

碳纳米管/纳米氧化铝/天然橡胶 复合材料的性能研究

卢咏来^{1,2,3,4}, 秘彤^{1,4}, 刘力^{2,3,4}, 田明^{1,2,3,4}, 王文才^{1,2,3,4}, 张立群^{1,2,3,4}

(1. 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 3. 教育部碳纤维和功能高分子材料重点实验室, 北京 100029; 4. 北京化工大学材料科学与工程学院先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要: 以偶联剂Si69原位改性法制备碳纳米管/纳米氧化铝/天然橡胶(NR)复合材料, 对其性能进行探讨。结果表明: 复合材料的动态力学性能优异, 动态压缩生热较低; 碳纳米管与纳米氧化铝并用对提高复合材料导热性能具有协同效应, 复合材料的导热性能良好。碳纳米管和纳米氧化铝并用可以解决内部温升造成复合材料寿命缩短的问题。

关键词: 碳纳米管; 纳米氧化铝; 天然橡胶; 复合材料; 动态力学性能; 导热性能; 协同效应

橡胶因其良好的弹性、绝缘性和气密性等广泛用于制备轮胎、输送带和密封件等。但随着科学技术的发展, 橡胶应用领域的不断扩展, 人们对橡胶强度及功能性提出了更高更多的要求^[1]。目前应用于轮胎的填料要求具有低生热、高导热的特点, 使轮胎硫化速度加快, 以期降低能耗。而传统的填料(如炭黑、白炭黑、粘土等)往往难以在橡胶补强与功能化两方面同时取得更大的突破^[2-3]。

碳纳米管以其优异的物理性能、导热和导电性能成为理想的补强填料^[4], 碳纳米管/橡胶复合材料的研究也得到了广泛关注, 但是仅用碳纳米管填充橡胶仍难以满足特定工况下复合材料高导热、低生热的要求。纳米氧化铝作为一种多功能的无机纳米填料, 具有较大的热导率和介电常数以及较好的耐磨性能而被广泛应用作橡胶填料^[5], 用以提高橡胶材料的导热性能和物理性能等。目前纳米氧化铝作为导热补强填料的研究报道较少。本工作采取硅烷偶联剂原位改性的方法制备碳纳米管/纳米氧化铝/天然橡胶(NR)纳米复合材料, 考察其物理性能, 并研究碳纳米管与纳米氧化铝并用对于复合材

料导热性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

碳纳米管, 牌号Flotube9011, 北京天奈科技有限公司产品; α 型纳米氧化铝(简称纳米氧化铝), 牌号VK-L30, 杭州万景新材料有限公司产品; NR, 云南天然橡胶股份有限公司产品。

1.2 基本配方

NR, 100; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 2; 防老剂RD, 1.5; 防老剂4020, 1.5; 促进剂CZ, 1.2; 硫磺, 0.7; 不溶性硫黄IS7020, 0.88; 碳纳米管, 变量(0, 3, 5); 纳米氧化铝, 变量(70, 80, 90, 100); 偶联剂Si69, 3。

1.3 试样制备

纳米氧化铝使用之前先置于高温烘箱(160℃)烘4h, 去除水分。

试样制备采用机械共混法。先将NR薄通塑炼3次, 依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂RD和4020, 偶联剂Si69分多次与碳纳米管以及纳米氧化铝

铝加入到胶料中,混炼均匀,下片;胶片停放8 h后,在高温热辊(120 ℃)上热处理4 min,下片;胶片停放8 h后,在常温开炼机上依次加入促进剂、硫黄,混炼均匀,下片。复合材料停放12 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为151 ℃ × t_{90} 。

1.4 测试分析

1.4.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

采用日本日立公司生产的s-4700和s-4800型SEM对复合材料微观结构进行观察。

1.4.2 动态力学性能测试

复合材料在不同应变下的储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)采用美国阿尔法科技有限公司生产的RPA2000橡胶加工分析仪测定。混炼胶扫描:应变为0.28%~400%,温度为60 ℃,频率为1 Hz;硫化胶扫描:应变为0.28%~40%,温度为60 ℃,频率为10 Hz。

