复 合 材 料 学 报　　第22卷　第5期　10月　2005年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 22　No. 5　October　2005

文章编号: 1000-3851(2005)05-0072-06

碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备及性能

隋　刚[1,*]，杨小平[1]，梁　吉[2]，朱跃峰[2]
(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院，北京 100029；2. 清华大学 机械工程系，北京 100084)

摘　要:　对碳纳米管/天然橡胶复合材料的制备工艺和材料性能进行了研究。碳纳米管与天然橡胶复合后，橡胶DSC曲线中结晶熔融峰变小，硫化返原现象减轻，焦烧时间略有缩短。经过分散/粘合体系处理，碳纳米管在橡胶中的分散程度及界面粘合状况改善，复合材料的整体力学性能提高，与炭黑增强样品相比，碳纳米管复合材料在回弹及动态压缩性能方面占有优势，动态模量和玻璃化转变温度高，热降解稳定性较好。

关键词:　碳纳米管；天然橡胶；复合工艺；微观结构；力学性能
中图分类号:　TQ 314.24；TB 332　　**文献标识码**: A

PREPARATION AND PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES/NATURAL RUBBER COMPOSITES

SUI Gang[1,*], YANG Xiaoping[1], LIANG Ji[2], ZHU Yuefeng[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract:　The preparation technology and performances of carbon nanotubes/natural rubber composites were studied. After the carbon nanotubes were added into natural rubber matrix, the area of crystal-melting peak of DSC curve of rubber decreases. At the same time, the scorch time of rubber shortens slightly, and the curing reversion reduces. The dispersing of carbon nanotubes in rubber and the adhesion between carbon nanotubes and rubber are improved after being treated with the dispersing-bonding system. The mechanical properties of carbon nanotubes composites increase. The rebound degree and the dynamic compress properties of carbon nanotubes composites are more superior to those of natural rubber filled with carbon black. Compared with the sample filled with carbon black, the storage modulus and the glass transition temperature of carbon nanotubes reinforced composites are higher, and the thermal stability is also preferable.

Keywords:　carbon nanotubes (CNTs); natural rubber; mixing technology; microstructure; mechanical property

纳米粒子具有特殊的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，由其复合而成的材料能够表现出独特的力学、热学、磁学、电学和光学等性能，各类纳米复合材料目前已成为材料界的研究热点[1,2]。在橡胶工业中，关于炭黑、白炭黑、粘土等传统纳米增强粒子的复合研究已经广泛开展，但对于新型准一维纳米材料——碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)在橡胶复合材料方面的应用研究还鲜有报道[3~5]。CNTs是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米级管状壳层结构，它有着很高的长径比、超高的强度和模量，韧性好，密度低，更兼具特殊的电子学性质，作为复合材料增强组分在理论上具有明显优势。关于CNTs复合材料的研究已成为其应用研究的一个重要方向[6,7]。目前，针对CNTs与环氧树脂、尼龙、聚丙烯、ABS、聚酯等聚合物基体的复合已经进行了比较深入的研究，在提高复合材料韧性和导电性能等方面取得一定进展，但在改善基体力学性能方面还需要进一步探索[8~12]。炭素材料本身是橡胶工业应用的传统增强填充物，为拓展CNTs的应用领域，开发新型的橡胶纳米复合材料，有必要针对CNTs与橡胶的复合效果进行研究。本文中通过实

收稿日期: 2004-11-17；收修改稿日期: 2005-01-21
基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(023201105)
通讯作者: 隋　刚，博士，副教授，主要从事高分子材料及纳米复合材料的基础研究工作　E-mail: suigang@tsinghua.org.cn

验研究了CNTs/ 天然橡胶(Natural Rubber，NR)复合材料的制备及其性能方面的特点。

1　实验部分

1.1　原料制备

实验中应用的多壁CNTs 由催化裂解法制备，以丙烯为原料气，采用Ni 催化剂，在700 ℃下催化裂解得到原始CNTs，直径20～50 nm，长度为几百纳米到微米级。将原始CNTs 在20 % 氢氟酸中浸泡24 h，用去离子水洗涤至中性，干燥后得到纯度较高的CNTs。分散 粘合剂为自行研究配制，主要由金属皂类化合物、长链脂肪酸与粘合剂HRH 按比例复配而成，用量为3 份(质量份数，下同)。实验用炭黑(CB)为天津炭黑厂生产的N326 型CB；NR 采用国产1# 标准胶；其他原材料均为市售。实验中采用的橡胶填充比例为：NR100 份，CNTs(CB)25 份，其它配合剂适量。

