

碳纳米材料在橡胶材料中的应用研究进展

李岩磊, 陆 铭, 王永伟, 陈 宏

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:综述碳纳米材料在橡胶材料中的应用研究进展。介绍纳米石墨、碳纳米管、石墨烯、纳米金刚石以及炭黑-白炭黑双相纳米填料(CSDPF)的物化性质及其对橡胶材料性能的影响。碳纳米材料不仅能够改善橡胶材料的物理性能,而且能够赋予橡胶材料导电和导热等性能。碳纳米材料/橡胶复合材料的开发及应用发展潜力大,是功能性橡胶材料的一个重要发展方向。

关键词:碳材料; 纳米石墨; 碳纳米管; 石墨烯; 纳米金刚石; 炭黑-白炭黑双相纳米填料; 橡胶; 复合材料

中图分类号: TQ330.38⁺1/⁺3; TQ332/3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)00-0000-05

橡胶在工作温度下具有独特的高弹性,其作为一种重要的战略物资,广泛应用于国民经济和国防军工领域。近年来,科学技术迅速发展,对橡胶材料提出了更高的要求,特别是在高速列车、军械和航空航天飞行器等高科技领域,对橡胶材料要求近乎苛刻。橡胶材料必须向着功能化、精细化和多元化的方向发展,而加入特定填料是实现橡胶材料多元化发展的一种有效途径。纳米填料具有较大的比表面积,与橡胶界面有较强的作用力。纳米填料/橡胶复合材料比传统橡胶材料具有更优异的物理性能、导热性能、导电性能和气/液阻隔性能,采用纳米填料改性橡胶是橡胶工业的发展趋势之一。

碳作为自然界分布广泛的元素之一,原子之间的成键方式多样,易形成结构和性质迥然不同的同素异形体。从传统的炭黑到最新的二维石墨烯,碳材料一直以其独特而优异的力学性质、电学性质和热学性质在材料科学领域具有不可替代的地位。但其也有着很多缺点,如在橡胶基体中容易发生团聚,不能充分发挥其应有的功能^[1]。因此,对碳材料的深度功能化及其应用研究成为关注点。

作者简介:李岩磊(1990—),男,河北辛集人,北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师,硕士,主要从事橡胶制品配方设计、工艺管理和测试工作。

E-mail:hq_lyl@126.com

1 纳米石墨

石墨作为碳的一种固体单质,广泛存在于大自然中,其物理性质与同素异形体金刚石明显不同,石墨很软,呈灰黑色,密度比金刚石小,熔点比金刚石低50℃。具体而言,石墨中是由碳六角共轭平面堆积而成的层状结构,碳原子以 sp^2 方式杂化,层内碳原子与碳原子之间以共价键结合,键长为0.142 nm,结合能为 $345 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,层间间距为0.335 nm;层间存在类似金属键的离域,通过键和范德华力连接,结合力为 $16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于层间结合力较小,空隙较大,因此石墨各层间很容易发生相对滑动^[2-3]。由于离域的存在,成键电子在晶格中会发生自由运动,容易被激发,因此石墨具有金属光泽,并具有较好的导电性能、导热性能和自润滑性能^[4]。

杨建^[5]研究了纳米石墨填充橡胶材料的性能,复合材料的制备方法有:采用超声波粉碎法处理膨胀石墨,并制成石墨纳米薄片,将其直接混入橡胶中;用低聚合度的液体丁腈橡胶(NBR)预处理纳米石墨,将其与NBR共混;以丙酮为溶剂,将纳米石墨与橡胶进行溶液共混;采用不同表面活性剂制备纳米石墨乳液,并与NBR乳液共混。结果表明,采用十二烷基磺酸钠作表面活性剂的纳米石墨/水悬浮液与NBR乳液共混共沉制备的石墨/NBR纳米复合材料中,石墨分散均匀,聚集体尺寸更小,达到了纳米片层的尺度,并且在石墨用量为10份的范围内,复合材料的硬度、定伸应力及拉伸

强度均随着石墨用量的增大而明显提高,但拉伸率则有所下降。该复合材料还具有特殊的自发硫化行为,即不需要硫化剂就可以在一定温度下发生硫化交联,该特性可能减小纳米石墨填充橡胶材料的硫化剂和促进剂用量。闫海泉等^[6]研究了纳米石墨对天然橡胶(NR)导热性能的影响。结果表明,与未改性纳米石墨填充的硫化胶相比,丙烯酸酯类单体改性的纳米石墨填充的硫化胶的物理性能和导热性能得到一些提高。

