

原材料·配方

碳纳米管补强丁苯橡胶/聚氯乙烯共混物的研究

樊文礼, 刘奕麟, 瞿金磊, 张保岗, 刘莉*

(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:研究碳纳米管用量对丁苯橡胶(SBR)/聚氯乙烯(PVC)共混物性能的影响。结果表明:碳纳米管微观呈长条状聚集态,聚集体由大量碳纳米管纠缠而成,碳纳米管直径为10~35 nm;随着碳纳米管用量的增大,SBR/PVC共混物的 F_L , F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 逐渐增大, t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势,硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度逐渐增大,拉伸伸长率逐渐减小,当碳纳米管用量为10份时,SBR/PVC共混物的物理性能较优;SBR/PVC共混物的储能模量和损耗模量随着应变的增大而减小,随着碳纳米管用量的增大而增大,损耗因子随着应变的增大而增大,随着碳纳米管用量的增大而呈减小趋势。

关键词:碳纳米管;丁苯橡胶;聚氯乙烯;共混物;储能模量;损耗模量;损耗因子

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.1;TQ325.3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)11-0838-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.11.0838



丁苯橡胶(SBR)是世界上产量和消费量最高的通用合成橡胶^[1],因具有优异的低温性能、较低的滚动阻力和良好的耐磨性能,其成为汽车和轮胎等行业的重要原材料^[2-3]。聚氯乙烯(PVC)是由氯乙烯单体在引发剂作用下聚合而成的高分子材料,具有耐腐蚀、耐磨损和阻燃性能好,原材料易获取以及价格低廉等特点,其产量约占世界合成树脂的30%,是仅次于聚乙烯的第二大合成树脂^[4]。SBR与PVC共混可获得耐油、耐热、耐臭氧及耐酸碱的弹性体^[5]。但由于SBR与PVC的极性相差较大,共混物的物理性能不理想,需要添加补强性能较好的填料才能满足实际应用需要。

碳纳米管是具有巨大长径比和比表面积的一维纳米材料^[6-13],独特的结构赋予其优异的力学性能、导热性能和导电性能^[14-15],其在橡胶补强和改性领域获得了广泛的关注。

本工作采用碳纳米管补强SBR/PVC共混

物,研究碳纳米管用量对SBR/PVC共混物性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1502,中国石油天然气股份有限公司产品;PVC,牌号DG-1300,天津大沽化工股份有限公司产品;炭黑N330,上海卡博特化工有限公司产品;多壁碳纳米管,牌号CR1502,青岛超瑞纳米新材料科技有限公司产品;增塑剂DOTP,牌号LF-30,山东蓝帆化工有限公司产品;环保型钙锌多官能团热稳定剂,牌号XCL-XL02,青岛新材料科技工业园发展有限公司产品;促进剂MBTS,山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 配方

SBR 80,PVC 20,炭黑N330 20,碳纳米管 变量,氧化锌 3,硬脂酸 1,增塑剂DOTP

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51972185)

作者简介:樊文礼(1993—),男,广西北流人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事橡塑共混物制备与性能的研究。

*通信联系人(1119311052@qq.com)

引用本文:樊文礼,刘奕麟,瞿金磊,等.碳纳米管补强丁苯橡胶/聚氯乙烯共混物的研究[J].橡胶工业,2021,68(11):838-842.

Citation: FAN Wenli, LIU Yilin, QU Jinlei, et al. Study on SBR/PVC blends reinforced by carbon nanotubes[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(11): 838-842.

2.5,热稳定剂 1,防老剂 2,硫黄 1,促进剂 MBTS 1.5。

1[#]—5[#]配方的碳纳米管用量依次为0,2,5,8,10份。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司; 哈克转矩流变仪,德国Haake公司产品; XLB-D400×400型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品; JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品; LX-A型硬度计,江苏新真威试验机械有限公司产品; GT-TCS-2000型万能拉力机和7017型热氧老化箱,高铁检测仪器有限公司产品; 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

将PVC、增塑剂DOTP和热稳定剂进行预混合,再将混合物置于哈克转矩流变仪(165 ℃)中塑化4 min,制得PVC预混料;在开炼机上依次加入SBR、氧化锌、防老剂、硬脂酸,再加入碳纳米管,最后加入炭黑N330,制得SBR母炼胶;最后在开炼机(165 ℃)上将SBR母炼胶和PVC预混料进行混炼,再在开炼机(冷辊)上加入硫黄和促进剂,制得SBR/PVC共混物。