1.4.3 动态压缩性能测试

按照GB/T 1687—1993,采用压缩疲劳试验机测试复合材料的压缩疲劳生热,试样为高度25 mm、直径17.8 mm的圆柱形试样(质量8.5~9.0 g),测试条件为:温度55 ℃,冲程4.45 mm。

1.4.4 物理性能测试

按照GB/T 531.1—2008测试复合材料的硬度;按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008,采用深圳新三思材料检测有限公司生产的CMT4104型电子拉力机分别测试复合材料的拉伸性能和撕裂性能,拉伸速率均为500 mm·min⁻¹。

1.4.5 导热性能测试

按照ASTM D 5470,采用美国Laser Comp公司生产的HC-110型导热仪测试复合材料的热导率。试样为直径60 mm、厚度6 mm的圆片。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管和纳米氧化锌的微观结构分析

2.1.1 碳纳米管

图1为碳纳米管Flotube9011的SEM照片。从图1可以看出,碳纳米管呈现出杂乱无章的无规排序结构,平均管径约为12 nm,长度约为10~20 μm。

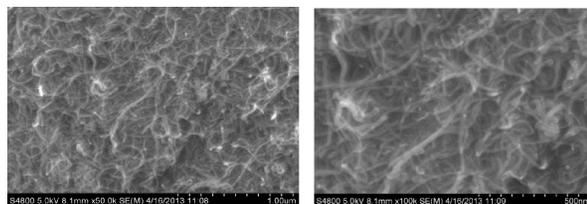


图1 碳纳米管Flotube9011的SEM照片

2.1.2 纳米氧化铝

图2为纳米氧化铝的SEM照片。从图2可以看出,纳米氧化铝具有不规则的粒子形状,纳米粒子之间发生团聚,粒子尺寸约在50~400 nm之间。与传统的炭黑或白炭黑相比,纳米氧化铝具有较大的粒子尺寸。

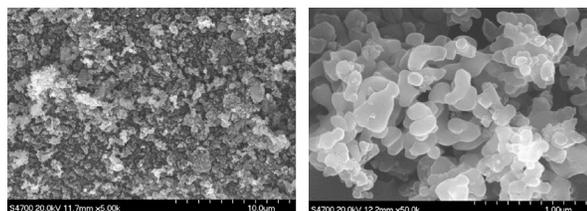
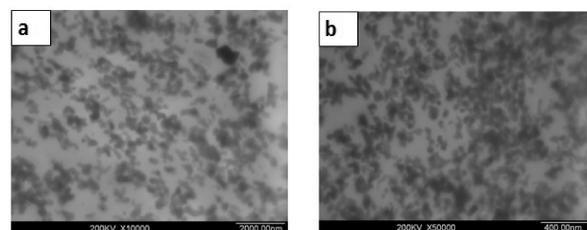


图2 纳米氧化铝SEM照片

2.2 纳米氧化铝在NR中的分散状态

图3为不同纳米氧化铝用量的纳米氧化铝/NR复合材料的透射电镜(TEM)照片。从图3可以看出,纳米氧化铝用量为70份时,由于用量较小,经过硅烷偶联剂原位改性之后,纳米氧化铝在橡胶基体中分散良好,只有少数粒子发生聚集;纳米氧化铝用量为100份时,填料之间相互接触并形成了许多聚集体。



