crack Growth Rate of Rubbery Materials[J]. Polymer Testing, 2006, 25(3): 347-352.
- [4] Mars W V. Factors that Affect the Fatigue Life of Rubber: A Literature Survey[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2004, 77(3): 391-412.
- [5] Dizon E S, Hicks A E, Chirico V E. The Effect of Carbon Black Parameters on the Fatigue Life of Filled Rubber Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1974, 47(1): 231-249.
- [6] Reincke K, Grellmann W, Klüppel M. Investigation of Fracture Mechanical Properties of Filler-reinforced Styrene-Butadiene Elastomers[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62(4): 246-251.
- [7] Wu Y P, Zhao W, Zhang L Q. Improvement of Flex-Fatigue Life of Carbon Black-filled Styrene-Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291(8): 944-949.
- [8] 吴晓辉, 何少剑, 王益庆, 等. 粘土/炭黑/天然橡胶纳米复合材料的抗裂纹增长和耐破坏性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 22-28.

- [9] 隋刚, 杨小平, 梁吉, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 72-77.
- [10] Lo'pez-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.
- [11] Bokobza L, Belin C. Effect of Strain on the Properties of a Styrene-Butadiene Rubber Filled with Multiwall Carbon Nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(4): 2054-2061.
- [12] 余颖, 曾艳, 张丽莎. 碳纳米管对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2002, 12(6): 1-4.
- [13] Gent A N, Lindley P B, Thomas A G. Cut Growth and Fatigue of Rubbers. I. The Relationship between Cut Growth and Fatigue[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(1): 455-466.
- [14] Lake G J, Lindley P B, Thomas A G. Cut Growth and Fatigue of Rubbers. II. Experiments on a Noncrystallizing Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1965, 38(2): 301-313.
- [15] Greensmith H W. Rupture of Rubber. X. The Change in Stored Energy on Making a Small Cut in a Test Piece Held in Simple Extension[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7(3): 993-1002.
- [16] Lindley P B. Energy for Crack Growth in Model Rubber Components[J]. Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 1972(4): 132-140.
- [17] Ellul M D. Engineering with Rubber, How to Design Rubber Components[M]. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, Inc., 1992.
- [18] Andrews E H. A Generalized Theory of Fracture Mechanics [J]. Journal of Materials Science, 1974, 9(6): 887-894.

收稿日期: 2014-05-08

Effect of Carbon Nanotube on Fatigue Resistance of Carbon Black/SBR Composite

HUANG Zhou, YU Xiao-bo, XIE Peng, LI Zhi-min, WU You-ping

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

Abstract: In this study, carbon nanotube was applied to replace equal weight of carbon black in the SBR composites and the fatigue resistance of the composites in a wide strain range (30%~100%) was investigated. The addition levels of carbon nanotube were 1, 2, 3 and 4 phr, respectively. The results showed that, under the same strain level, when the addition level of carbon nanotube increased, the fatigue life of the composites was reduced, the fatigue crack growth rate increased, and the sensi-

vity of tearing energy on fatigue crack growth rate of the composites decreased. When the tearing energy was high, the addition level of carbon nanotube had a small effect on the fatigue crack growth rate.

Key words: SBR; carbon nanotube; composite; fatigue failure; tearing energy; hysteresis energy

废轮胎热解炭黑走出国门

中图分类号: TQ330.38⁺1; X783.3 文献标志码: D

2014 年 9 月 20 日, 山西大同利达环保科技有限公司(以下简称利达公司)接到了来自国外的炭黑产品分析成分咨询单, 董事长孙永利激动不已。他表示, 国际社会一直把废轮胎列为最难处理的固体废弃物之一, 废橡胶轮胎的综合利用成为一道世界性难题, 现在找到了很好的解决方案。

据介绍, 利达公司针对废轮胎回收利用的研发始于 2008 年。废橡胶轮胎综合利用包括巨型废旧轮胎破解、废橡胶热解再生炭黑的高质化应用以及钢丝自动打捆等环节。针对这些难点, 利达公司通过走访国内高分子与橡胶制品专业的科研院所, 在总结多年废旧轮胎翻新经验的基础上, 研发出对废轮胎翻新并通过热解工艺制取橡胶油、炭黑及钢丝的全新工艺, 且自主设计制造了巨型废轮胎切割机、卧式废橡胶热解炉、钢丝打捆机、热解炭黑深加工、复式冷凝分馏器等 20 余台套专用设备, 使废轮胎热解提炼橡胶油制炭黑新工艺的实施成为现实。

目前这一工艺已经实现产业化。利达公司投资 5 000 万元建成了国内第一条 LD-YT-02 型废轮胎热解制油制炭黑生产线, 废轮胎经该工艺处理后可得到 40% 的炭黑、40% 的橡胶油、15% 的钢丝, 其余可燃废气全部回收利用, 从而实现废轮胎的完全资源化、无害化、高质化利用, 同时通过采用自主研发专用设备与通用标准设备相结合的方式, 降低了工程造价, 缩短了施工周期。

针对废轮胎回收利用中面临的环保难题, 利达公司在生产线设计上也采用了特殊处理: 全部采取管道密封式负压运输, 可减少粉尘飞扬和材料损耗, 减轻环境污染; 每道工序、每台设备分别配置烟气处理、粉尘回收或废水处理等不同的辅

助设施, 保证炭黑和橡胶油生产过程净化。

目前利达公司每年可消化利用废轮胎约 2 万 t, 生产炭黑 8 000 t、橡胶油 8 000 t, 回收钢丝 1 500 t, 对废轮胎的回收率达到 95% 以上, 年销售额达到 1.19 亿元。生产的炭黑颗粒度为 600~800 目, 每吨售价 2 500~5 000 元, 如果对炭黑进行微细再加工, 颗粒度达到 1 200 目以上, 每吨售价可达到 12 000 元; 橡胶油每吨售价 4 000 元, 如果把橡胶油提炼成汽、柴油, 每吨售价可达到 9 000 元, 废旧轮胎再利用的升值空间将更广阔。

(摘自《中国化工报》, 2014-09-23)

一种橡胶促进剂生产废水的处理工艺

中图分类号: X783.3; TQ330.38⁺5 文献标志码: D

由南京工业大学申请的专利(公开号 CN 103274564A, 公开日期 2013-09-04)“一种橡胶促进剂生产废水的处理工艺”, 提供了一种橡胶促进剂生产废水的处理工艺: 将橡胶促进剂生产废水进行水质水量调节, 然后调节废水 pH 值为 11~13、温度为 60~90 ℃, 搅拌 2~4 h 进行碱解反应; 碱解后用硫酸调节废水 pH 值为 5.0~6.0, 进行蒸发脱盐处理; 经蒸发脱盐后的废水进行厌氧处理; 厌氧沉淀出水依次进行缺氧、好氧、二次沉淀处理, 二次沉淀处理至缺氧处理之间有混合液、污泥回流; 二次沉淀处理出水依次经芬顿催化氧化、混凝沉淀、过滤深度处理。该发明针对橡胶促进剂生产废水水质水量的特点, 将物化处理和生化处理方法相结合, 能使废水化学需氧量(COD)、氨氮等指标稳定达到相应排放标准, 且处理工艺流程紧凑, 操作方便, 能耗低, 实用性强, 易于工业化, 废水经深度处理后易于实现中水回用, 可达到废水资源化循环利用的效果。

(本刊编辑部 赵 敏)