将共混物置于平板硫化机上硫化,硫化条件为175 ℃×5 min/10 MPa。

1.5 性能测试

碳纳米管的微观形态:取少量碳纳米管置于SEM基台导电带上,吹去未粘紧样品,喷金处理后进行观察。

SBR/PVC共混物的硫化特性和物理性能均按相应的国家标准进行测试。

动态力学性能:采用RPA2000橡胶加工分析仪进行应变扫描,温度为60 ℃,频率为1 Hz,应变范围为0.28%~100%。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管的微观形态

碳纳米管的SEM照片如图1所示。

从图1(a)可以看出,碳纳米管聚集体是由大

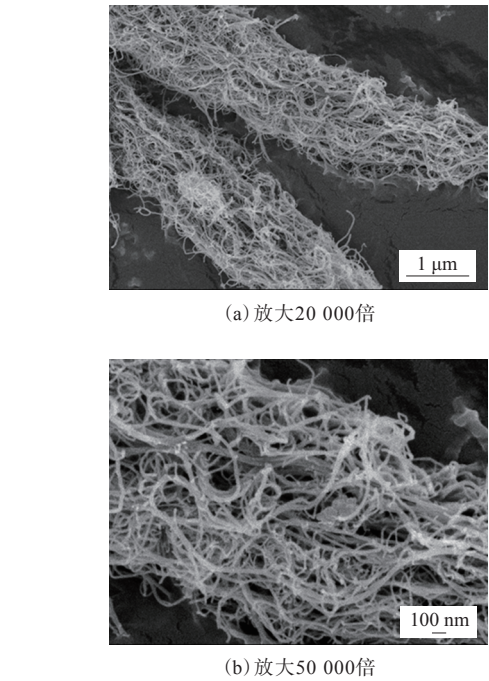


图1 碳纳米管的SEM照片
Fig. 1 SEM photos of carbon nanotubes

量的碳纳米管穿插纠缠而成,且聚集体有大量的空隙结构,整体粗糙度较大。

从图1(b)可以看出,碳纳米管为细长且弯曲的管状结构,直径为10~35 nm,由于聚集体纠缠程度比较严重,无法估计碳纳米管的长度。

2.2 碳纳米管用量对SBR/PVC共混物硫化特性的影响

碳纳米管用量对SBR/PVC共混物硫化特性的影响如表1所示。

表1 碳纳米管用量对SBR/PVC共混物硫化特性的影响
Tab. 1 Effect of carbon nanotube dosages on curing characteristics of SBR/PVC blends

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$F_L/(dN \cdot m)$	0.55	1.05	1.73	2.85	3.77
$F_{max}/(dN \cdot m)$	9.02	11.04	13.26	15.86	17.47
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	8.47	9.99	11.53	13.01	13.70
t_{10}/min	1.35	1.23	1.12	0.95	0.90
t_{90}/min	3.41	3.28	3.22	3.09	3.14

F_L 反映胶料加工流动性,数值越小,加工流动性越好。从表1可以看出,与未添加碳纳米管的SBR/PVC共混物相比,添加碳纳米管的SBR/PVC共混物的 F_L , F_{max} 和 $F_{max}-F_L$ 增大,且随着碳纳米管

用量的增大而增大,这可能是由于碳纳米管长径比和比表面积较大,对共混物中聚合物分子链有吸附和纠缠作用,导致共混物流动性降低^[16]。

从表1还可以看出,添加碳纳米管的SBR/PVC共混物的 t_{10} 和 t_{90} 明显缩短。

2.3 碳纳米管用量对SBR/PVC共混物物理性能的影响

碳纳米管用量对SBR/PVC共混物物理性能的影响如表2所示。

表2 碳纳米管用量对SBR/PVC共混物物理性能的影响
Tab.2 Effect of carbon nanotube dosages on physical properties of SBR/PVC blends