(a) 纳米氧化铝用量70份 (b) 纳米氧化铝用量100份

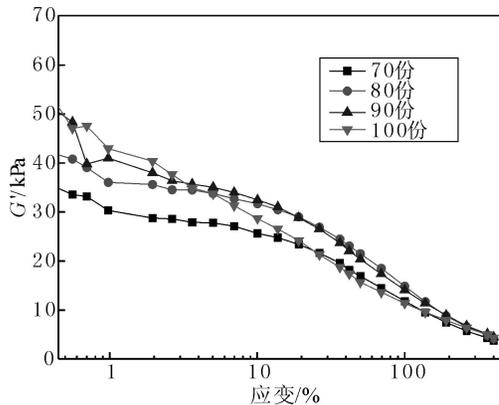
图3 纳米氧化铝/NR复合材料的TEM照片

2.3 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的动态力学性能

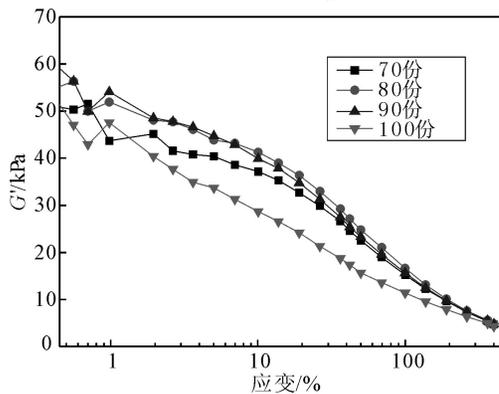
培恩效应指填充填料的橡胶材料的 G' 随应变增大而逐渐降低的现象,用 $\Delta G'$ ($\Delta G'=G'_0 - G'$)可

以表征填料网络构造化的程度, $\Delta G'$ 值越大, 填料网络构造化程度越高^[6]。碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的 G' -应变曲线如图4所示。纳米氧化铝用量为70, 80, 90, 100份时和碳纳米管用量为0, 3, 5份时复合材料的 $\Delta G'$ 如表1所示。

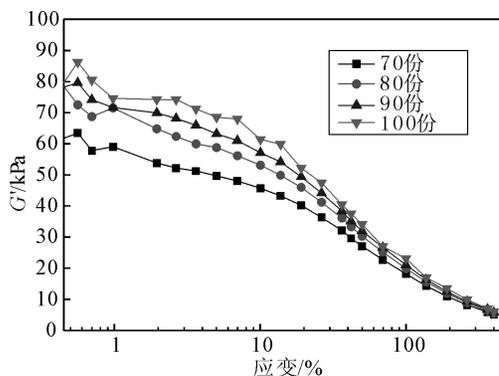
从图4和表1可以看出: 纳米氧化铝用量相同



(a) 未加碳纳米管



(b) 碳纳米管用量3份



(c) 碳纳米管用量5份

70, 80, 90, 100份为纳米氧化铝用量。

图4 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料(混炼胶)的 G' -应变曲线

表1 碳纳米管/纳米氧化铝/NR

碳纳米管 用量/份	复合材料(混炼胶)的 $\Delta G'$ kPa			
	纳米氧化铝用量/份			
	70	80	90	100
0	36.46	37.71	44.75	54.50
3	45.07	50.04	53.51	55.82
5	54.18	80.07	81.65	83.38

时, 随着碳纳米管用量增大, 复合材料的填料网络构造化程度逐渐增大, 这主要与碳纳米管较大的长径比有关; 碳纳米管用量相同时, 随着纳米氧化铝用量增大, 复合材料的填料网络构造化程度增大趋势更为明显, 这主要因为纳米氧化铝用量较小时, 橡胶基体中形成明显的填料-填料网络结构, 而随着纳米氧化铝用量增大, 填料-填料之间距离减小并且相互接触, 填料发生聚集并形成了相互作用较强的填料网络结构。

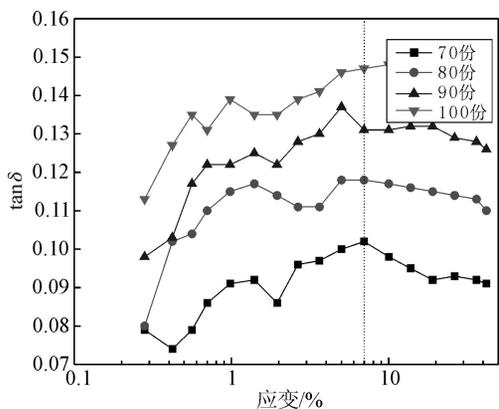
碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料 $\tan\delta$ -应变曲线如图5所示。纳米氧化铝用量分别为70, 80, 90, 100份和碳纳米管为0, 3, 5份时复合材料的 $\tan\delta$ 如表2所示。