1.2　实验工艺

实验中CNTs 与NR 的复合采用了三种工艺。试样C/ R-1 为NR 与纯化后CNTs 在160 mm×320 mm 开炼机上混炼，采用母胶法两段复合而成。试样C/ R-2 采用溶液复合工艺，将NR 用甲苯溶解，加入纯化后CNTs 的同时进行超声分散处理，继续搅拌均匀，充分干燥。试样C/ R-3 是在复合体系中加入分散 粘合剂，将纯化后CNTs 与分散 粘合体系混合后球磨30 min，继续与NR 在开炼机上混炼复合。试样C/ R-0 是未加入填料增强的NR 样品。试样C/ R-4 为传统的CB 增强NR 样品，采用母胶法两段混炼而成，与CNTs 复合材料进行性能对比。

1.3　测试方法

应用日本HITACHI 公司S-3500N 型扫描电子显微镜(SEM)观察碳纳米管与橡胶复合材料的微观形态结构。应用DSC 2910 型差示扫描量热仪对橡胶样品进行DSC 测试，升温速度为10 ℃/ min，测量温度范围为-100～200 ℃。混炼胶的硫化曲线由北京环峰化工机械实验厂生产的MM4130C2 型无转子硫化仪测定，样品硫化温度为150 ℃。应用Perkin-Elmer 7 series thermal analysis systems 对硫化后橡胶复合材料样品进行了动态力学分析，得到其贮能模量(E′)及内耗(tan δ)随温度变化曲线，测试温度范围为-80～100 ℃，测试频率为11 Hz，升温速度为5 ℃/ min。对橡胶样品耐热性的测试采用TGA 2050 型热失重分析仪，升温速度为10 ℃/ min，氮气保护，测量范围为室温～500 ℃。

2　结果与讨论

2.1　DSC 分析

对CNTs/ NR 复合材料进行DSC 测试，几种样品的DSC 曲线见图1。在几种样品的DSC 曲线中，-65 ℃附近是橡胶基体的玻璃化转变区，由于NR 本身具有结晶性，在热分析的升温过程中，橡胶分子在玻璃化温度以上由于解缠绕和松弛而重新排列，也能够产生少量结晶，因而在玻璃化温度以上存在因橡胶结晶及其熔融而产生的峰，当测试温度升至150 ℃以上，样品发生交联反应形成放热峰。

CNTs 与橡胶分子之间可以形成氢键以及物理吸附[13]。对于这几种由不同方法制备的橡胶样品，由于CNTs 的分散均匀性及其与橡胶基体间的相互作用上的差异，CNTs 的加入会对橡胶基体分子运动产生不同影响，而NR 的结晶程度与橡胶分子的活动能力直接相关，因此在几种橡胶复合材料DSC 曲线中的结晶熔融峰会有所变化。