D. W. Liu等^[7]研究了可膨胀纳米石墨对NBR胶料导电性能及物理性能的影响,在研究范围(纳米石墨/橡胶质量比为1:100~10:100)内未发现胶料导电渗流现象;由于混炼破坏石墨的网络结构,且当纳米石墨用量较大时,胶料中会形成一些石墨团聚体,因此填充纳米石墨对胶料的物理性能产生不利的影响。李明琴等^[8]研究了改性纳米石墨在表面活性剂和偶联剂存在下对NR复合材料物理性能和导热性能的影响。结果表明:偶联剂可以改善纳米石墨与橡胶的相容性,其中偶联剂Si69的效果最佳;纳米石墨用量为30份时复合材料综合性能最好。方庆红等^[9]对纳米石墨/NR复合材料的应力软化与动态性能进行了研究。结果表明,随着纳米石墨尺寸的增大,纳米填料对复合材料体系的补强效应和应力软化效应增强,但损耗因子($\tan\delta$)增大,即生热升高,而Payne效应降低。

此外,纳米石墨的加入使橡胶材料的储能模量明显增大,玻璃化温度明显向高温方向移动,摩擦因数减小,耐磨性能大大提高。同时,多采用纳米石墨与聚苯乙烯、硅橡胶等共混制备导电复合材料^[10]。

需要注意的是,由于粒径过小的纳米石墨难于解决团聚问题,使得在合理范围内增大石墨粒径反而会使纳米石墨/橡胶性能增强。

2 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)可分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)。SWCNTs是由单层石墨片层卷曲而成的无缝圆柱体,直径多为1~2 nm,管中碳原子主要以 sp^2 方式杂化,在其空间拓扑结构中又同时具有 sp^2 和 sp^3 混

合杂化的化学键,而这些P轨道彼此交叠在碳纳米管表面时形成高度离域化的大 π 键,这是其与一些具有共轭功能的大分子复合的化学基础。SWCNTs具有直径分布范围小、缺陷少、高度均一性等特点。MWCNTs一般由几层到十几层石墨片同轴卷绕构成,管径约2~20 nm,管壁间间距约为0.34 nm,它在开始形成时层与层之间很容易产生各种缺陷而成为活性中心。MWCNTs最具代表性的是双壁CNTs,其最大的特点在于对其进行修饰时仅在外层管壁引入官能团,内层管壁保持完整,从而在拥有良好力学性质的同时保持良好电学性质^[11]。CNTs可以作为功能性填料加入橡胶中制得性能各异的复合材料。

李芬等^[12]研究了球磨法短切CNTs及其NR复合材料的性能。结果表明:球磨法可有效降低CNTs长径比,且随着CNTs长度的减小,其比表面积增大、混炼加工性能变好;CNTs能够显著增大复合材料的定伸应力,随着球磨时间的延长,复合材料的定伸应力逐渐减小;当球磨时间不超过5 h时,随着球磨时间的延长,复合材料的热导率基本不变甚至小幅增大,之后随着球磨时间的延长,复合材料的热导率开始减小。张华知等^[13]以两种不同型号的短MWCNTs与炭黑N330混合制成复合填料,采用机械共混法制备了CNTs/炭黑N330/NR复合材料。结果表明:填充管径为30~50 nm的CNTs,复合材料的300%定伸应力显著提高;填充管径为20~30 nm的CNTs,复合材料的耐磨性显著提高;不同用量的CNTs对NR补强性能有较大影响。

黄舟等^[14]分别以不同用量的CNTs等量替代炭黑制备丁苯橡胶(SBR)复合材料,并对其宽应变(30%~100%)内的耐疲劳性能进行了研究。结果表明:在相同应变下,随着CNTs用量的增大,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较低,当撕裂能较大时,CNTs用量对裂纹增长速率影响不大。肖同亮等^[15]研究了CNTs用量对CNTs/溶聚SBR(SSBR)复合材料性能的影响。结果表明,随着CNTs用量的增大,复合材料的焦烧时间和正硫化时间缩短,硫化速率提高,物理性能、导热性能和导电性能明显改善。

闫路瑶等^[16]研究了CNTs在硅橡胶和顺丁橡胶(BR)中的分散性问题。结果表明:两种复合材料中CNTs均出现了不同程度的团聚;当MWCNTs质量分数达到0.1时,MWCNTs/BR复合材料的邵尔A型硬度从50度上升到59度,拉伸强度明显提高;硅橡胶复合材料的逾渗阈值为0.05(质量)时,其电导率为 $2.38 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,BR/MWCNTs的逾渗阈值为0.15(质量)时,其电导率为 $3.33 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

