

氧化石墨烯/多壁碳纳米管影响天然橡胶性能的实验研究

高浩 时文欣 宋维浩 李利

Effect of graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes on the properties of natural rubber and experimental research

GAO Hao, SHI Wenxin, SONG Weihao, LI Li

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210615.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅烷化多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料的制备和介电性能

Preparation and dielectric properties of silanized multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1675–1683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.004>

功能三维石墨烯-多壁碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料的制备及性能

Preparation and properties of 3D graphene-multi walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2020, 37(2): 242–251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190509.001>

TEMPO氧化纤维素纳米纤丝对多壁碳纳米管分散性的影响

Dispersion effect of TEMPO oxidized cellulose nanofibrils on multi-walled carbon nanotubes

复合材料学报. 2019, 36(9): 2212–2219 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181203.002>

羟基化多壁碳纳米管掺杂抑制锂硫电池的穿梭效应

Inhibiting shuttle effect of lithium sulfur batteries by introducing hydroxylated multi-walled carbon nanotube

复合材料学报. 2019, 36(5): 1335–1341 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180827.002>

石墨烯纳米薄片-SiO₂/天然橡胶复合材料的导电导热性能

Electrical and thermal properties of nano graphene sheets-SiO₂/natural rubber composites

复合材料学报. 2019, 36(11): 2683–2691 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190320.001>

Si@环化聚丙烯腈/多壁碳纳米管负极复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of Si@cyclized-polyacrylonitrile/ multi-walled carbon nanotubes anode composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1450–1457 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191031.002>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210615.001

氧化石墨烯/多壁碳纳米管影响天然橡胶性能的实验研究



分享本文

高浩, 时文欣, 宋维浩, 李利*
(青岛科技大学 机电工程学院, 青岛 266100)

摘 要: 氧化石墨烯 (GO) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs) 因其良好的力学性能和导热性能, 被广泛应用于橡胶填料。为了提高硫化效率, 改善天然橡胶的物理性能, 本论文将不同配比的 GO 和 MWCNTs 与橡胶混炼制备了一种 GO/MWCNTs 橡胶复合材料。通过测试混炼胶以及硫化胶的各项物理性能得出结论, GO 填料与 MWCNTs 填料二者存在协同作用, 并且不同配比的 GO 与 MWCNTs 对胶料性能的影响也不同, 当 MWCNTs 填料定量加入 6wt% 时, 随着 GO 含量的增加: 硫化胶的最大转矩 M_H 与交联密度 ΔM 值呈增大趋势; 焦烧时间 t_{c10} 和正硫化时间 t_{c90} 先降低, 在 3wt% 后 t_{c90} 略有回升, 且当 GO 与 MWCNTs 含量分别为 3wt% 和 6wt% 时, 对硫化效率的提升最为明显; 当二者同时加入 6wt% 时, 混炼胶与硫化胶的导热率分别提高了 25.1% 和 23.3%; 硫化胶的 100% 定伸应力、300% 定伸应力出现升高趋势, 在 3wt% 之后略微下降。综合来看, 当 GO 与 MWCNTs 添加量分别为 3wt% 与 6wt% 时, 填料粒子对橡胶的补强效果最佳, 其良好的导热性能增强了硫化反应的均匀性, 实现了硫化过程的节能减耗。

关键词: 橡胶复合材料; 协同作用; 导热性; 硫化效率; 橡胶填料; 石墨烯; 多壁碳纳米管

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-2172-11

Effect of graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes on the properties of natural rubber and experimental research

GAO Hao, SHI Wenxin, SONG Weihao, LI Li*
(College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266100, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are widely used in rubber fillers due to their good mechanical properties and thermal conductivity. In order to increase the vulcanization efficiency and improve the physical properties of natural rubber, a GO/MWCNTs rubber composite was prepared by mixing graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes with rubber in different proportions. Through testing the physical properties of the rubber compound and the vulcanized rubber, it is concluded that there is a synergistic effect between MWCNTs filler and GO filler, and different ratios of GO and MWCNTs have different effects on the performance of the rubber compound. When MWCNTs filler is added quantitatively at 6wt%, with the increase of GO content: the maximum torque M_H of the vulcanized rubber and the crosslinking density ΔM value increased; the scorch time t_{c10} and the normal vulcanization time t_{c90} decreased first, and t_{c90} rose slightly after 3wt%. When the content of GO and MWCNTs are 3wt% and 6wt%, the improvement of vulcanization efficiency is most obvious; when the two are added at 6wt% at the same time, the thermal conductivity of the compound and the vulcanized rubber are increased by 25.1% and 23.3% respectively; the 100% of the vulcanized rubber is fixed. Tensile stress and 300% constant elongation stress have a rising trend, and slightly decrease after 3wt%. Taken together, when GO and