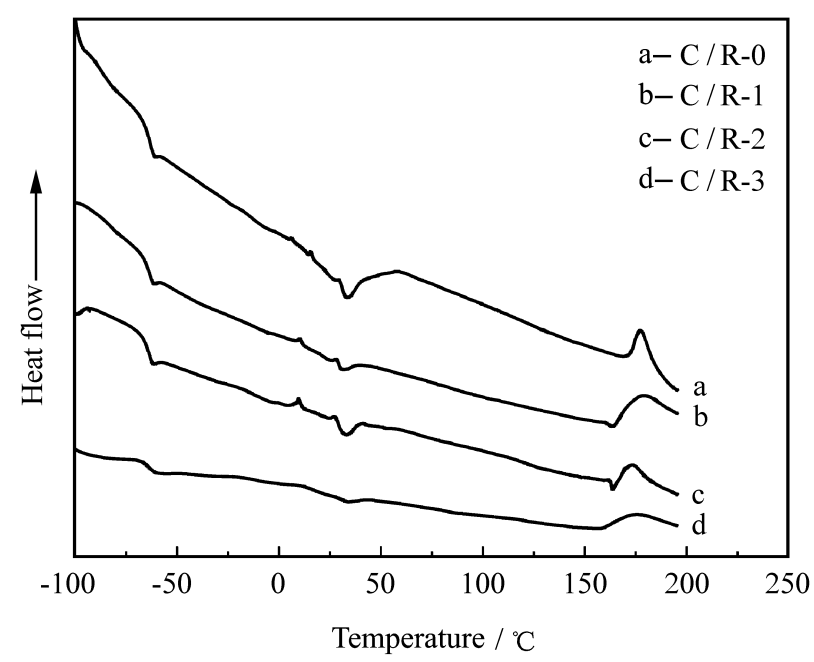


图1　NR 复合材料的DSC 曲线

Fig. 1　DSC curves of NR composites

从图1 中可以看出，对于未填充的橡胶样品，NR 自身的结晶熔融行为表现比较明显。CNTs 加入后材料中的橡胶含量下降，同时NR 的结晶性受到影响，复合材料样品的结晶熔融峰面积减小，其中溶液复合方法制备的橡胶样品DSC 曲线中结晶及其熔融峰面积较大，而经过分散 粘合体系处理的CNTs 填充橡胶材料DSC 曲线中结晶及熔融峰变得

不明显。由图1 中还可以发现，在DSC 升温条件下，CNTs 加入后橡胶样品的高温放热峰位置下降，开始硫化的温度有所降低，经分散 粘合体系处理的CNTs 填充橡胶材料的温度降幅超过了10 ℃。

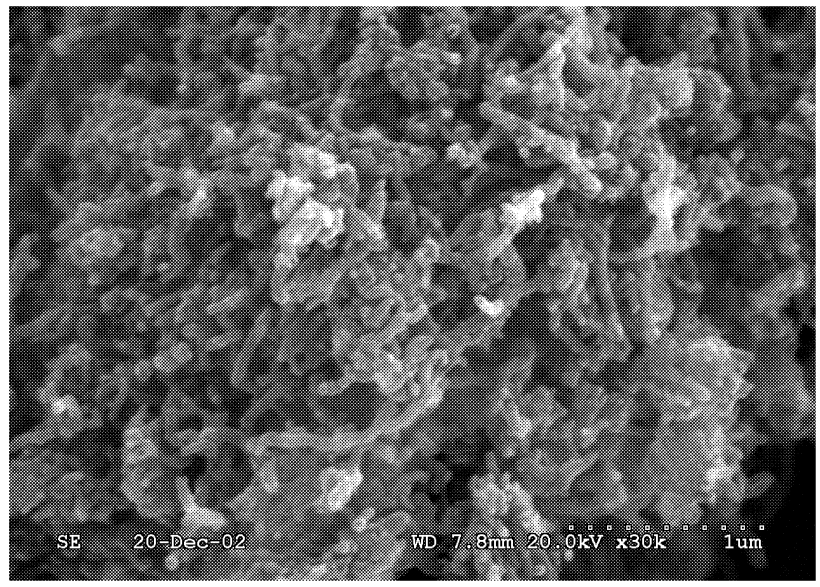
2.2　微观结构

图2 显示了实验中应用的CNTs 的微观形貌。氢氟酸处理后的CNTs 纯度提高，但缠绕、聚集性明显。经分散 粘合体系处理后的CNTs，微观结构相对疏松，分散 粘合体系的使用可以降低CNTs 聚集体的内聚能，有利于CNTs 在外力作用下的分散。由于球磨时间较短，CNTs 不会因长径比下降过多而影响其增强作用的发挥。