CNTs与橡胶共混时不仅要注意纳米材料共有的团聚问题,还要把握管径和长度,这对提高复合材料的性能十分重要。

3 石墨烯

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化方式连接的单原子层构成的二维蜂窝状点阵结构原子晶体,其厚度只有0.335 4 nm,是世界上已发现的最薄材料,可以看成是构建其他维度碳的同素异形体材料的基本单元^[17]。其单层性能如下:具有极高的理论比表面积($2\ 600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),极限拉伸强度可达130 GPa,拉伸模量为1.01 TPa,电导率高达 $6\ 000 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,热导率高达 $5\ 000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[18]。石墨烯在改善橡胶材料的物理性能、导电性能、导热性能和气体阻隔性能方面有着巨大的潜力。

万里^[19]采用溶液共混方法,将氧化石墨烯和氟橡胶在四氟氢喃中溶解,最终制得复合材料。结果表明:当氧化石墨烯质量分数为0.01时,复合材料的拉伸模量、拉伸强度和拉伸伸长率分别提高130%、35%和30%, $\tan\delta$ 减小,热稳定性增强,使用上限温度升高(热重分析显示在400℃以后才开始出现质量损失)。此外,本研究用直接共混法制备了石墨烯/BR复合材料,发现石墨烯会缩短用直接共混法制备的复合材料的焦烧时间和正硫化时间,提高该复合材料物理性能,石墨烯用量为2~4份时,其团聚不明显。

殷小波等^[20]研究了石墨烯在NR胎面胶中的应用,发现当石墨烯用量达到8份时胶料的综合性能最好。殷俊等^[21]采用乳液共混法研究了氧化石墨烯/NR/NBR复合材料的性能。结果表明:填充氧化氧化石墨烯可以提高复合材料的表观交联密度,复合材料的物理性能随着氧化石墨烯含量

的增大而改善;当氧化石墨烯质量分数为0.03时,复合材料的邵尔A型硬度、100%定伸应力和拉伸强度分别提高10.5%、67.3%和53.3%,拉伸伸长率降低9.6%。

Y. Zhan等^[22]将石墨烯与天然胶乳在静态热压条件下混合,得到渗滤阈值为0.006 2(体积)的石墨烯/NR复合材料,该复合材料表现出良好的导电性能和强度性能;当石墨烯体积分数为0.017 8时,复合材料的电导率为 $0.03 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,比用传统方法制得的复合材料高5个数量级,且复合材料的交联密度、弹性模量及热导率随着石墨烯含量的增大而上升。J. S. Kim等^[23]通过十六烷基三甲基溴化铵对石墨烯进行表面改性,并通过凝聚制得石墨烯/SBR纳米复合材料,该复合材料具有很好的热稳定性和导电性能。

Y. Zhan等^[24]研究发现,当石墨烯质量分数为0.02时,NR胶料的热导率由未填充石墨烯胶料的 $0.174 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 提高到 $0.196 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。S. H. Song等^[25]研究发现:当石墨烯质量分数为0.05时,SBR胶料的热导率较未填充石墨烯胶料提高近20%,而相同含量的炭黑和石墨胶料的热导率仅分别提高2.4%和10%。热稳定性是橡胶材料的重要性能之一,J. Li等^[26]研究发现,填充石墨烯可使橡胶材料的分解温度升高,且石墨烯含量越大,复合材料的分解温度越高。

石墨烯是目前为止理论上力学性质、热学性质、电学性质和气体阻隔性质最好的碳纳米材料,但是还存在一些难以克服的问题,例如石墨烯制备成本偏高;石墨烯片层数较多或者存放过程中片层间相互结合,形成多层结构(类似于纳米石墨结构);石墨烯难以在橡胶中良好分散,如果形成过多聚集体反而会对复合材料产生不利影响;在混炼或混合过程中强剪切力会破坏石墨烯结构,导致复合材料出现应力缺陷等。因此,石墨烯/橡胶复合材料的性能还远没有达到预期的水平,还需要更多的探索。

4 纳米金刚石

由负氧平衡炸药在密闭容器中爆轰合成的纳米金刚石的平均粒径为5~7 nm,密度为 $3.490 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,比表面积为 $300 \sim 390 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。纳