收稿日期: 2021-05-06; 修回日期: 2021-05-26; 录用日期: 2021-06-03; 网络首发时间: 2021-06-15 13:39:04
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210615.001>
基金项目: 国家自然科学基金 (51345006)
通信作者: 李利, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料加工机械 E-mail: lindabob@126.com
引用格式: 高浩, 时文欣, 宋维浩, 等. 氧化石墨烯/多壁碳纳米管影响天然橡胶性能的实验研究 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2172-2182.
GAO Hao, SHI Wenxin, SONG Weihao, et al. Effect of graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes on the properties of natural rubber and experimental research[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2172-2182(in Chinese).

MWCNTs are added at 3wt% and 6wt%, respectively, the filler particles have the best reinforcement effect on the rubber. Its good thermal conductivity enhances the uniformity of the vulcanization reaction and realizes energy saving and consumption reduction in the vulcanization process.

Keywords: rubber composite; synergy; thermal conductivity; vulcanization efficiency; rubber filler; graphene oxide; multi-walled carbon nanotubes

橡胶制品在日常生活中应用十分广泛,例如轮胎、传送带、密封垫圈等^[1]。硫化是将橡胶材料制成橡胶制品的关键工序,对产品的质量和寿命有着重要影响^[2]。尤其对于橡胶厚制品(厚度 ≥ 1.2 mm)来说,由于其本身的厚度较大,在硫化过程中易产生硫化不均的现象^[3-4]。针对这种问题,在橡胶配方中加入导热填料,如氧化石墨烯(GO)和多壁碳纳米管(MWCNTs)等,既可提高橡胶材料的导热性,从而提高硫化效率,同时也增强了橡胶的综合物理性能^[5]。但是仅将单一的导热填料添加到橡胶当中,往往要较大添加量才可达到使用要求,其填料自身的性能不能完全体现,并且由于其较大的添加量,导致其在橡胶中难以分散,增加了橡胶混炼的难度,降低了橡胶的多项物理性能。

MWCNTs 结构稳定、各方面性能突出,使其在纳米材料应用领域备受关注^[6-7]。但由于 MWCNTs 易团聚、表面能低、各向异性等原因使其难以发挥自身优良的力学性能,因此常将 MWCNTs 与一些聚合物共混制备复合材料,如在橡胶、树脂、纤维等中加入 MWCNTs 可以同时发挥二者优势,使纳米复合材料的力学性能、耐磨性、导热、导电性能都得到较大提高^[8]。Kueseng 等^[9]在天然橡胶中加入少量的 MWCNTs 制备 MWCNTs/天然橡胶复合材料,发现橡胶的弹性模量和拉伸强度都得到了很大的提升。加入质量分数为 1wt% MWCNTs 时,胶料的拉伸强度从原来的 0.28 MPa 提升至 0.56 MPa,断裂伸长率变化不大。在加入 10wt% MWCNTs 时,胶料的拉伸强度达到了 2.55 MPa,但断裂伸长率下降明显,从原来的 7.34% 降低至 2.94%。Falco 等^[10]通过将 MWCNTs 与丁苯橡胶共混,发现 MWCNTs 的加入,会使得丁苯橡胶硫化速率降低。Das 等^[11]在制备 MWCNTs/丁苯-丁二烯复合材料时发现,当 MWCNTs 质量分数为 4wt% 时,复合材料的导热率由未加 MWCNTs 时的 0.08 W/(m·K) 提升至 0.13 W/(m·K)。

GO 表面含有丰富的含氧官能团,使得 GO 片层带负电荷,一些带有正电荷的阳离子会被吸引到相邻的片层之间,削弱片层之间的范德华力,

片层间距随之变大,这有利于一些聚合物或者纳米填料粒子与 GO 相结合^[12]。近年来,随着人们对复合材料的需求越来越高,GO 作为一种填料无论在聚合物基复合材料还是无机物基复合材料领域都颇受重视。谢苗等^[13]通过湿法混炼将 GO 与丁基胶乳(Isobutylene isoprene rubber, IIR)共混制备 GO/IIR 复合材料,发现当 GO 质量分数为 3wt% 时得到的复合材料物理力学性能最佳。Allahbakhsh 等^[14]通过将 GO 与三元乙丙橡胶共混,研究复合材料混炼胶的硫化性能。发现随着 GO 含量的适量增加,硫化活化能增加,加入更多的 GO 时,复合材料的导热率明显提高,导致硫化活化能降低。