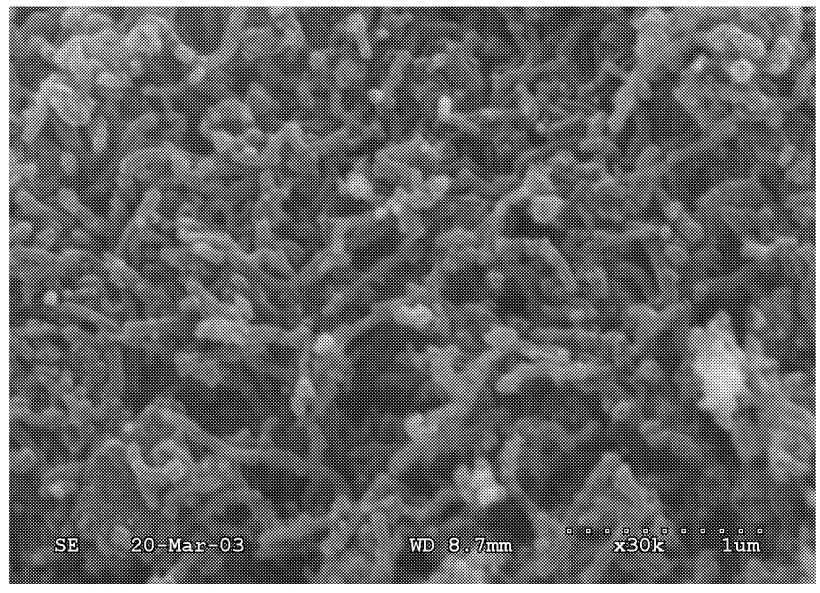
将CNTs 与NR 复合后，观察CNTs 在橡胶基体中的微观分布状态。图3 为几种硫化橡胶样品断口的SEM 照片。由于CNTs 与橡胶的模量相差较多，CNTs 自身相互缠绕团聚的能量很大，同时在常温下混炼时橡胶本身粘度高，所以仅仅依靠橡胶传递的机械剪切力，多数CNTs 难以实现在橡胶基体中的均匀分布。在图3(a) 样品C/R-1 内部包含有碳纳米管的富集区域和无纳米管的橡胶基体，同时大量碳纳米管被拔出并且表面光洁，表明材料的界面结合不佳。图3(b) 中的样品C/R-2 是采用了溶液复合方式将CNTs 与橡胶复合，由于橡胶分子量高，分子间作用力很大，同时CNTs 自身缠绕团聚，在溶液复合过程中，无论是进行超声处理或搅拌，对试样的剪切分散力都比较小，不足以使CNTs 与橡胶之间充分扩散穿插，因此橡胶基体中存在未能均匀分散的CNTs 聚集体。将CNTs 与分散 粘合体系球磨处理后，其自身缠绕性下降，同时削弱CNTs 聚集体的内聚力，从而提高了CNTs 的可分散性。这时将CNTs 与NR 进行机械混炼，从图3(c) 中可以看出，CNTs 在橡胶中的分散程度明显提高，断口表面暴露的CNTs 较少，界面粘合状况得到改善。

