

碳纳米管补强丁腈橡胶的性能研究

袁兆奎¹, 赵鑫¹, 马文斌¹, 肖建斌^{1*}, 胡娅婷², 张万明²

(1. 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; 2. 青岛海力威新材料科技股份有限公司, 山东 青岛 266030)

摘要: 研究碳纳米管用量对丁腈橡胶性能的影响。结果表明: 随着碳纳米管用量的增大, 胶料的最小和最大转矩增大, 焦烧时间和正硫化时间缩短; 硫化胶的100%和300%定伸应力增大, 拉伸强度和撕裂强度先增大后减小, 高温拉伸性能保持率总体增大, 耐热和耐磨性能提高; 加入6份碳纳米管, 硫化胶的储能模量在温度较低时减小, 损耗因子峰值降低。扫描电镜分析显示, 碳纳米管在橡胶中整体分散均匀, 局部仍存在团聚现象。

关键词: 碳纳米管; 丁腈橡胶; 动态力学性能; 补强

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

碳纳米管作为典型的一维纳米材料, 具有极大的长径比、极高的弹性模量及优良的热导率和电导率等特点, 并且耐高温、耐化学腐蚀, 可作为纳米复合材料理想的补强体, 因此受到了广泛的关注^[1-3]。丁腈橡胶(NBR)是丁二烯和丙烯腈经共聚制得的聚合物^[4], 其极性来源于丙烯腈单元, 丙烯腈含量越大, 分子极性越大, 胶料的耐热氧、臭氧、天候等老化性能都会提高。NBR的耐非极性介质在通用橡胶中是最好的, 同时它又是半导体类橡胶材料, 具有抗静电性。NBR主要用于各种耐油制品(如耐油管、带、密封条等)及抗静电制品(如纺织皮辊、皮圈等)^[5]。

本工作研究碳纳米管用量对NBR胶料性能的影响, 并观察碳纳米管在橡胶中的分散情况。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号4450, 朗盛(南通)化学工业有限公司产品; 碳纳米管, 牌号GT-01, 山东大展纳米材料有限公司产品; 炭黑N330和N550, 上海卡博特化工有限公司产品; 增粘树脂, 牌号HT-110, 上海隆邦高分子材料有限公司产品。

1.2 试验配方

NBR 100, 炭黑N330 30, 炭黑N550 30,

作者简介: 袁兆奎(1993—), 山东日照人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶的加工与改性研究。

*通信联系人

氧化锌 5, 硬脂酸 2, 增粘树脂 10, 增塑剂DOP 6, 防老剂4010NA 2, 防老剂4020 2, 防焦剂CTP 1, 硫黄 1, 促进剂TMTD 1, 促进剂NS 1。碳纳米管用量分别为0, 2, 4, 6和8份, 对应配方编号分别为1[#]—5[#]。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械股份有限公司产品; MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; HS100T-FTMO-90型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; HD-10型厚度计和XY-1型橡胶硬度计, 上海化工机械四厂产品; AI-7000-M型电子拉力机、AI-7000-S型高低温伺服控制拉力机、GT-RH-2000型压缩生热试验机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; DTC-300型导热仪, 美国TA仪器公司产品; DMA 242型动态力学分析仪(DMA), 德国耐驰公司产品; JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

NBR在开炼机上均匀包辊后依次加入小料(氧化锌、硬脂酸、促进剂、防老剂、防焦剂CTP)、增粘树脂、炭黑、增塑剂DOP、碳纳米管, 最后加入硫黄; 吃料完毕后调小辊距, 薄通6次下片, 制得混炼胶; 停放10 h后, 采用硫化仪测试硫化特性, 测试温度为165 ℃。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 条件为165 ℃×

($t_{90} + 3 \text{ min}$)。

1.5 性能测试

(1) 物理性能: 邵尔A型硬度、拉伸强度和撕裂强度均按相应的国家标准进行测试, 其中撕裂强度试样采用直角形。

(2) 高温拉伸性能: 按照HG/T 3868—2008进行测试, 温度为100 ℃。

(3) 导热性能: 将样品和热流传导计放置在两个抛光金属表面之间, 两个金属圆板之间有温差; 当热流从上板流经样品和热流传导计到达下板时, 由此建立了一个轴向的温度梯度。热导率(λ)按下式计算。

$$\lambda = \frac{Q/A}{\Delta T / \Delta L}$$

式中, Q 为流经截面积(A)的热量, 这些热量在长度(ΔL)上产生了温差(ΔT), 因此热流就产生了一个温度梯度($\Delta T / \Delta L$)。