导热橡胶按照导热原理分为本征型导热橡胶和填充型导热橡胶^[15]。填充型导热橡胶的导热性能主要来源于橡胶基团与导热填料之间形成的共同界面,分散在橡胶基体中填料粒子的形态主要有纤维状、片状、粒状,填料粒子形态结构不同,对其在橡胶基体中的分布状况也不同,形成的复合材料不管是在硫化性能、导热性能以及力学性能上都有所不同^[16]。本实验将具有一维线性结构的 MWCNTs 与二维平面结构的 GO 共同当作导热填料,添加到胎面胶配方中,通过二者的协同作用来搭建微观“导热桥梁”的填料网络,如图 1 所示,使胶料表现出优于其中任意一种单一填料的良好性能^[17]。并探究二者的配比对天然橡胶的硫化特性、导热性能与力学性能方面的影响^[18]。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

天然橡胶(Natural rubber, NR), 型号为 RSS3, 泰国进口; 炭黑, 型号为 N330, 卡博特(中国)有限公司; 白炭黑, 型号为 1165MP, 索尔维精细化工添加剂(青岛)有限公司; 氧化锌(ZnO)、防老剂 4020、防老剂 RD、硅烷偶联剂 Si69、增塑剂 A、硬脂酸、微晶蜡、防焦剂 CTP、环保芳烃油、促进剂 NS、硫磺均为市售工业级; 多壁碳纳米管(MWCNTs), 型号为 JCMWC1, 其物理参数为管径 4~6 nm、长度 10~20 μm 、比表面积 380~550,

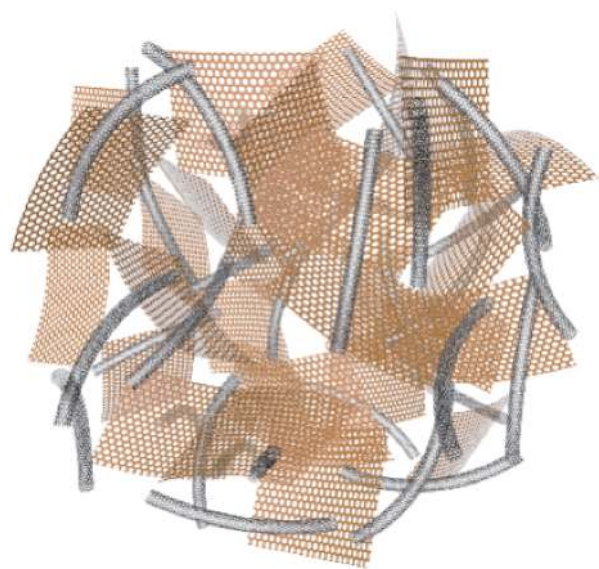


图1 氧化石墨烯/多壁碳纳米管 (GO/MWCNTs) 填料网络示意图

Fig.1 Schematic diagram of graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes (GO/MWCNTs) packing network

成都佳材科技有限公司；氧化石墨烯 (GO)，其物

理参数为厚度 $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$ 、片径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、单层，深圳粤创科技有限公司。

1.2 实验配方

基础配方：NR，100；炭黑，38.5；白炭黑，15；氧化锌，3.5；防老剂 4020，2；防老剂 RD，1.5；Si69，2；增塑剂 A，2；硬脂酸，2；微晶蜡，1；防焦剂 CTP，0.3；促进剂 NS，1.25；硫磺，1。

在上述配方基础上，本次实验使用了 6wt% 的 MWCNTs，同时配合了不同用量的 GO，配方编号及 GO 的用量见表 1。

1.3 混炼胶和硫化胶的制备

(1) NR 塑炼

用宝轮精密检测仪器有限公司生产的 BL-6157 型双辊开炼机将取出的生胶进行塑炼，工艺步骤为：烘胶→破胶→薄通→放厚→下片；工艺参数设定为：冷却水温度为 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，2 mm 辊距破胶 3 次，0.2 mm 辊距薄通 15 次，3 mm 辊距下片 3 次。

