

改性碳纳米管在不同补强填充体系 丁腈橡胶中的应用研究

刘吉超, 邓涛*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究改性碳纳米管(CNTs)在碳酸钙、白炭黑、炭黑N330补强填充体系丁腈橡胶(NBR)中的应用。结果表明: 随着改性CNTs用量增大, 碳酸钙补强填充体系和白炭黑补强填充体系NBR的 M_H-M_L 逐渐增大, t_{90} 缩短; 炭黑N330补强填充体系NBR的 M_H-M_L 增大, t_{90} 延长; 3种补强填充体系NBR的硬度、100%定伸应力、撕裂强度逐渐增大, 碳酸钙补强填充体系NBR的拉伸强度提高, 白炭黑补强填充体系 and 炭黑N330补强填充体系NBR的拉伸强度稍有降低; 碳酸钙补强填充体系和白炭黑补强填充体系NBR的表面电阻率(ρ_s)和体积电阻率(ρ_v)变化较小, 变化规律不明显; 炭黑N330补强填充体系NBR的 ρ_s 和 ρ_v 较小, 导电效果较好; 3种补强填充体系NBR的导热性能均有所提高, 炭黑N330补强填充体系胶料的热扩散率最大。

关键词: 改性碳纳米管; 丁腈橡胶; 碳酸钙; 白炭黑; 炭黑N330; 电阻率; 导热性能

丁腈橡胶(NBR)的体积电阻率(单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$)数量级为 $10^9 \sim 10^{10}$, 在半导体体积电阻率范围内, 因此NBR可以称为半导体类橡胶材料, 具有抗静电作用。随着NBR中丙烯腈(ACN)含量增大, 其抗静电性能提高^[1]。NBR主要用于制造纺织皮辊、皮圈等抗静电橡胶制品以及胶管、胶带、胶辊、胶囊等耐油橡胶制品^[2]。

改性碳纳米管(CNTs)具有特殊的电学性质, 导电性能良好, 这是由于CNTs上碳原子的P电子形成大范围的离域 π 键, 共轭效应显著^[3]。CNTs的导电性能取决于其管径和管壁螺旋角。CNTs还具有较好的补强性能, 可以提高胶料的物理性能。

本工作将改性CNTs加到NBR中, 以提高胶料的抗静电性能, 生产抗静电性能优异且耐油性能良好的橡胶制品。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号240s, 日本电气化学公司产品; 改性CNTs, 山东大展纳米材料有限公司产品; 炭黑N330, 卡博特炭黑有限公司产品; 白炭黑, 赢创工业集团产品; 其他材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 基本配方

NBR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 防老剂RD, 1; 促进剂NOBS, 1.1; 硫黄, 2; 补强填充剂, 变品种(碳酸钙、白炭黑、炭黑N330), 40; 改性CNTs, 变量。

在不同补强体系胶料的0~5号配方中改性CNTs用量分别为0, 1, 2, 3, 4, 5份。

1.3 主要设备与仪器

X(S)160A型双辊开炼机, 青岛化工机械厂产品; GT-M2000-A型密闭模无转子硫化仪、AI-7000M型电子拉力试验机、GT-7010-AR型气压

*通讯联系人

自动切片机,台湾高铁科技股份有限公司产品;LCM-3C2-G03-LM型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;LX-A型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;MZ-4060型DIN磨耗机,江苏明珠实验机械有限公司产品;PC68型高阻计,上海精科天美科学仪器有限公司产品;DTC-25型导热仪,美国TA公司产品;HD-10型橡胶测厚仪,上海化工机械四厂产品;TD6001型称料天平,余姚市金诺天平仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,混炼工艺为:生胶→薄通→氧化锌、硬脂酸、防老剂→补强填充剂→改性CNTs→硫化剂和促进剂→薄通→混炼均匀,下片。停放16 h后返炼。

用平板硫化机硫化试样,硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$,压力10 MPa。

1.5 性能测试

导热性能以硫化胶在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的热扩散率和导热系数表征;胶料其他物理性能均按相关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR硫化特性的影响