从图5和表2可以看出: 在碳纳米管用量相同的条件下, 纳米氧化铝用量为70份时复合材料的 $\tan\delta$ 较小; 当纳米氧化铝用量继续增大时, 复合材料的 $\tan\delta$ 迅速增大。这是因为复合材料的能量损耗主要与周期性应变过程中填料网络结构的变化密切相关, 随着纳米氧化铝用量增大, 复合材料中形成的填料-填料网络结构逐渐增强, 因而复合材料的 $\tan\delta$ 逐渐增大。

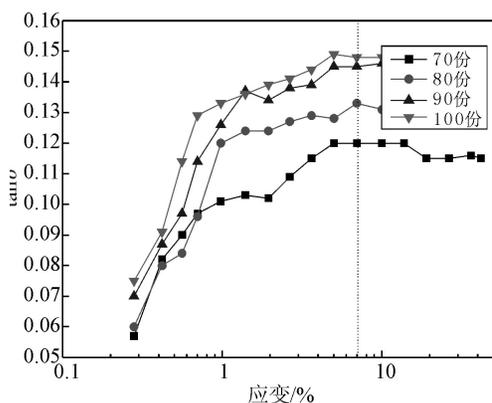
2.4 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的压缩生热性能

碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的动态压缩生热与碳纳米管和纳米氧化铝用量的关系如图6所示。

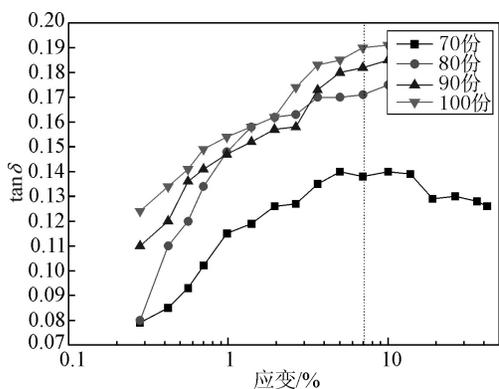
从图6可以看出, 随着碳纳米管和纳米氧化铝用量增大, 复合材料的动态压缩生热迅速增大。这是因为复合材料的生热主要源于内部填料间的摩擦、填料与橡胶大分子链间的摩擦以及橡胶大分子链之间的摩擦^[7]。当填料用量较小时, 填料在橡胶基体中分散优异, 相互之间的摩擦较小, 因而复合



(a) 未加碳纳米管



(b) 碳纳米管用量3份



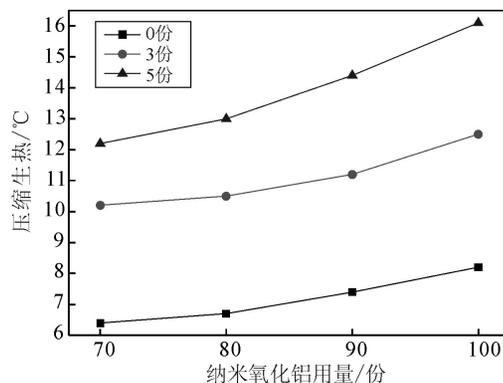
(c) 碳纳米管用量5份

注同图4。

图5 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料tanδ-应变曲线
材料的生热较小；随着填料用量增大，复合材料形成较强的网络结构之后，填料间的摩擦以及填料与橡胶分子链之间的摩擦显著增大，因而复合材料的动态压缩生热增大。

表2 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料（硫化胶）

碳纳米管用量/份	7%应变下的tanδ			
	纳米氧化铝用量/份			
	70	80	90	100
0	0.102	0.118	0.131	0.147
3	0.120	0.133	0.145	0.148
5	0.138	0.171	0.182	0.190



0, 3, 5份为碳纳米管用量。

图6 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的动态压缩生热
2.5 碳纳米管以及纳米氧化铝用量对复合材料物理性能的影响