表 1 GO/MWCNTs 的不同配比

Table 1 Different ratios of GO/MWCNTs

Number	0#	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
MWCNTs/wt%	0	6	6	6	6	6	6	6
GO/wt%	0	0	1	2	3	4	5	6

(2) 密炼

将塑炼好的 NR 制成细长条加入上海科创橡塑机械设备有限公司生产的 XSM-500 型橡胶密炼机进行密炼。工艺参数设定为：填充系数为 0.65，初始温度为室温 25°C ，上顶栓压力为 0.6 MPa，冷却水温度为 40°C ，转子转速为 80 r/min。混炼工艺步骤：密炼室内加入 NR，计时 45 s 后加炭黑小料(硫磺、促进剂 NS、防焦剂 CTP 除外)，计时 20 s 后提上顶栓后再落下，再计时 20 s 后加环保油、白炭黑，密炼室温度达 140°C 时提上顶栓翻胶后再落下，再计时 60 s 后提上顶栓开模，停机排胶、测试并记录胶温。

(3) 混炼胶开炼

开炼工艺步骤：压片、薄通后加硫磺、促进剂，左右割胶、打三角包轮换进行 3~5 次，下片，贴标签，覆膜静置 12 h。

(4) 硫化胶试样制备

将晾放后的混炼胶试样按照每份 29 g 的标准进行裁样，将模具预热，按照开炼机上添加硫化体系时的压延方向将每份试样平坦地置于模腔中

央，合上上下模具并放入平板硫化机中进行硫化。硫化时间为 $t_{c90}\times 1.3$ ，硫化温度 150°C ，上模气压 10 MPa。待平板硫化机达到设定时间自动开模后取出胶片贴上标签，晾放 12 h。

1.4 表征

1.4.1 混炼胶硫化特性测试

使用台湾高铁检测仪器有限公司生产的 M-2000-AN 型无转子硫化仪来测试胶料的焦烧时间 t_{c10} 、正硫化时间 t_{c90} 以及最大扭矩 M_H 、最大扭矩 M_L 等硫化特性参数。将无转子硫化仪上下模预热至设定温度后进行测试，执行标准为 GB/T 16584—1996^[19] 测试参数为：温度为 150°C ，上模气压设定为 0.6 MPa，测试时间为 60 min，开模条件为达到测试时间或硫化曲线持平 6 min。待测试完成后对所得数据进行记录保存。

1.4.2 硫化前、硫化后导热性能测试

实验所用仪器为德国耐驰公司生产的 LFA447 型激光闪射导热仪。实验分别对加入不同质量分数 GO 的混炼胶和硫化胶的导热率进行测试，测试温度从 30°C 递增至 120°C ，中间每隔 30°C 作为

一个温度测试点对混炼胶的导热率进行测试, 每个相同温度测三次, 去掉极端值后取平均值作为该试样的导热率。

该仪器导热率的获得是通过测试材料的热扩散系数间接获得的, 二者之间存在如下换算关系^[20]:

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho \tag{1}$$

其中: λ 为胶料的导热率; C_p 为材料的比热; ρ 为胶料的密度; α 为热扩散系数。

(1) 热扩散系数的测量

仪器工作时会将氙灯作为加热源, 由其瞬间发射出一束短脉冲打在胶料下表面, 脉冲提供的热量会向试样的上表面传递, 红外探测器此时会记录试样上表面的温度变化。实验开始时, 需要对红外探测器的信号进行放大和矫正, 得到温升曲线。曲线反应了测试过程中实验的温度变化, 上表面温度表示试样几何尺度、热扩散系数与热损失之间的函数关系, 在软件中选择合适的数学模型, 计算得到试样的热扩散系数。

在软件中选择 Cowan 数学模型, 通过确定无量纲数 C 、 R 来计算试样的热扩散系数。 R 值由程序根据导热仪所测试得到的数据计算而来, 无热损时, $R=2$, $C=0.1388$ 。

$$C = \frac{\alpha_{t_{50}}}{d^2}; \quad R = \frac{\theta_{5t_{50}}}{\theta_{t_{50}}} \tag{2}$$

其中: $\theta_{t_{50}}$ 为时间为 t_{50} 时的温升; $\theta_{5t_{50}}$ 代表时间为 5 倍的 $\theta_{t_{50}}$ 时的温升; t_{50} 为温度升到峰值 50% 所需时间; $\alpha_{t_{50}}$ 为时间为 t_{50} 时的热扩散系数; d 为试样厚度。