(4) 耐磨性能: DIN磨耗量按照GB/T 9867—2008进行测试。

(5) 压缩疲劳性能: 按照GB/T 1687—1993进行测试, 负荷 1 MPa, 冲程 4.45 mm, 温度 55 ℃, 测试时间 25 min。

(6) 动态力学性能: 测试条件为温度范围 $-60 \sim +100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 振动频率 10 Hz, 液氮冷却。

(7) SEM分析: 常温下在拉伸试样断面涂导电液、喷金, 观察其断面情况。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碳纳米管用量对NBR胶料硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出: 随着碳纳米管用量的增大, 胶料的最小和最大转矩逐渐增大, 这是由于碳纳米管的补强作用, 最小转矩增大, 说明混炼胶的流

动性降低, 不利于胶料的加工; 而最大转矩增大, 说明胶料的模量增大, 强度得以提高; 胶料的焦烧时间和正硫化时间逐渐缩短, 焦烧时间缩短, 在硫化过程中易引起焦烧, 对胶料的加工不利; 正硫化时间缩短, 有利于提高硫化效率。

2.2 物理性能

碳纳米管可为橡胶基体提供良好的补强性能并提高其耐疲劳性能^[6]。当施加外力时, 基体的应力作用会传递到碳纳米管上, 由于碳纳米管自身具有优异的力学性能, 因此复合材料抵抗外力的能力会大幅度提高。碳纳米管用量对NBR硫化胶物理性能的影响如表2所示。

表2 碳纳米管用量对NBR硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	69	72	74	76	78
100%定伸应力/MPa	2.67	2.94	3.28	3.90	4.39
300%定伸应力/MPa	10.3	11.4	12.3	14.1	14.2
拉伸强度/MPa	14.1	14.8	15.5	16.1	15.3
拉断伸长率/%	540	518	501	475	471
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	50	51	53	54	53
高温拉伸性能					
100%定伸应力/MPa	1.92	2.14	2.42	2.91	3.30
100%定伸应力保持率/%	71.9	72.8	73.8	74.6	75.2
拉伸强度/MPa	6.19	6.59	6.93	7.45	6.87
拉伸强度保持率/%	43.9	44.5	44.7	45.7	44.9
拉断伸长率/%	259	254	247	238	237
拉断伸长率保持率/%	48.0	49.0	49.3	50.1	50.3

从表2可以看出: 随着碳纳米管用量的增大, 硫化胶的100%和300%定伸应力逐渐增大, 这是由于硫化胶的定伸应力反映的是材料抵抗拉伸变形的能力, 其大小表征硫化胶总的交联密度, 它们之间存在线性关系^[7], 由于碳纳米管具有极大的长径比, 分散于橡胶基体中将橡胶分子链段连接在一起, 起到类似交联的作用, 因此, 交联密度增大, 100%和300%定伸应力增大; 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均先增大后减小, 说明碳纳米管用量较小时, 其在橡胶基体中的分散比较均匀, 当碳纳米管用量为8份时, 由于碳纳米管表面能较大而造成团聚, 分散均匀性降低, 从而导致硫化胶的拉伸强度和撕裂强度减小; 硫化胶的拉断伸长率逐渐减小, 说明碳纳米管与橡胶形成的网络结构限制了分子链段的运动。

与常温拉伸性能相比, 高温下的拉伸性能均

表1 碳纳米管用量对NBR胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	1.16	2.01	2.83	3.64	4.46
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	31.1	34.5	36.5	40.1	40.3
t_{10} / min	1.10	1.07	1.00	0.95	0.93
t_{90} / min	7.47	7.18	6.93	6.85	6.73

大幅度下降,但随着碳纳米管用量的增大,各项性能保持率仍总体增大;100%定伸应力逐渐增大,拉伸强度先增大后减小,说明碳纳米管能提高NBR高温下的拉伸性能。

2.3 导热性能和耐磨性能

提高材料的导热性能,可将材料中积聚的热量迅速散失,从而降低复合材料制品的热疲劳损失,延长其使用寿命^[8]。橡胶的磨耗过程包含两种不同机理之间的竞争:一种是在撕裂过程中产生的橡胶微粒掉落,另一种是由机械应力诱发并受空气中氧促进的表面区域的橡胶化学降解。当撕裂过程占优时,橡胶表面会有几微米大小不规则的碎屑掉落,当机械化学降解占主导地位时,橡胶表面上会形成一层粘性的油状磨屑层^[9]。

碳纳米管用量对NBR胶料导热性能和耐磨性能的影响如表3所示。

表3 碳纳米管用量对NBR胶料导热性能和耐磨性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]	0.298	0.316	0.328	0.330	0.333
DIN磨耗量/mm ³	194	182	171	163	156