碳纳米管以及纳米氧化铝用量对复合材料物理性能的影响见表3~5。

从表3~5可以看出，在碳纳米管用量相同的情况下，随着纳米氧化铝用量增大，复合材料的硬度、300%定伸应力和撕裂强度呈增大趋势，拉伸强度和拉伸伸长率呈减小趋势。

表3 未加碳纳米管时复合材料的物理性能

项目	纳米氧化铝用量/份			
	70	80	90	100
邵尔A型硬度/度	53	54	56	58
100%定伸应力/MPa	1.57	1.75	1.85	1.92
200%定伸应力/MPa	3.27	4.07	4.31	4.26
300%定伸应力/MPa	5.75	7.10	8.34	8.46
拉伸强度/MPa	18.4	18.2	18.1	17.6
拉伸伸长率/%	541	518	493	490
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	34	3.4	37	46

表4 碳纳米管用3份时复合材料的物理性能

项目	纳米氧化铝用量/份			
	70	80	90	100
邵尔A型硬度/度	57	58	60	61
100%定伸应力/MPa	2.30	2.42	2.53	2.91
200%定伸应力/MPa	4.86	5.12	5.13	6.14
300%定伸应力/MPa	8.11	8.36	8.79	9.71
拉伸强度/MPa	17.6	17.4	17.0	15.2
拉断伸长率/%	521	495	492	445
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	35	36	39	47

表5 碳纳米管用5份时复合材料的物理性能

项目	纳米氧化铝用量/份			
	70	80	90	100
邵尔A型硬度/度	60	62	63	64
100%定伸应力/MPa	2.56	2.57	2.96	3.03
200%定伸应力/MPa	5.25	5.39	6.00	6.53
300%定伸应力/MPa	8.75	8.78	9.34	9.89
拉伸强度/MPa	17.1	16.8	16.7	14.0
拉断伸长率/%	500	468	468	410
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	37	39	39	47

拉伸强度随着纳米氧化铝用量增大而减小,这与填料在橡胶基体中的分散性密切相关,当纳米氧化铝含量较小时,填料容易被橡胶润湿进而分散良好,填料聚集较少,复合材料的拉伸强度较大;随着纳米氧化铝含量逐渐增大,纳米氧化铝在橡胶基体中聚集而形成填料聚集体,这些聚集体在橡胶中形成相互作用较弱的区域,其在应力作用下产生应力集中点从而在拉伸过程中首先发生破坏,使得复合材料的拉伸强度显著降低。复合材料的撕裂强度与橡胶基体的撕裂强度、补强填料的粒径和分散状态、橡胶与补强填料界面结合状态有关^[8]。随着纳米氧化铝含量增大,填料与橡胶基体之间的相互作用面积增大,破坏路径变长,能量损耗变大,复合材料的撕裂强度越大。

在纳米氧化铝用量相同的情况下,随着碳纳米管用用量增大,复合材料的定伸应力和撕裂强度逐渐增大,而拉伸强度、拉断伸长率呈减小趋势。Guth E

等^[9]认为复合材料的模量与填料的长径比及其填充的体积分数有关。碳纳米管对橡胶等聚合物材料定伸应力提高效果明显的主要原因也在于其长径比大以及在同等质量分数下体积分数大。随着碳纳米管含量增大,复合材料破坏时能量损耗增大,因而撕裂强度增大。