(2) 比热容的测量

试样的比热容是通过与标准试样(参比)的参数进行比较得到的, 测试时要注意以下几点:

- (i) 试样与参比的形状大小相同;
- (ii) 试样表面需平整光滑;
- (iii) 测试前需对试样进行石墨喷涂;
- (iv) 试样与参比的热物性相似。

信号通过热损耗修正后得到的试样比热简化计算公式为

$$\frac{C_{pd}m_d}{C_{ps}m_s} = \frac{H_s}{H_d} \tag{3}$$

其中: C_{pd} 为橡胶复合材料的比热; m_d 为橡胶复合材料的质量; H_d 为橡胶复合材料的信号值; C_{ps} 为标准试样的比热; m_s 为标准试样的质量; H_s 为标准试样的信号值。公式 (3) 将已知比热参数的参

比温升曲线的信号值与样品作反比, 从而由已知参数的标样得到未知试样的比热。

(3) 导热率测量

在得出试样的比热值后, 可通过公式 (3) 计算材料的导热率。

1.4.3 混炼胶门尼黏度测试

本实验使用台湾优肯科技股份有限公司生产的 UM-2050 型门尼黏度计测试, 执行标准为 GB/T 1232.1—2016^[21]。用符号 ML100℃1+4 表示, 其中: M—门尼; L—大转子; 1—预热时间 1 min; 4—转动测试时间 4 min; 100℃—试验测试温度。

1.4.4 硫化胶力学性能测试

本实验使用台湾优肯科技股份有限公司生产的 TS 2005b 型拉力试验机对所制备的硫化胶试样进行测试, 测试项目包括定伸应力、断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度等。使用裁刀将所制备的硫化胶片裁出分别用于拉伸性能和撕裂性能测试的标准样条, 各 5 片。试样两端对称夹紧于试验机夹具的上下两部分, 试样长度方向轴线需与拉伸受力方向一致, 并使试样处于自然无弯曲状态。按照 GB/T 528—2009^[22] 标准进行测试, 在软件中输入每次测试对应的试样厚度, 拉伸速率为 500 mm/min, 记录每次的测试值。本实验使用上海六菱仪器厂生产的 LX-A 型邵尔硬度计测试硫化胶的硬度, 执行标准为 GB/T 531.1—2008^[23], 测试要求: (1) 试样厚度 ≥ 6 mm, 宽度 ≥ 15 mm, 长度 ≥ 35 mm; (2) 试样表面应光滑、平整、无机械损伤及气泡存在, 测试前用酒精擦拭表面。

2 结果与讨论

图 2(a)-2(d) 分别为当 MWCNTs 添加量为 6wt% 时, GO 含量对 GO/MWCNTs 橡胶复合材料最大扭矩 M_H 、交联密度 ΔM 、焦烧时间 t_{c10} 以及正硫化时间 t_{c90} 的影响。如图所示, 当在基础配方中加入 6wt%MWCNTs 时, 第二填料 GO 的加入使得胶料的硫化时间再次缩短, t_{c10} 随着 GO 的增加基本呈现减小趋势, 当 GO 的份数在 3wt% 时, t_{c90} 取得最小值; 最大扭矩 M_H 反映了胶料的剪切模量, 与胶料的密度成正比^[24]。如图 2(a)、2(b) 所示, 随着 GO 含量的增加, 胶料的最大扭矩 M_H 和交联密度 ΔM 逐渐增大, 这一方面是因为 GO 的插层作用以及较大的接触面积促进了交联反应; 另一方面 GO 与 MWCNTs 之间形成的导热通路使得聚集的热量迅速扩散, 形成的交联网络