米金刚石的颗粒细小,具有高硬度、耐磨、良好的化学稳定性、氧化温度高、比表面积大等性质,具有纳米材料和超硬材料的双重特性。纳米金刚石粉可用来补强橡胶,使橡胶材料的性能提高30%~100%,在氟橡胶中加入纳米金刚石,复合材料的耐磨性能可提高80%~90%。

S. Rabiei等^[27]将纳米金刚石与NR/SBR并用胶共混,发现纳米金刚石的加入有效增大了胶料的交联密度,并且力学性能有一定程度的提高。

刘晓新等^[28]把爆轰纳米金刚石加入氟橡胶和硅橡胶中,发现氟橡胶胶料的综合性能明显提高,尤其是拉伸强度和拉伸伸长率;硅橡胶胶料的表现则不理想,纳米金刚石用量不超过4份时,胶料在常温下的各项物理性能没有明显改变,但是耐高温性能改善,经300℃×72 h老化后胶料的硬度和拉伸强度较未填充纳米金刚石的胶料有所提高。平琳等^[29]研究了填充纳米金刚石的氟橡胶胶料的耐高温性能,其250℃老化后的物理性能优于添加炭黑的氟橡胶胶料。

以负氧平衡爆轰法制备的纳米金刚石成本相比其他方法制备的纳米金刚石低,其有良好的工业应用前景,并且退役炸药可以作为该产品的原料,其生产和应用符合绿色和可持续发展的要求。爆轰纳米金刚石的前提物中含有一些金属元素和碳的其他单质或氧化物,因此金刚石中必然存在不少杂质,其中一些对橡胶材料起补强等作用,但另一些对橡胶材料性能有负面影响,因此对爆轰纳米金刚石的物化性质、形貌结构及提纯方法等还有待进一步研究。纳米金刚石的团聚也很明显,并且这种团聚大部分属于硬团聚,难以再次分散,给其储存及运输带来困难。由于纳米金刚石的特性,其与橡胶共混时大多采用机械共混,但其难以分散良好,不易形成稳定的复合结构。

5 炭黑-白炭黑双相填料(CSDPF)

CSDPF^[30]是美国卡博特公司研发的一种新型碳纳米填料,这种填料含有炭黑和白炭黑两相,其中硅的质量分数为0.005~0.250(多数为0.020~0.060),炭黑与白炭黑粒径均为几个纳米,白炭黑相不仅呈壳状附着在聚集体表面,而且还部分分布在聚集体内。这种新型填料中没有独立的白炭黑相,表面的活性含氧官能团如羟基和

羰基等比普通炭黑多很多,而且基团的活性更高,它最大的优点在于填料-聚合物间相互作用大,而填料-填料相互作用小。这种新型填料也不易发生团聚,能更好地分散在橡胶基体中,可以提高胶料的物理性能和热稳定性,在轮胎中有广阔的应用前景。

M. Wang等^[31]研究了经过偶联剂改性和未改性的CSDPF对SSBR/BR并用胶性能的影响。结果表明:填充CSDPF的胶料的结合胶质量分数比填充炭黑的胶料大约42%,填料-橡胶相互作用较大,tanδ(70℃)小40%,生热较低;偶联剂的加入改善了CSDPF的分散状况,加强了填料-橡胶界面的结合,胶料有更好的抗湿滑性能和更低的滚动阻力。C. M. Liauw等^[32]研究了填充聚硅氧烷改性CSDPF的NR胶料的热稳定性,发现改性CSDPF使NR胶料的热稳定性和耐老化性能提升。

CSDPF兼具两者优点,更容易在橡胶中分散。这种复合填料具有一定的意义和价值,有待进一步研究。

6 结语

碳纳米材料以其独特而优异的性质,在高分子材料及其他材料领域有着广阔的应用前景,但是实现碳纳米材料的高度分散性及与其他功能材料的相容性,是目前主要研究探索的方向。并且碳纳米材料的合成与大批量生产之间、研究与实际应用之间仍存在一定的距离,如何将碳纳米材料实际应用到橡胶材料中,并对其作用机理进行深入研究也是碳纳米材料领域研究的重点。

参考文献:

- [1] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials[J]. Advanced Materials, 2006, 18 (16): 2073-2094.
- [2] Chung D D L. Graphite Review[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37 (8): 1475-1489.
- [3] Raza M A, Westwood A, Brown A, et al. Characterisation of Graphite Nanoplatelets and the Physical Properties of Graphite Nanoplatelet/Silicone Composites for Thermal Interface Applications[J]. Carbon, 2011, 49 (13): 4269-4279.
- [4] 李冬冬, 韩雄炜, 申屠宝卿, 等. 石墨及其表面改性对硅橡胶导热性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33 (1): 49-52.
- [5] 杨建. 石墨填充橡胶材料的性能研究及纳米复合材料的制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.