2.6 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的导热性能

2.6.1 碳纳米管和纳米氧化铝用量的影响

碳纳米管和纳米氧化铝用量对复合材料导热性能的影响如图7所示。

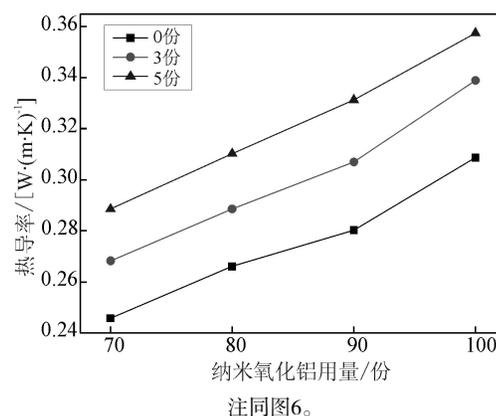


图7 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料导热性能

从图7可以看出,随着碳纳米管和纳米氧化铝用量增大,碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的导热率明显提高,呈线性增大趋势,复合材料并未出现导热逾渗现象,这很有可能是填料的体积分数尚未达到形成大量导热网链的逾渗值。根据传统的导热理论,填料用量增大使得复合材料内部趋向于形成导热网链,大量的导热网链形成后可以极大提高热导率,进而出现导热逾渗现象^[10-11],而在导热逾渗现象出现之前,复合材料热导率与填料用量基本呈线性相关。

2.6.2 碳纳米管与纳米氧化铝并用的协同效应

与NR硫化胶热导率 $[0.14 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$ 相比,碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的热导率增长率如表6所示。

从表6可以看出:加入100份纳米氧化铝的复合材料的热导率增长率为120%,加入5份碳纳米管的复合材料的热导率增长率为23%,100份纳米氧

表6 碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料的

碳纳米管 用量/份	热导率增长率				%
	纳米氧化铝用量/份				
	0	70	80	90	100
0	0	75	90	100	120
3	13	91	106	119	142
5	23	105	121	134	157

化铝与5份碳纳米管并用时复合材料的热导率增长率为157%；碳纳米管和纳米氧化铝并用对提高复合材料的导热性不仅仅是简单的叠加关系，而是有明显的协同效应，即2种填料并用时复合材料热导率增长率大于2种填料单独使用时热导率增长率之和。由协同作用提高的热导率增长率可以用下式计算^[12]。

$$\varphi_s = \varphi_{c/a} - (\varphi_c + \varphi_a) \quad (1)$$

式中， φ_s 为2种填料并用时与单用时复合材料的热导率增长率差值， $\varphi_{c/a}$ 为2种填料并用时复合材料的热导率增长率， φ_c 为碳纳米管单用时复合材料的热导率增长率， φ_a 为纳米氧化铝单用时复合材料的热导率增长率。

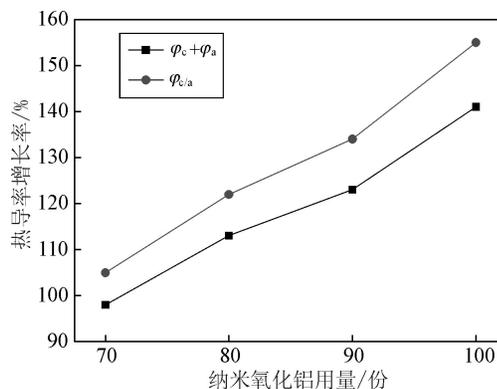
表6中的数据经计算后得到的结果如图8所示。

从图8可以看出，纳米氧化铝与碳纳米管并用对提高复合材料的导热性具有明显的协同效应，且碳纳米管用量为5份时协同效应最显著（ φ_s 最大），这主要是因为碳纳米管用量为5份时，随着纳米氧化铝用量增大，填料的网络结构明显增强。

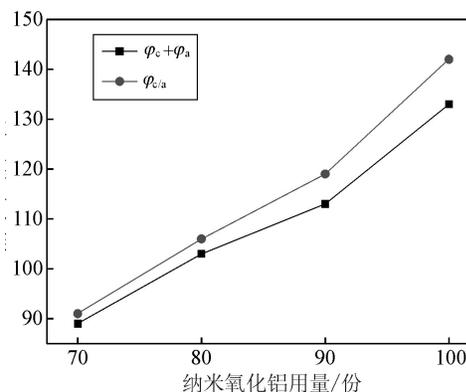
3 结论

(1) 碳纳米管用量一定时，随着纳米氧化铝用量增大，复合材料中形成的填料-填料网络结构逐渐增强，复合材料的 $\tan\delta$ 逐渐增大。3份碳纳米管/100份纳米氧化铝/100份NR复合材料动态压缩生热仅为12℃。碳纳米管/纳米氧化铝/NR复合材料动态力学性能好。