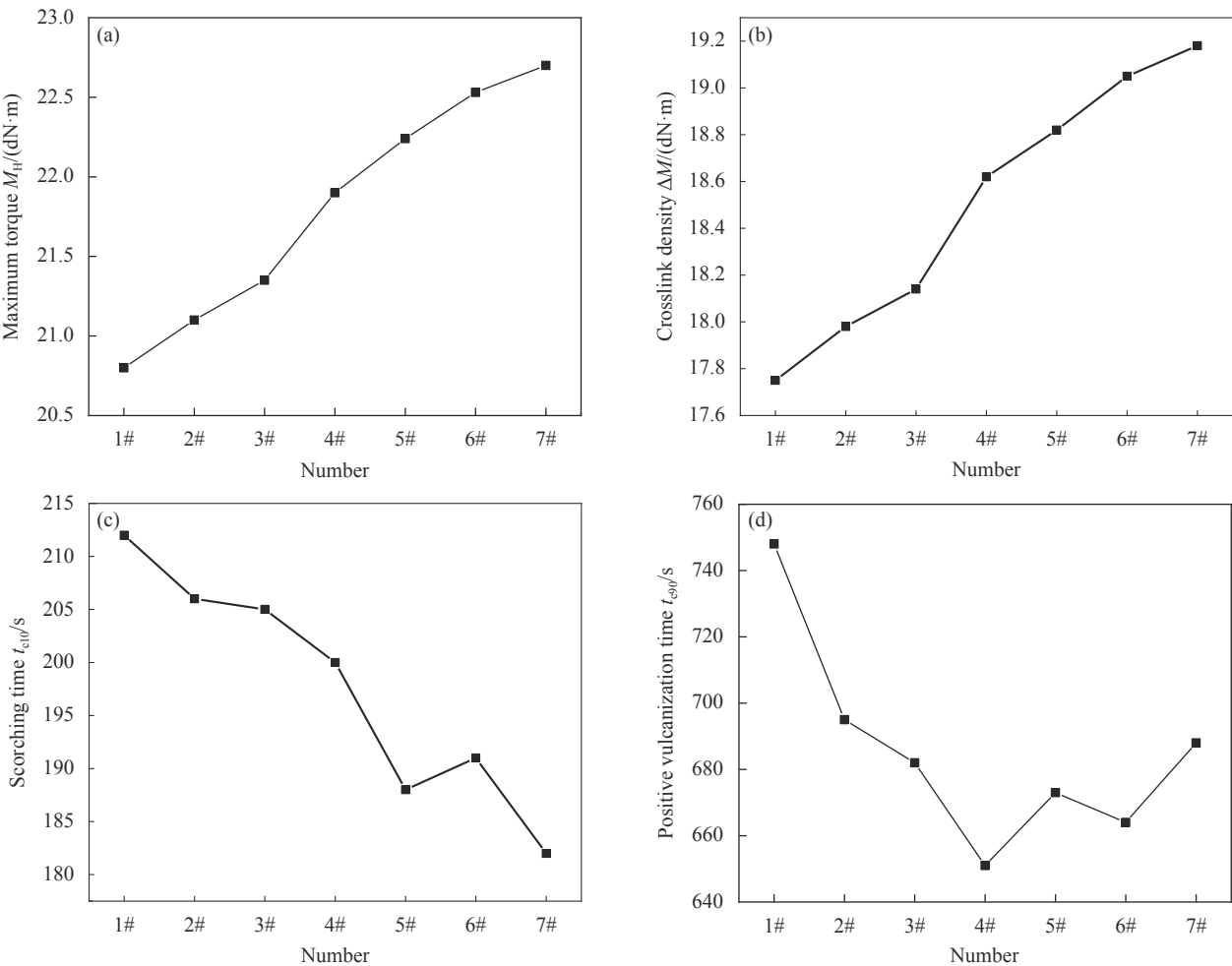


图2 GO含量对GO/MWCNTs橡胶复合材料最大扭矩 M_H (a)、交联密度 ΔM (b)、焦烧时间 t_{c10} (c)以及正硫化时间 t_{c90} (d)的影响

Fig. 2 Influence of GO content of GO/MWCNTs rubber composite on the maximum torque M_H (a), crosslink density ΔM (b), scorching time t_{c10} (c) and positive vulcanization time t_{c90} (d)

更加均匀^[25-26]；另外，越多的GO粒子存在于橡胶基体中，使得GO自身携带的自由基也会与橡胶分子链发生交联反应，使得橡胶的交联密度整体上得到提升^[27]。

如图2(c)、2(d)所示，当GO与6wt%MWCNTs同时加入橡胶基体中，胶料的硫化效率在GO粒子含量较低时有一定的提高，这是因为GO未加入前，大部分MWCNTs在橡胶集体中处于分散状态，高度分散的MWCNTs粒子虽穿插于橡胶基体中，但是填料粒子间的接触并不完全；加入GO后，其特殊的平面结构会形成类似于MWCNTs的依附载体的形式。GO片径约为10 μm，而MWCNTs的管径只有5 nm，这会使得MWCNTs粒子的两端可以桥接在GO表面，二者的协同作用下形成导热通路，使得硫化过程中热量的传递效率提高，降低了硫化时间^[28]。另外，GO表面