改性CNTs用量对碳酸钙补强填充体系NBR硫化特性的影响如表1所示。从表1可以看出:随着改性CNTs用量增大,碳酸钙补强填充体系NBR的 M_H-M_L 增大,说明在碳酸钙补强填充体系NBR中加入改性CNTs可以提高胶料的硫化程度;与T0配方胶料相比,T1~T5配方胶料的 t_{90} 明显延长,说明在碳酸钙补强填充体系NBR中加入改性CNTs导致胶料硫化时间延长,但随着改性CNTs用量增大,胶料的 t_{90} 呈缩短的趋势。

改性CNTs用量对白炭黑补强填充体系NBR硫化特性的影响如表2所示。从表2可以看出:随着改性CNTs用量增大,白炭黑补强填充体系NBR的 M_H-M_L 呈增大趋势,说明在白炭黑补强填充体系NBR中加入改性CNTs可以提高胶料的硫化程度;胶料的 t_{90} 呈缩短趋势,说明在白炭黑补强填充体系NBR中加入改性CNTs可以促进硫化。

改性CNTs用量对炭黑N330补强填充体系NBR硫化特性的影响如表3所示。从表3可以看出:随着

表1 改性CNTs用量对碳酸钙补强填充体系NBR硫化特性的影响

项 目	配方编号					
	T0	T1	T2	T3	T4	T5
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.79	0.90	1.03	1.15	1.19	1.30
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.69	7.60	8.19	8.85	9.11	9.37
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.90	6.70	7.16	7.70	7.92	8.07
t_{10}/s	179	169	165	167	155	154
t_{90}/s	567	1036	962	993	915	937

表2 改性CNTs用量对白炭黑补强填充体系NBR硫化特性的影响

项 目	配方编号					
	B0	B1	B2	B3	B4	B5
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.39	7.68	8.32	7.68	7.26	8.50
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	21.60	21.02	23.53	22.89	22.89	24.04
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.21	13.34	15.21	15.21	15.63	15.54
t_{10}/s	195	200	184	176	156	159
t_{90}/s	1163	1131	1172	1137	1132	1111

表3 改性CNTs用量对炭黑N330补强填充体系NBR硫化特性的影响

项 目	配方编号					
	C0	C1	C2	C3	C4	C5
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.00	1.08	1.22	1.36	1.51	1.65
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.15	10.46	11.6	11.66	12.07	12.94
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	9.15	9.38	10.38	10.30	10.56	11.29
t_{10}/s	105	106	105	106	106	105
t_{90}/s	637	697	663	726	766	724

改性CNTs用量增大, 炭黑N330补强填充体系NBR的 M_H-M_L 增大, 说明在炭黑N330补强填充体系NBR中加入改性CNTs能够提高胶料的硫化程度; 胶料的 t_{90} 呈延长趋势, 说明在炭黑N330补强填充体系NBR中加入改性CNTs可以使硫化时间延长。