从表3可以看出:随着碳纳米管用量的增大,胶料的热导率逐渐增大,这是因为碳纳米管之间的相互作用,在体系中形成了类似链状和网状的形态,称为导热网链^[10];DIN磨耗量逐渐减小,说明碳纳米管能提高胶料的耐磨性能。此外,磨耗表面有许多碎屑掉落,而不是形成油状磨屑层,说明磨耗过程中撕裂作用占优。

2.4 压缩疲劳性能

碳纳米管用量对NBR硫化胶压缩疲劳性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:随着碳纳米管用量的增大,硫化胶的静压缩率逐渐减小,碳纳米管用量由4份增大到6份时,静压缩率有一个突变的过程,这是

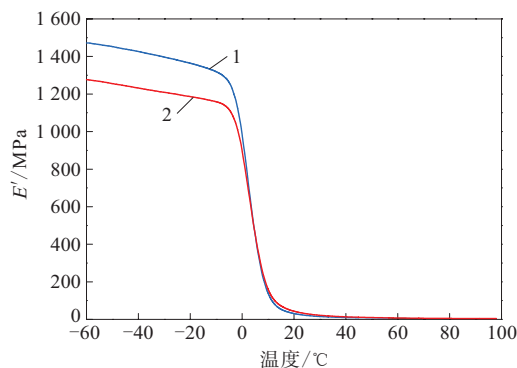
表4 碳纳米管用量对NBR硫化胶压缩疲劳性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
静压缩率/%	29.8	29.2	29.1	23.0	21.4
永久变形/%	3.7	4.6	5.8	6.5	7.1
疲劳温升/℃	42.2	45.6	45.9	48.9	49.5

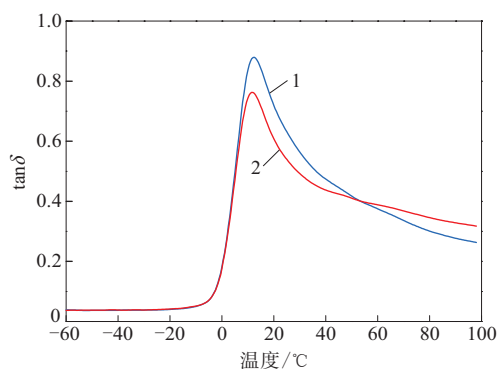
由于碳纳米管开始相互接触,能够形成完善的网络结构;永久变形逐渐增大,这是因为硫化橡胶试样受到冲击会发生形变,当外力去掉后,分子链要恢复原状,碳纳米管束缚了分子链段的运动,使分子链恢复原状的阻力增大,从而使永久变形增大;疲劳温升逐渐增大,这是由于碳纳米管使分子链段运动的阻力增大,链段运动造成的摩擦生热增加。

2.5 动态力学性能

综上可知,加入6份碳纳米管试样(即4[#]配方)的综合性能最好。未加与加入6份碳纳米管的硫化胶DMA曲线如图1所示, E' 为储能模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。



(a) E' -温度曲线



(b) $\tan\delta$ -温度曲线

1—1[#]配方;2—4[#]配方。

图1 硫化胶的DMA曲线

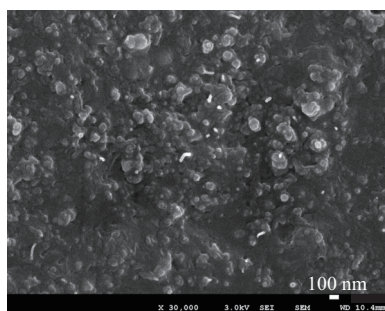
从图1(a)可以看出,随着温度的升高,硫化胶的储能模量逐渐降低,在0℃左右急剧下降。与1[#]配方相比,4[#]配方硫化胶的储能模量在温度低于0℃时较小;而温度高于0℃时,两者的储能模量相当,说明碳纳米管在较高温度下对硫化胶的储能

模量几乎没有影响。

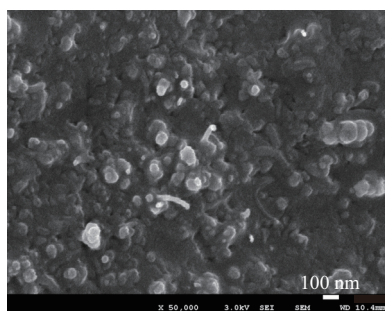
从图1(b)可以看出,随着温度的升高,硫化胶的损耗因子先逐渐增大,在12℃左右达到峰值,随后又逐渐减小,说明NBR在此配合体系下的玻璃化温度约为12℃,这与NBR含有极性较大的氰基有关。4[#]配方硫化胶的损耗因子峰值比1[#]配方硫化胶小,这是由于温度较低时,碳纳米管与橡胶分子链形成了网络结构,限制了链段的运动,从而使链段间的摩擦减小,损耗因子降低;当温度高于50℃时,4[#]配方硫化胶的损耗因子反而比1[#]配方硫化胶大,与疲劳温升较大相对应。