2.3　硫化性能

几种CNTs/NR 复合材料的硫化曲线见图4 所示。加入CNTs 后，硫化橡胶模量提高，硫化返原现



(a) HF-treated CNTs



(b) Dispersing-bonding system-treated CNTs

图2　碳纳米管的SEM 照片

Fig. 2　SEM micrographs of CNTs

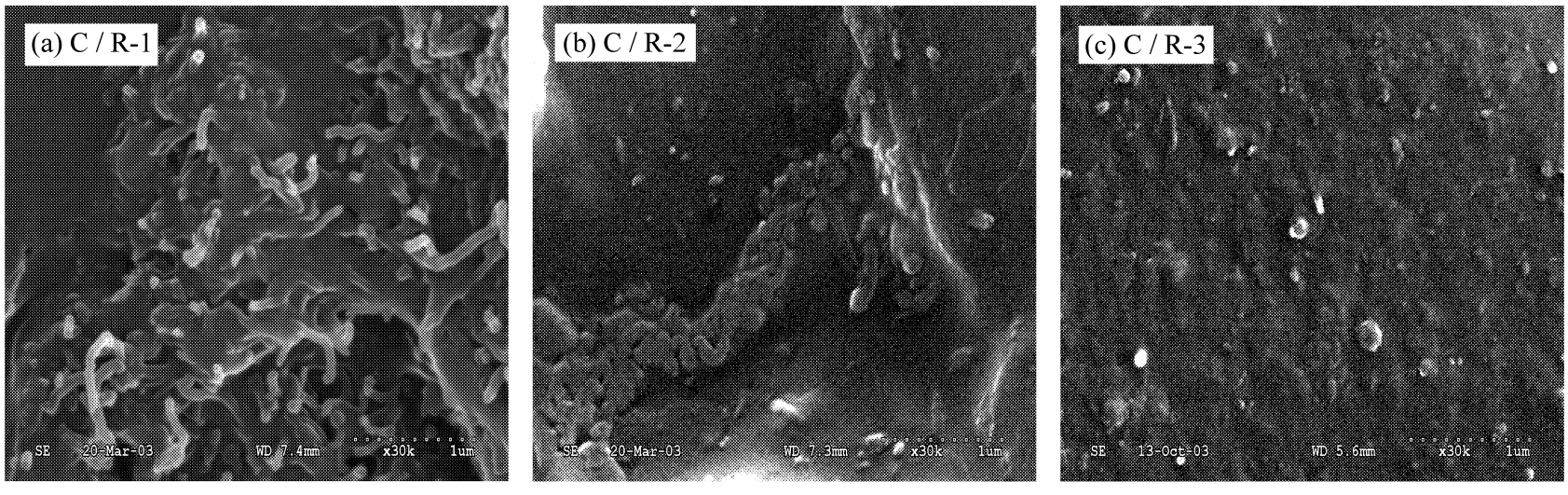


图3　NR 复合材料的SEM 照片

Fig. 3　SEM micrographs of NR composites

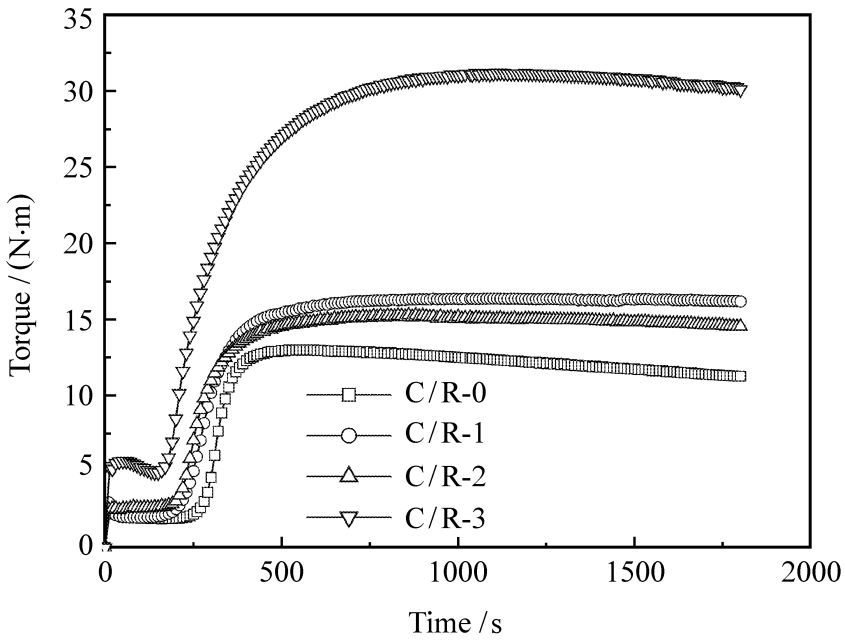


图4　NR 复合材料的硫化曲线

Fig. 4　Vulcanizing curves of NR composites

象减轻，同时橡胶起硫时间缩短。C/R-1 与C/R-2 的焦烧时间及硫化时间基本相当，因此复合工艺对橡胶复合材料的硫化性能影响不大，C/R-1 硫化后的转矩略高。经分散粘合体系处理后，CNTs 填充样品硫化曲线转矩明显增大，表明CNTs 经分散粘合体系处理后填充橡胶样品的模量显著提高；同时橡胶样品开始硫化的时间进一步缩短。根据时温等效原理，这与图1 中所显示的信息基本一致。

2.4　物理性能

由表1 中的数据可以看出，对于未经分散粘合体系处理的CNTs，用溶液法与机械复合方法制备的复合材料常规力学性能略有差别，但不大。当CNTs 用分散粘合体系处理后，由于复合材料均匀性和界面粘合性的改善，其整体力学性能优于未经处理的CNTs 填充试样，扯断伸长率略有下降。与传统CB 增强橡胶材料相比，CNTs 复合材料在动态压缩性能、回弹性和伸长率方面占有优势。用分散粘合体系处理CNTs 对材料的拉伸性能提高很大，但CNTs 复合材料的撕裂性能水平较低，这在材料的应用研究中还需要解决。

分别对CB 和分散粘合体系处理CNTs 的NR 复合材料进行动态力学分析。图5 显示了几种样品的E′、tan δ随温度变化情况。在常温下，由于NR 的结晶性，使得未增强NR 材料本身就具有较高模量，填料加入后材料模量变化较小。随着温度的升