附有的丰富含氧基团使得GO整体呈弱酸性，这会吸收部分配方中的促进剂，抑制了硫化反应的发生^[29]。因此，GO含量在达到3wt%后， t_{c90} 变化不再明显。由此可见，聚合物基体中存在良好的导热通路是提高橡胶硫化效率的重要影响因素，该作用规律对橡胶硫化过程的节能减耗具有指导意义。

2.1 GO/MWCNTs的配比 对混炼胶及硫化胶导热性能的影响

图3(a)~3(d)分别为30℃、60℃、90℃、120℃时GO/MWCNTs配比对GO/MWCNTs橡胶复合材料导热率的影响。如图所示，当在基础配方中定量加入6wt%MWCNTs和不同含量的GO，无论是混炼胶还是硫化胶的导热率都有了明显的提升，当加入6wt%MWCNTs与6wt%GO时，相较原基础配方，在120℃时(图3(d))两种导热填料的加入

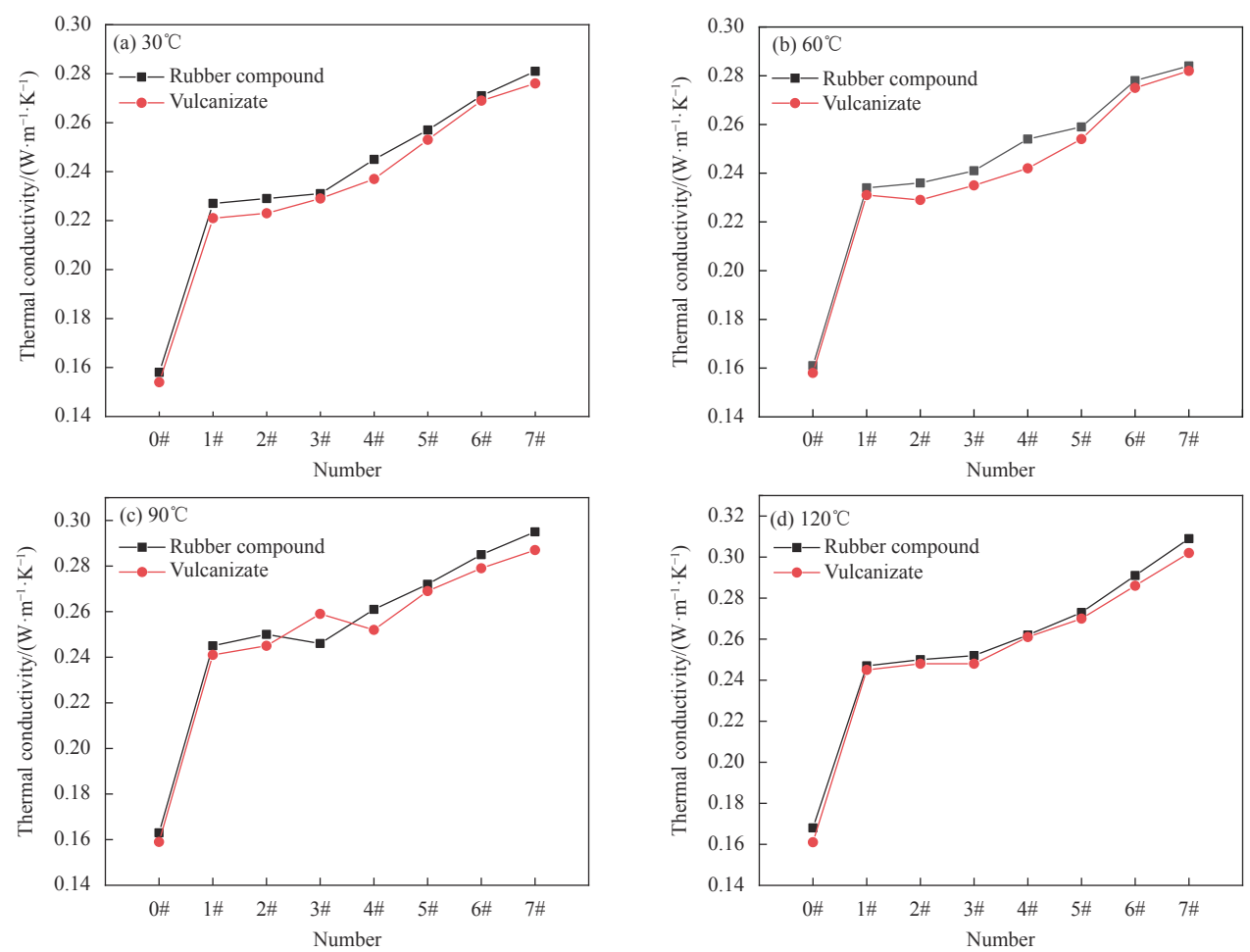


图3 不同温度下 GO/MWCNTs 配比对 GO/MWCNTs 橡胶复合材料导热率的影响

Fig. 3 Influence of GO/MWCNTs ratio on the thermal conductivity of GO/MWCNTs rubber composite at different temperature

使得混炼胶的导热率从原来的 0.168 W/(m·K) 提高到 0.309 W/(m·K)，硫化胶的导热率从原来的 0.161 W/(m·K) 提高到 0.302 W/(m·K)，增幅分别达 83.9% 和 87.6%；相较只加入 6wt%MWCNTs 而未加入 GO 时单一导热填料作用下胶料的导热性能而言，第二导热填料 GO 的加入使得前者导热率得到了进一步的提升，当 GO 含量为 6wt%，在 120℃ 时混炼胶及硫化胶的导热率增幅分别为 25.1% 和 23.3%，说明在 GO 与 MWCNTs 多元导热填料的协同作用下，胶料的导热性能进一步得到了提高。