2.2 改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR物理性能的影响

改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR物理性能的影响如图1~6所示。

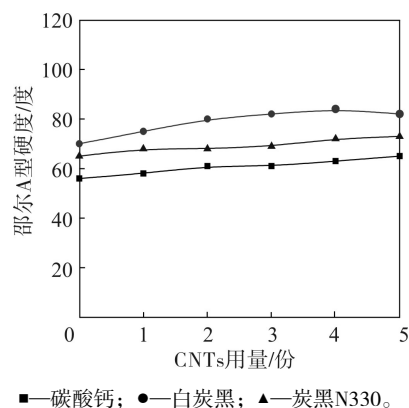


图1 改性CNTs用量对NBR硬度的影响

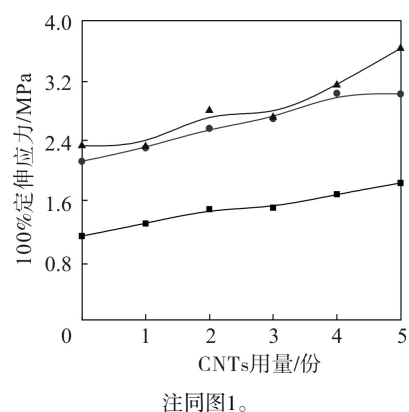
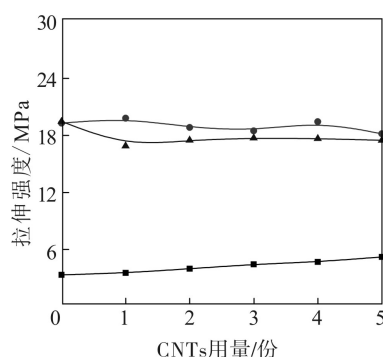
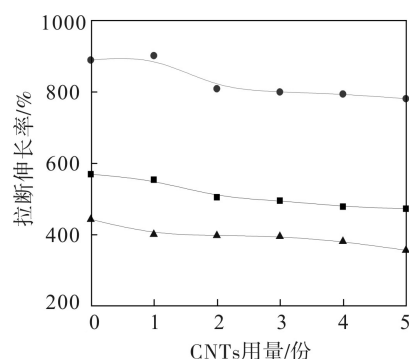


图2 改性CNTs用量对NBR 100%定伸应力的影响



注同图1。

图3 改性CNTs用量对NBR拉伸强度的影响



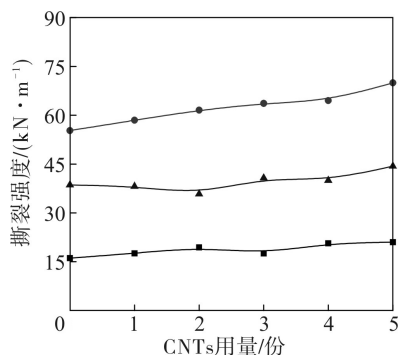
注同图1。

图4 改性CNTs用量对NBR拉断伸长率的影响

从图1可以看出, 随着改性CNTs用量增大, 炭黑N330、碳酸钙、白炭黑3种补强填充体系NBR的硬度均呈增大趋势, 3种补强填充体系NBR的硬度从大到小依次为白炭黑、炭黑N330、碳酸钙。

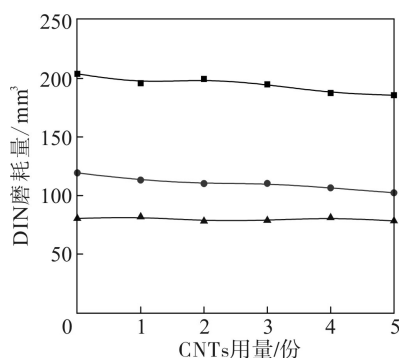
从图2可以看出, 改性CNTs可以提高NBR的100%定伸应力, 并且随着改性CNTs用量增大, 3种补强填充体系NBR的100%定伸应力均逐渐增大。

从图3可以看出: 3种补强填充体系NBR的拉伸强度从大到小依次为白炭黑、炭黑N330、碳酸钙; 随着改性CNTs用量增大, 碳酸钙补强填充体



注同图1。

图5 改性CNTs用量对NBR撕裂强度的影响



注同图1。

图6 改性CNTs用量对NBR磨耗量的影响

系NBR的拉伸强度逐渐增大,白炭黑补强填充体系和炭黑N330补强填充体系NBR的拉伸强度缓慢下降,这说明加入改性CNTs对白炭黑补强填充体系和炭黑N330补强填充体系NBR拉伸性能的影响不明显。

从图4可以看出,随着改性CNTs用量增大,3种补强填充体系NBR的拉断伸长率呈逐渐减小趋势,其中,白炭黑补强填充体系NBR的拉断伸长

率明显大于其他2种补强填充体系NBR的拉断伸长率,碳酸钙补强填充体系和炭黑N330补强填充体系NBR的拉断伸长率相近。

从图5可以看出,随着改性CNTs用量增大,3种补强填充体系NBR的撕裂强度均呈逐渐增大的趋势,3种补强填充体系NBR的撕裂强度从大到小依次为白炭黑、炭黑N330、碳酸钙。