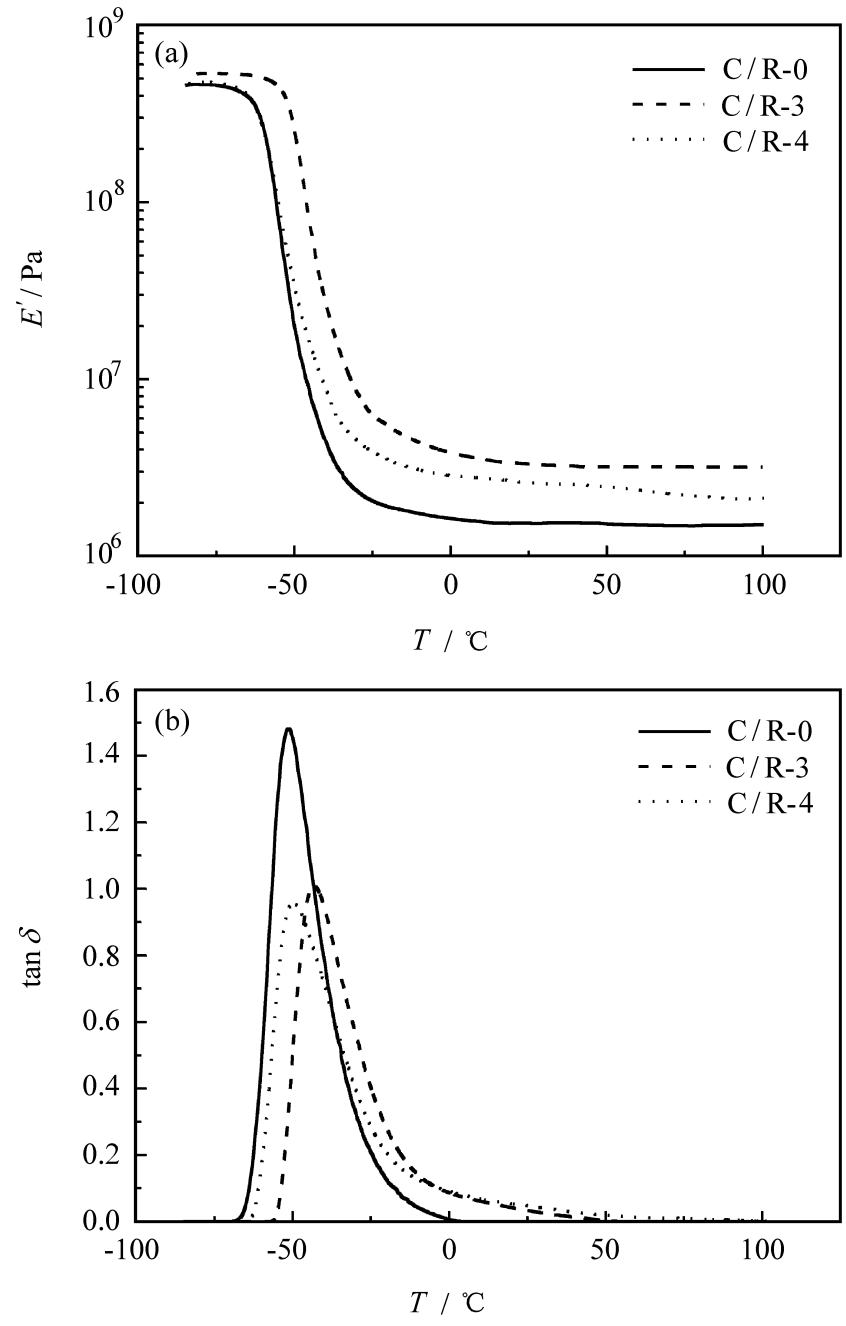


图5　NR 复合材料的E′-T 和tan δ-T 曲线

Fig. 5　The dynamic modulus and damping factor as a function of temperature for NR composites

表1　NR 复合材料的力学性能

Table 1　The mechanical properties of NR composites

Samples	C/R-0	C/R-1	C/R-2	C/R-3	C/R-4
Hardness, Shore A	40	55	53	72	55
Modulus at 300%/MPa	1.6	7.5	7.6	12.5	9.8
Tensile strength/MPa	7.1	19.4	14	28.3	28.7
Elongation at break/%	760	503	535	487	480
Permanent set/%	20	14	14	12	14
Tear strength/(kN·m^{-1})	25	35	39.5	55	77
Rebound degree/%		74	72	72	54
Goodrich compress permanent set/%		3.5	3.6	3.2	4.4
Goodrich compress heat accumulation (ΔT)/℃		13.5	13.8	13.2	14.6