- [6] 闫海泉,何燕,马连湘.改性石墨对天然橡胶导热性能的影响[J].橡胶工业,2012,59(11):669-672.
- [7] Liu D W, Du X S, Meng Y Z. Preparation of NBR/Expanded Graphite Nanocomposites by Simple Mixing[J]. Polymers & Polymer Composites, 2005, 13(8):815-821.
- [8] 李明琴,张佳佳,牛慧军,等.改性石墨对天然橡胶复合材料导热性能的影响[J].橡胶工业,2012,59(4):208-212.
- [9] 方庆红,宋博,高雨,等.纳米石墨/天然橡胶复合材料的应力软化与动态性能[J].复合材料学报,2014,31(6):1446-1451.
- [10] Tu H, Lin Y. Thermal Conductive PS/Graphite Composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 20(1):21-27.
- [11] Baughman R H, Zakhidov A A, De Heer W A. Carbon Nanotubes—the Route toward Applications[J]. Science, 2002, 297(5582):787.
- [12] 李芬,王文才,卢咏来,等.球磨法短切碳纳米管及其天然橡胶复合材料的性能[J].橡胶工业,2013,60(12):716-721.
- [13] 张华知,陈建,谢纯,等.不同粒径的碳纳米管补强天然橡胶[J].弹性体,2013,23(6):12-15.
- [14] 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.
- [15] 肖同亮,李培军,赵树高. CB / CNTss / SSBR与SiO₂/CNTss/SSBR复合材料的基本性能研究[J].弹性体,2015,25(1):58-62.
- [16] 闫路瑶,周宝珍,曲顺志,等.石墨烯和碳纳米管在橡胶中的分散性研究[J].高分子通报,2013(9):191-196.
- [17] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3):183-191.
- [18] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Grapheme[J]. Science, 2008, 321(5887):385-388.
- [19] 万里.石墨烯/橡胶纳米复合材料的研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.
- [20] 殷小波,曹德明.石墨烯对载重轮胎胎面胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2014(4):312-314.
- [21] 殷俊,张玉红,张伟丽,等.氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2016,33(9):1879-1885.
- [22] Zhan Y, Lavorgna M, Buonocore G, et al. Enhancing Electrical Conductivity of Rubber Composites by Constructing Interconnected Network of Self-assembled Graphene with Latex Mixing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(21):10464-10468.
- [23] Kim J S, Yun J H, Kin I, et al. Electrical Properties of Graphene/SBR Nanocomposite Prepared by Latex Heterocoagulation Process at Room Temperature[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(4):325-330.
- [24] Zhan Y, Wu J, Xia H, et al. Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In Situ Reduction Process[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2011, 296(7):590-602.
- [25] Song S H, Jeong H K, Kang Y G. Preparation and Characterization of Exfoliated Graphite and Its Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 16(6):1059-1065.
- [26] Li J, Deng B J, Lin X D. Properties of Functionalized Graphene/Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber Composites Prepared by an In-situ Reduction Method[J]. Journal of Wuhan University of Technology:Materials Science Edition, 2013, 28(1):127-131.
- [27] Rabiei S, Shojaei A. Influence of Nanodiamond on Network Structure of NR/SBR Rubber Blend[A]. International Conference on Engineering and Applied Sciences, Hong kong:2016.
- [28] 刘晓新,周刚,文潮,等.纳米金刚石对橡胶改性的探索性实验研究[J].高压物理学报,1999,13(S):45-48.
- [29] 平琳,王志成.填充纳米金刚石微粉氟橡胶高温性能研究[J].化工新型材料,2006,34(5)55-56.
- [30] Morris M, Wang M J. Recent Developments in Fillers for Tire Applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2008:942-943.
- [31] Wang M, Lu S X, Mahmud K. Carbon-Silica Dual Phase Filler, a New-generation Reinforcing Agent for Rubber. Part VI. Time-Temperature Superposition of Dynamic Properties of Carbon-Silica Dual Phase Filler-filled vulcanizates[J]. Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics, 2015, 38(9):1240-1249.
- [32] Liauw C M, Allen N S, Edge M, et al. The Role of Silica and Carbon-Silica Dual Phase filler in a Novel Approach to the High Temperature Stabilisation of Natural Rubber Based Composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2001, 74(1):159-166

收稿日期:2017-11-15