2.5 碳纳米管在橡胶中的分散性

加入6份碳纳米管的拉伸试样断面形貌的SEM照片如图2所示。



(a)放大3万倍



(b)放大5万倍

图2 拉伸试样断面形貌的SEM照片

在胶料混炼过程中,需要通过橡胶连续体将机械剪切力传递到碳纳米管团聚体上,使其在外力和颗粒相互碰撞作用下支解,并以流动形式逐渐扩散,才能在整个胶料内部分散均匀^[11]。从图2(a)可以看出,碳纳米管呈纤维状分散于橡胶基体中,整体来看,碳纳米管分散比较均匀,在基体各部分都有碳纳米管分布,但有少数碳纳米管粘附

在一起,说明局部存在团聚现象;从图2(b)可以看出,碳纳米管大部分埋没于基体之中,少部分暴露在外面,且表面光滑,无橡胶粘附,说明碳纳米管与橡胶间的界面作用较弱。

3 结论

(1)随着碳纳米管用量的增大,胶料的最小和最大转矩逐渐增大,焦烧时间和正硫化时间逐渐缩短;硫化胶的100%和300%定伸应力逐渐增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,拉断伸长率逐渐减小,高温下拉伸性能保持率总体增大,热导率逐渐增大,DIN磨耗量逐渐减小。

(2)对于压缩疲劳性能,随着碳纳米管用量的增大,硫化胶的静压缩率逐渐减小,永久变形和疲劳温升逐渐增大;对于动态力学性能,加入6份碳纳米管,硫化胶的损耗因子峰值降低,储能模量在温度较低时减小,温度较高时变化不大。

(3)SEM显示,碳纳米管在橡胶中整体分散均匀,但局部仍存在团聚现象。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [2] 张振华,彭景翠,陈小华,等. 手性环状碳纳米管的电子结构及磁性特性[J]. 物理学报, 2001, 50(6): 1150-1156.
- [3] 孙劲鹏,王太宏. 一种基于碳纳米管的随机存储器[J]. 物理学报, 2002, 51(9): 2096-2100.
- [4] 桂强,张元涛,刘鹏,等. 丁腈橡胶复合材料的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(3): 238-245.
- [5] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [6] 马琳,马连湘,何燕. 改性碳纳米管对三元乙丙橡胶导热性能和物理性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61(10): 600-604.
- [7] 禹权,叶素娟,刘磊. 齐聚酯12-Ⅱ补强丁腈橡胶的研究[J]. 弹性体, 2006, 16(6): 30-32.
- [8] 黄舟,于晓波,谢鹏,等. 碳纳米管对炭黑/丁苯橡胶复合材料耐疲劳性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61(11): 650-655.
- [9] 薛广智,谢其昌. 橡胶磨耗的机理[J]. 合成橡胶工业, 1984, 5(2): 21-30.
- [10] 杨坤民,陈福林,岑兰. 导热橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2005, 52(2): 118-123.
- [11] 隋刚,王小平,梁吉. 机械混炼制备碳纳米管/天然橡胶复合材料特性分析[J]. 弹性体, 2005, 15(2): 5-9.

收稿日期: 2016-09-09

Study on Properties of NBR Reinforced by Carbon Nanotubes

YUAN Zhaokui¹, ZHAO Xin¹, MA Wenbin¹, XIAO Jianbin¹, HU Yating², ZHANG Wanming²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Qingdao Hilywill Advanced Materials Technology Co. Ltd. , Qingdao 266030, China)

Abstract: The effect of carbon nanotubes content on the properties of NBR was investigated. The results showed that, as the addition level of carbon nanotubes, the minimum torque and maximum torque of compound increased, scorch time and cure time shortened. The modulus at 100% and 300% of vulcanizate increased, tensile strength and tear strength increased at first and then decreased, tensile properties retention rate at high temperature overall increased, and the heat resistance and wear resistance improved. The storage modulus of vulcanizate decreased when the temperature was lower by adding 6 phr carbon nanotubes, and the loss factor peak decreased. SEM analysis showed that the whole dispersion of carbon nanotubes in rubber was uniform, and there was phenomenon of agglomeration in local.

Keywords: carbon nanotubes; NBR; dynamic mechanical property; reinforcement