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
邵尔A型硬度/度	57	66	73	77	80
100%定伸应力/MPa	2.32	3.19	4.02	5.62	6.48
200%定伸应力/MPa	3.92	5.54	7.36	9.87	11.24
300%定伸应力/MPa	5.28	7.19	9.79	12.55	14.50
拉伸强度/MPa	13.04	14.06	16.26	17.69	18.25
拉断伸长率/%	612	590	583	521	462
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	30	37	44	50	55
100℃×72h老化后					
邵尔A型硬度/度	65	72	79	82	87
100%定伸应力/MPa	3.79	5.42	7.05	8.97	10.46
200%定伸应力/MPa	6.03	8.51	11.65	14.42	16.87
300%定伸应力/MPa	8.67	10.6	—	—	—
拉伸强度/MPa	9.99	10.86	14.97	17.27	19.21
拉断伸长率/%	327	304	286	271	250
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	27	32	36	41

从表2可以看出:随着碳纳米管用量的增大,SBR/PVC共混物的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小;当碳纳米管用量为10份时,SBR/PVC共混物老化前的性能较优。分析认为,碳纳米管与炭黑等填料类似,对聚合物的分子链有较为强烈的吸附和纠缠作用,同时碳纳米管拥有较大的长径比,在高温下与PVC混合时,容易迁移穿插进PVC相畴里^[17],起到一定的界面补强等作用。

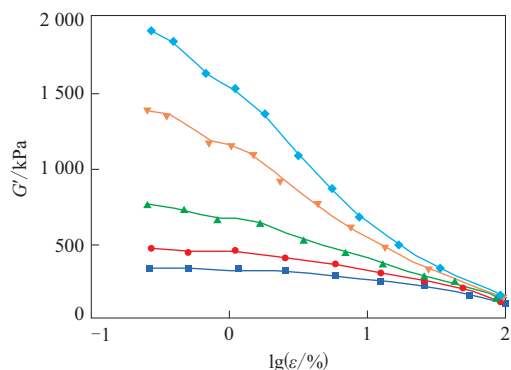
从表2还可以看出,100℃×72h热氧老化后,SBR/PVC共混物的硬度以及100%和200%定伸应力增大,拉断伸长率和撕裂强度减小。这是因为,一方面由于SBR分子链中含有大量的丁二烯链段,在老化后分子链降解导致共混物变硬;另一方面

PVC受热脱氯化氢后生成共轭多烯烃结构,也会导致共混物硬度和定伸应力增大,拉断伸长率和撕裂强度减小。

2.4 碳纳米管用量对SBR/PVC共混物动态力学性能的影响

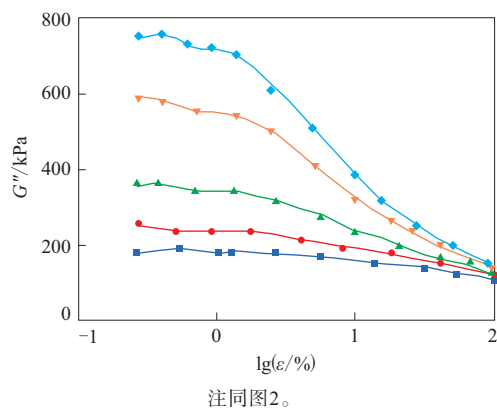
SBR/PVC共混物的储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)与应变(ε)的关系曲线分别如图2—4所示。

从图2和3可以看出,随着应变的增大,SBR/PVC共混物的 G' 和 G'' 逐渐减小,而 $\tan\delta$ 则逐渐增大。分析认为,在小应变($<1\%$)下,SBR/PVC共混物的填料网络是瞬态网络,具有较高的模量;而随着应变的增大,SBR/PVC共混物的填料网络结构逐渐被破坏, G' 和 G'' 逐渐减小,表现出明显的Payne效应^[18]。



碳纳米管用量/份: ■—0; ●—2; ▲—5; ▼—8; ◆—10。

图2 SBR/PVC共混物的 G' - ε 关系曲线
Fig.2 G' - ε relation curves of SBR/PVC blends



注同图2。

图3 SBR/PVC共混物的 G'' - ε 关系曲线
Fig.3 G'' - ε relation curves of SBR/PVC blends

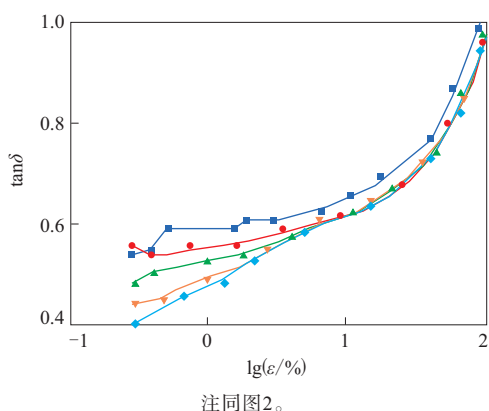


图4 SBR/PVC共混物的 $\tan\delta$ - ε 关系曲线
Fig. 4 $\tan\delta$ - ε relation curves of SBR/PVC blends