从图6可以看出,改性CNTs用量增大对3种补强填充体系NBR的DIN磨耗量影响不大。

2.3 改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR导电性能的影响

改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR表面电阻率(ρ_s)和体积电阻率(ρ_v)的影响如表4所示。从表4可以看出:在碳酸钙补强填充体系和白炭黑补强填充体系NBR中,改性CNTs用量变化对NBR的 ρ_s 和 ρ_v 影响较小, ρ_s 和 ρ_v 均无数量级的变化,变化规律不明显,分析认为在这2种补强填充体系NBR中不存在可供电子传导的导电通路,即加入改性CNTs后没有可以连接的导电通路;炭黑N330补强填充体系NBR的 ρ_s 和 ρ_v 小于另外2种补强填充体系NBR,并且随着改性CNTs用量增大, ρ_s 和 ρ_v 明显减小,有数量级的变化,这说明在NBR中分散的炭黑N330形成了良好的导电通路,改性CNTs可以连接这些通路,起到很好的导电作用,且改性CNTs用量增大,导电效果增强。

2.4 改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR导热性能的影响

改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR热扩散率和导热系数的影响如表5所示。从表5可以看

表4 改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR ρ_s 和 ρ_v 的影响

改性CNTs用量/份	碳酸钙补强填充体系		白炭黑补强填充体系		炭黑N330补强填充体系	
	ρ_s/Ω	$\rho_v/(\Omega \cdot \text{cm})$	ρ_s/Ω	$\rho_v/(\Omega \cdot \text{cm})$	ρ_s/Ω	$\rho_v/(\Omega \cdot \text{cm})$
0	2.23×10^{12}	6.23×10^{10}	3.15×10^{12}	4.65×10^{11}	5.65×10^{10}	3.06×10^9
1	2.42×10^{12}	6.32×10^{10}	4.89×10^{12}	5.22×10^{11}	4.10×10^8	3.20×10^7
2	2.68×10^{12}	6.37×10^{10}	1.67×10^{12}	5.08×10^{11}	2.66×10^7	3.31×10^6
3	2.08×10^{12}	6.33×10^{10}	6.57×10^{12}	5.13×10^{11}	1.33×10^7	1.91×10^6
4	2.51×10^{12}	6.01×10^{10}	5.22×10^{12}	3.50×10^{11}	3.31×10^6	1.92×10^5
5	1.08×10^{12}	5.86×10^{10}	0.40×10^{12}	1.03×10^{11}	3.26×10^6	1.00×10^5

表5 改性CNTs用量对不同补强填充体系NBR热扩散率和导热系数的影响

改性CNTs用量/份	碳酸钙补强填充体系		白炭黑补强填充体系		炭黑N330补强填充体系	
	热扩散率/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	导热系数/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]	热扩散率/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	导热系数/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]	热扩散率/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	导热系数/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]
0	0.120	0.221	0.121	0.190	0.158	0.241
1	0.121	0.223	0.121	0.191	0.159	0.242
2	0.126	0.231	0.128	0.203	0.164	0.252
3	0.132	0.240	0.131	0.217	0.164	0.259
4	0.139	0.245	0.139	0.231	0.168	0.266
5	0.141	0.247	0.142	0.243	0.169	0.267

出：随着改性CNTs用量增大，3种补强填充体系NBR的热扩散率和导热系数逐渐增大，导热性能提高；炭黑N330补强填充体系NBR的热扩散率最大，另外2种补强填充体系NBR的热扩散率相近；白炭黑补强填充体系NBR的导热系数增幅最大，变化最明显，另外2种补强填充体系NBR的导热系数略有增大。

3 结论

(1) 随着改性CNTs用量增大，碳酸钙补强填充体系和白炭黑补强填充体系NBR的 M_H-M_L 增大， t_{90} 缩短；炭黑N330补强填充体系NBR的 M_H-M_L 增大， t_{90} 延长。

(2) 随着改性CNTs用量增大，3种补强填充体系NBR的硬度、100%定伸应力和撕裂强度呈增大趋势，3种补强填充体系NBR硬度和撕裂强度从大到小依次为白炭黑、炭黑N330、碳酸钙；碳酸钙补强填充体系NBR的拉伸强度增大，白炭黑补强填充体系NBR的拉伸强度缓慢下降，3种补强填充体系NBR拉伸强度从大到小依次为白炭黑、炭黑N330、碳酸钙；3种补强