高，几种材料的 E′在玻璃化转变区呈现急剧下降，加入填料后橡胶 E′下降幅度变小。与 CB 增强样品比较，加入 CNTs 的橡胶样品模量开始下降的温度提升，高弹态模量高，并且在测试温度范围内保持平稳，这表明 CNTs 限制了橡胶的分子运动，同时也显示出 CNTs 高模量对橡胶复合材料的贡献。在图5(b) 中，与纯胶样品的 tan δ 随温度变化曲线相比，加入填料后橡胶的 tan δ 曲线峰值有所下降，这主要是因为橡胶复合材料的 tan δ 变化体现了橡胶基体和增强填料两方面综合作用。加入增强填料后，橡胶基体对于样品 tan δ 的贡献下降，而增强填料本身的 tan δ 很小，所以橡胶复合材料的 tan δ 曲线峰值有所降低。一般情况下，根据胶料在 -50 ~0 ℃的 tan δ 值可以预测硫化胶的耐湿滑性能，tan δ 较大的橡胶材料耐湿滑性能好，同时硫化胶在 60 ℃的 tan δ 值低表明其滚动阻力小。从图5(b) 显示的信息可知，与 CB 相比，在橡胶配方中加入 CNTs 可以提高橡胶的耐湿滑性能，减少轮胎类制品在行驶过程中的滚动阻力，节约能耗。

图6 显示了 NR 及其复合材料的热重分析 (TGA) 曲线。可以看出，填料的加入提高了硫化橡胶的降解温度，橡胶样品在 500 ℃还残存少量未分解掉的成分，由于分散 粘合剂中的 HRH 可以在填料与橡胶基体之间形成共交联，加入 CNTs 的样品高温残余物略多一些[14]。与传统 CB 增强样品相比，加入 CNTs 后样品开始降解的温度提高较多，在同样温度下的降解程度低，CNTs 对橡胶基体起到了“热稳定效应”。与之不同的是，Puglia 等人发现在环氧树脂基体中加入 CNTs 会引起材料热降解温度的下降和降解速率的增加，并将其归因于 CNTs 导热系数很高，表面积大易于热量传播[15]。这种解释不尽合理，在 CNTs/PMMA 热降解实验中也发现 CNTs 对树脂基体起到了稳定作用，可以提高 PMMA 基体的热降解温度[16]。Troitskii 等人研究表明：C_{60} 可以与 PMMA 降解过程产生的自由基结合，形成比较稳定的大自由基[17]。因此碳纳米材料也可以与橡胶降解过程产生的自由基结合，形成相对稳定的自由基，从而延缓了材料发生降解的进程。由于环氧树脂的热降解按照阳离子机理进行，而 NR 和 PMMA 会发生自由基型反应，复合材料基体的热降解机理应是产生 CNTs 不同作用效果的原因。