从图4可以看出,在小应变($<1\%$)下,SBR/PVC共混物的 $\tan\delta$ 增幅不大,而随着应变的增大, $\tan\delta$ 增幅逐渐增大,在应变大于10%后, $\tan\delta$ 大幅增大。分析认为,在小应变下,SBR/PVC共混物的填料网络没有被大量破坏,故 $\tan\delta$ 较小;当应变较大时,SBR/PVC共混物的填料网络被大量破坏,填料与填料以及填料与聚合物之间摩擦力增大,因此 $\tan\delta$ 大幅增大。

从图2—4还可以看出,随着碳纳米管用量的增大,SBR/PVC共混物的 G' 和 G'' 逐渐增大,而 $\tan\delta$ 呈减小趋势。分析认为,随着碳纳米管用量的增大,SBR/PVC共混物中的填料网络效应增强,使得材料的模量增大,而 $\tan\delta$ 减小,说明填料与填料、填料与聚合物之间的网络更加牢固,束缚聚合物大分子链运动能力更强^[11]。

3 结论

(1) 碳纳米管微观呈长条状聚集态,聚集体由大量碳纳米管纠缠而成,碳纳米管直径为10~35 nm。

(2) 随着碳纳米管用量的增大,SBR/PVC共混物的 F_L , $F_{\max}$ 和 $F_{\max}-F_L$ 逐渐增大, t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势。

(3) 随着碳纳米管用量的增大,SBR/PVC共混物的硬度、定伸应力、拉伸强度和撕裂强度逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小;当碳纳米管用量为10份时,共混物的物理性能较优。

(4) 在RPA2000橡胶分析仪测试中,SBR/PVC

共混物的 G' 和 G'' 随着应变的增大而减小, $\tan\delta$ 随着应变的增大而增大;碳纳米管用量增大时,SBR/PVC共混物的 G' 和 G'' 逐渐增大, $\tan\delta$ 则呈减小趋势。

参考文献:

- [1] 崔小明. 国内外丁苯橡胶供需现状及发展前景分析[J]. 橡胶科技, 2019, 17(2): 65-70.
CUI X M. Supply and demand status and development prospects of SBR at home and abroad[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(2): 65-70.
- [2] 鲁文平, 吕万树, 王雪. 不同种类环保型填充油对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 石化技术, 2020, 27(8): 9-12.
LU W P, LYU W S, WANG X. Effect of different types of eco-friendly oil-extended on properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber[J]. Petrochemical Industry Technology, 2020, 27(8): 9-12.
- [3] HASSAN A A, FDRMELA K, WANG S F. Enhanced interfacial and mechanical performance of styrene-butadiene rubber/silica composites compatibilized by soybean oil derived silanized plasticization[J]. Composites Science and Technology, 2020, 197(9). DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108271.
- [4] 李小慧, 惠兴育, 刘慧, 等. 聚氯乙烯生产工艺及复合材料研究进展[J]. 石油化工应用, 2018, 37(4): 1-5.
LI X H, HUI X Y, LIU H, et al. Research progress of polyvinyl chloride production process and composite materials[J]. Petrochemical Industry Application, 2018, 37(4): 1-5.
- [5] 杨文君, 吴其晔, 潘久胜, 等. 增容剂NBR对SBR/HDPE/PVC共混物力学性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1992, 14(4): 209-212.
YANG W J, WU Q Y, PAN J S, et al. Effects of compatibilizer NBR on mechanical properties of SBR/HDPE/PVC blends[J]. Synthetic Rubber Industry, 1992, 14(4): 209-212.
- [6] 彭文理, 张文学, 黄安平, 等. 聚丙烯/碳纳米管复合材料的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4735-4743.
PENG W L, ZHANG W X, HUANG A P, et al. Research progress of polypropylene/carbon nanotubes composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(12): 4735-4743.
- [7] 何小芳, 刘源, 刘玉飞, 等. 碳纳米管改性聚丙烯复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 149-152.
HE X F, LIU Y, LIU Y F, et al. Research progress of polypropylene modified by carbon nanotube[J]. Materials Review, 2012, 26(5): 149-152.
- [8] 马连湘, 王一雯, 张庆玲, 等. 炭黑/多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料密炼工艺参数的优化[J]. 橡胶工业, 2020, 67(10): 777-780.
MA L X, WANG Y W, ZHANG Q L, et al. Optimization of mixing