填充体系NBR的拉断伸长率减小，白炭黑补强填充体系NBR的拉断伸长率明显高于其他2种补强填充体系NBR；3种补强填充体系NBR的DIN磨耗量变化不大。

(3) 改性CNTs用量增大对碳酸钙补强填充体系和白炭黑补强填充体系NBR的 ρ_s 和 ρ_v 影响较小， ρ_s 和 ρ_v 均无数量级的变化，变化规律不明显；炭黑N330补强填充体系NBR的 ρ_s 和 ρ_v 均明显减小，且均小于另外2种补强填充体系NBR，导电效果增强。

(4) 随着改性CNTs用量增大，3种补强填充体系NBR的热扩散率和导热系数均增大，导热性能提高，炭黑N330补强填充体系NBR的热扩散率最大。

参考文献：

- [1] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京：化学工业出版社，2005：38-39.
- [2] 赵遂志，刘登祥，周鸣雷. 橡胶工业手册第一分册（修订版）[M]. 北京：化学工业出版社，1989：399-430.
- [3] 麦亚潘. 碳纳米管：科学与应用（第1版）[M]. 刘忠范，译. 北京：科学出版社，2007：159-249.

Application of Modified Carbon Nanotubes in NR with Different Reinforcing Filler System

Liu Jichao, Deng Tao

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, the modified carbon nanotubes (CNTs) were applied in NBR compounds which

were filled by calcium carbonate, silica, and carbon black N330, respectively. It was found that with the increase of addition level of CNTs, the value of M_H-M_L of all three NBR compounds increased, and the t_{90} of the NBR compounds filled with calcium carbonate or silica was shortened, while the t_{90} of N330 filled NBR compounds was extended. The hardness, modulus at 100% elongation and tear strength of the NBR vulcanizates increased gradually with more CNTs, the tensile strength of the vulcanizates with calcium carbonate increased, and the tensile strength of the vulcanizates with silica or N330 decreased slightly. The surface resistivity (ρ_s) and volume resistivity (ρ_v) didn't change much for the NBR with calcium carbonate or silica when the content of CNTs increased. However, the ρ_s and ρ_v of N330 filled NBR decreased, showing good electrical conductivity. All compounds had increased thermal conductivity when the content of CNTs increased, and N330 filled NBR showed the highest thermal conductivity.

Keywords: modified carbon nanotube; NR; calcium carbonate; silica; carbon black N330; electrical resistivity; thermal conductivity

信息·资讯

固特异新型节油预硫化胎面投放市场

日前,固特异轮胎橡胶公司一款商品名为G682 RSD Fuel Max的新型节油预硫化胎面(如图1所示)投放市场。这款预硫化胎面是为驱动轴轮胎而设计的,采用固特异燃油节省最大化技术(GFMT)和配方优化技术,其滚动阻力低,耐磨性能以及抗崩花掉块性能高,使用寿命长,其坚固耐用的花纹可确保翻新轮胎具有足够的牵引力。

已经上市的该款预硫化胎面宽度为225

mm,宽度为215 mm和235 mm的预硫化胎面预计于2015年7月投放市场。



图1 G682 RSD Fuel Max新型节油预硫化胎面

郭隽奎

普利司通发布新款翻新轮胎

日前,普利司通(美洲)公司推出新款Bandag B760 FuelTech翻新轮胎。该轮胎是专门为卡车和串联传动轴牵引车等设计的。目前在美国和加拿大上市的该款轮胎胎体规格齐全、胎面规格有4种(210~240 mm)。

该轮胎胎面具有深刀槽花纹、花纹沟加强

胶和多个抓地花纹边,花纹沟宽度适宜;胎面的使用寿命、牵引性能和燃油效率平衡,轮胎通过美国环保署Smart Way认证,符合美国加州空气资源委员会的低滚动阻力轮胎相关条例要求。

朱永康