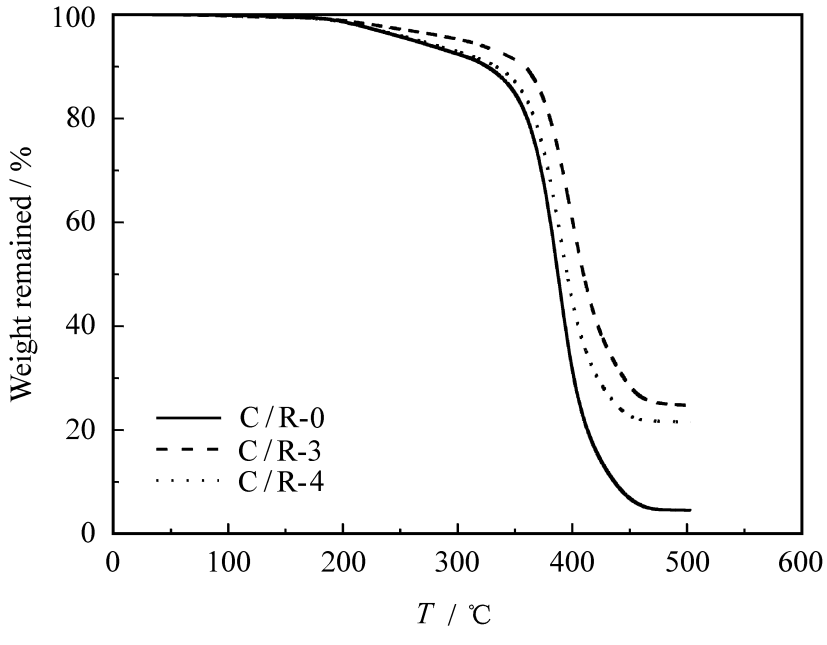


图6　NR 复合材料的 TGA 曲线

Fig. 6　TGA curves of NR composites

3　结　论

(1) 碳纳米管与天然橡胶复合后，橡胶 DSC 曲线中结晶熔融峰变小，硫化返原现象减轻，焦烧时间略有缩短。溶液法制备橡胶复合材料的结晶性高于机械复合样品，机械法制备橡胶复合材料的硫化曲线最高转矩较溶液复合样品略高，CNTs 用分散 粘合体系处理后，复合材料样品的硫化曲线最高转矩明显增大。

(2) 经分散 粘合体系处理后，CNTs 在橡胶中的分散程度及界面粘合状况有所改善，复合材料的整体力学性能提高。与炭黑增强样品相比，碳纳米管复合材料在回弹及动态压缩性能方面占有优势，动态模量和玻璃化转变温度高，热降解稳定性较好。

参考文献:

[1] Seal S, Kuiry S C, Georgieva P, et al. Manufacturing nanocomposite parts: Present status and future challenges [J]. MRS Bulletin, 2004, 29(1): 16-21.

[2] Bower C, Rosen R, Jin L, et al. Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(26): 3317-3319.

[3] Ikeda Y, Tanaka A, Kohjiya S. Reinforcement of NR by silica generated in situ: Comparison with carbon black stock [J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(8): 1497-1502.

[4] Zilg C, Reichert P, Dietsche F. Plastics and rubber nanocomposites based upon layered silicates [J]. Kunststoffe, 1998, 88(10): 1812-1820.

[5] Wang S J, Long C F, Wang X Y. Synthesis and properties of silicone rubber/organomontmorillonite hybrid nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(8): 1557-1561.

[6] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Na-

ture, 1991, 354(7): 56 - 58.

[7] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967 - 5971.

[8] Stephan C, Nguyen T P, Chapell M L, et al. Characterization of singlewalled carbon nanotubes PMMA composites [J]. Synthetic Metals, 2000, 108(2): 139 - 149.

[9] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(15): 1993 - 1998.

[10] Thostenson E T, Ren Z F, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899 - 1912.

[11] 陈卫祥, 陈文录, 徐铸德, 等. 碳纳米管的特性及其高性能的复合材料[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 1 - 5.
Chen Weixiang, Chen Wenlu, Xu Zhude, et al. Characteristics of carbon nanotubes and high-quality composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 1 - 5.

[12] 沈曾民, 杨子芹, 赵东林, 等. 碳纳米管/ ABS 树脂基复合材料的力学性能和雷达波吸收性能的研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 25 - 29.
Shen Zenmin, Yang Ziqin, Zhao Donglin, et al. Mechanical properties and the radar absorbing property of carbon nanotubes reinforced ABS composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2): 25 - 29.

[13] 隋　刚, 梁　吉, 朱跃峰, 等. 碳纳米管/ 天然橡胶复合材料的红外光谱和DSC 分析[J]. 高技术通讯, 2004, 14(8): 41 - 46.
Sui Gang, Liang Ji, Zhu Yuefeng, et al. The infrared spectrum and DSC analyses on natural rubber composites filled with carbon nanotubes [J]. High Technology Letters, 2004, 14(8): 41 - 46.

[14] Geethamma V G, Mathew K T, Lakshminarayanan, et al. Composite of short coir fibres and natural rubber: Effect of chemical modification, loading and orientation of fibre [J]. Polymer, 1998, 39(6 - 7): 1483 - 1491.

[15] Puglia D, Valentini L, Kenny J M. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and raman spectroscopy [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88(2): 452 - 458.

[16] Jin Z X, Pramoda K P, Xu G Q, et al. Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites [J]. Chemical Physics Letters, 2001, 337(1 - 3): 43 - 47.

[17] Troitskii B B, Troitskaya L S, Yakhnov A S, et al. Retardation of thermal degradation of PMMA and PVC by C_{60} [J]. Eur Polym J, 1997, 33(10 - 12): 1587 - 1590.