- process parameters for carbon black/MWCNTs/NR composites[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(10): 777-780.
- [9] HUI Z, ZHONG Z. Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(8): 3197-3207.
- [10] ZHANG J, YU W G, ZHANG X Y. Enhancement of physical and mechanical properties of polyamide 66 fibers using polysiloxane-functionalized multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(14): 50710-50718.
- [11] DONG S F, WANG D N, ASHOUR A, et al. Nickel plated carbon nanotubes reinforcing concrete composites: From nano/micro structures to macro mechanical properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 141(7): 106228.
- [12] GUO K, WANG T, WANG X C, et al. High impact strength of polypropylene composites with complex titanate whiskers/multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(8): 1547-1555.
- [13] MEI H, LU M Y, ZHOU S X, et al. Enhanced impact resistance and electromagnetic interference shielding of carbon nanotubes films composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(11). DOI: 10.1002/app.50033.
- [14] AHMED R M, IBRAHIEM A A, EL-BAYOUMI A S, et al. Structural, mechanical and dielectric properties of polyvinylchloride/graphene nano platelets composites[J]. International Journal of Polymer Analysis & Characterization, 2021, 26(1): 68-83.
- [15] KEMANI H H, MOTTAGHITALAB V, MOKHTARY M, et al. Morphological, rheological and mechanical properties of ethylene propylene diene monomer/carboxylated styrene-butadiene rubber/multiwall carbon nanotube nanocomposites[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2020, 25(7): 479-498.
- [16] 陈春花, 孙莺莺, 辛振祥. 碳纳米管/炭黑补强高性能氯丁橡胶复合材料[J]. 特种橡胶制品, 2020, 41(6): 1-8.
- CHEN C H, SUN Y Y, XIN Z X. Preparation of high performance chloroprene rubber composites reinforced by carbon nanotubes/carbon[J]. Special Purpose Rubber Products, 2020, 41(6): 1-8.
- [17] 胡松青, 吕强, 王志坤, 等. 碳纳米管/聚合物复合材料界面结合性能的研究进展[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 12-22.
- HU S Q, LYU Q, WANG Z K, et al. Advances in the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube/polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 12-22.
- [18] ZHAO A, SHI X Y, SUN S H, et al. Insights into the Payne effect of carbon black filled styrene-butadiene rubber compounds[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 39(1): 81-90.

收稿日期: 2021-05-22

Study on SBR/PVC Blends Reinforced by Carbon Nanotubes

FAN Wenli, LIU Yilin, QU Jinlei, ZHANG Baogang, LIU Li

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

Abstract: The effect of the dosage of carbon nanotubes on the properties of styrene butadiene rubber (SBR)/polyvinyl chloride (PVC) blends was studied. The results presented that, carbon nanotubes showed long strip-shaped aggregation state in the micro level, the aggregates were formed by entanglement of a large number of carbon nanotubes, and the diameters of carbon nanotubes were about 10~35 nm. With the increase of the dosage of carbon nanotubes, the F_L , $F_{\max}$ and $F_{\max} - F_L$ of SBR/PVC blends were gradually increased, the t_{10} and t_{90} were gradually shortened, the hardness, modulus, tensile strength and tear strength increased gradually, and the elongation at break decreased. When the dosage of carbon nanotubes was 10 phr, the physical properties of SBR/PVC blends were better. The storage modulus and loss modulus of SBR/PVC blends decreased with the increase of the strain and increased with the increase of the amount of carbon nanotubes, and the loss factor increased with the increase of the strain and showed a decreasing trend with the increase of the dosage of carbon nanotubes.

Key words: carbon nanotubes; SBR; PVC; blend; storage modulus; loss modulus; loss factor