(2) 碳纳米管用量一定时，随着纳米氧化铝用量增大，复合材料的硬度、定伸应力和撕裂强度呈增大趋势，拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势；加入碳纳米管有效提高了复合材料的定伸应力。



(a) 碳纳米管用量5份



(b) 碳纳米管用量3份

图8 碳纳米管与纳米氧化铝并用对提高复合材料导热性的协同作用

(3) 随着碳纳米管和纳米氧化铝用量增大，复合材料热导率呈线性增长。碳纳米管与纳米氧化铝并用对提高复合材料的导热性具有协同效应。

参考文献:

- [1] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71-77.
- [2] Felhos D, Karger-Kocsis J. Tribological Testing of Peroxide-cured EPDM Rubbers With Different Carbon Black Contents Under Dry Sliding Conditions Against Steel[J]. Tribology International, 2008, 41(5): 404-415.
- [3] Ansarifard A, Azhar A, Lbrahim N, et al. The Use of a Silanised Silica Filler to Reinforce and Crosslink Natural Rubber [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2005, 14(1): 77-86.
- [4] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J].

- Nature, 1991, 354: 56-58.
- [5] 李继彦, 吴伯麟, 刘志锋. 纳米氧化铝和氢氧化铝的研究及应用进展[J]. 轻金属, 2007 (8): 8-12.
- [6] Heinrich G, Kl ü ppel M, Vilgis T A. Reinforcement of Elastomers[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6 (3): 195-203.
- [7] 王振华. 橡胶纳米增强机理及新型增强导热复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [8] 王振华, 卢咏来, 张立群. 纳米氧化锌/EPDM复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2010, 56 (10): 581-587.
- [9] Guth E. Theory of Filler Reinforcement[J]. Journal of Applied Physics, 1945, 16 (1): 20-25.
- [10] 闫刚, 魏伯荣, 杨海涛, 等. 聚合物基复合材料导热模型及其研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2006, (3): 50-52.
- [11] 陶国良. 高导热先进复合材料设计制备及应用技术研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
- [12] Bishov S, Masuoka Y, Kapsalis J. Antioxidant Effect of Spices, Herbs and Protein Hydrolyzates in Freeze-Dried Model Systems: Synergistic Action With Synthetic Phenolic Antioxidants[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1977, 1 (2): 153-166.

Properties of Carbon Nano-tube/Nano-alumina/Natural Rubber Composites

Lu Yonglai^{1,2,3,4}, Mi Tong^{1,4}, Liu Li^{2,3,4}, Tian Ming^{1,2,3,4}, Wang Wencai^{1,2,3,4}, Zhang Liquan^{1,2,3,4}

(1. National Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing 100029, China; 3. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing 100029, China; 4. Center of Advanced Elastomer Materials, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The carbon nano-tube/nano-alumina/natural rubber composites were prepared and the properties of the composites were investigated. The fillers were in-situ modified by silane coupling agent Si69 during the preparation of the composites. The experimental results showed the composites possessed good dynamic mechanical properties and low heat build-up in the dynamic compression test. The carbon nano-tube and nanoalumina showed a synergistic effect on improvement of the thermal conductivity of the composites. For example, with 100 phr of nano alumina, the thermal conductivity increased by 120%, and with 5 phr of carbon nanotube, it increased by 23%; but when 100 phr of nano-alumina and 5 phr of carbon nano-tube were jointly used in the composite, an increased by 155% was achieved. Overall, the thermal conductivity of the composites was quite good. For the applications in which the service life of the natural rubber product was shortened due to the increase of internal temperature, combined addition of carbon nano-tube and nano-alumina was an effective solution.

Keywords: carbon nano-tube; nano-alumina; natural rubber; composite material; dynamic mechanical property; thermal conductivity; synergistic effect

欢迎参加第九期全国轮胎配方设计技术高级班(2014年10月 北京)