随着 GO 含量的增加，混炼胶及硫化胶的导热率增量越来越明显。究其原因，当橡胶基体中仅含有 MWCNTs 单一导热填料时，MWCNTs 粒子细长的一维结构穿插于橡胶分子链之间，相邻填料粒子难以形成大面积接触对，MWCNTs 自身优越的导热性能宏观上没有得到完全体现。由于

GO 的物理化学性能与 MWCNTs 具有相似性，因此当加入导热性能极好的 GO 粒子后，橡胶体系的宏观导热性能定会得到一定提升。另外，二维片层结构的 GO 粒子会将 MWCNTs 两端顺次相连，二者在微观状态下出现协同“架桥”作用^[30]。

图 4 展示了 GO/MWCNTs 的协同作用。如图所示，在橡胶基体中形成了良好的导热通道，热量传递过程中积聚的热量迅速传导开来，提高了体系的导热性能。并且，GO 自身的片层结构使其在加入橡胶基体后容易堆叠，分散不均，而一维结构 MWCNTs 粒子的存在能够在一定程度上抑制 GO 堆叠团聚，提高 GO 在橡胶基体中的分散性，使得热量传递更加均匀^[31]。

当添加 3wt%GO 和 6wt%MWCNTs 时，胶料硫化时间最短，对于节能意义最大，故分析此情况下混炼胶及硫化胶导热率随温度的变化情况，如图 5 所示。当 GO 添加量一定时，随着温度的增

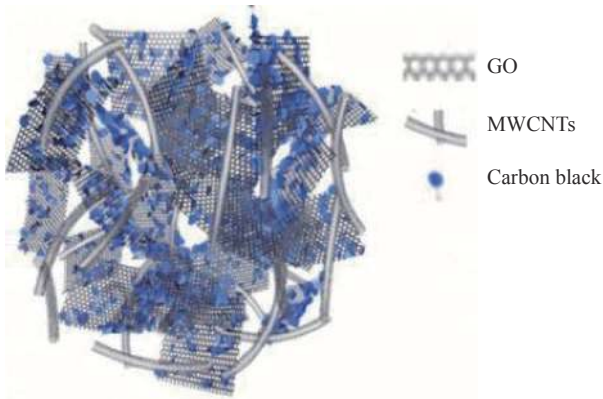


图 4 GO/MWCNTs 的协同作用示意图

Fig. 4 Diagram of synergy for GO/MWCNTs

加，混炼胶及硫化胶的导热率呈增高趋势，且混炼胶的导热率要高于硫化胶导热率。这是因为温度越高，橡胶内部晶格振动越剧烈，振幅较大，相邻质点间的热量传递效率更高，橡胶导热率表现出升高趋势^[32]。随着温度升高至 90~120℃，混炼胶及硫化胶的导热率差距越来越小，这是因为在测试温升过程中，混炼胶内部逐渐发生局部硫化，分子间化学键作用力使晶格运动受到束缚，难以从初始位置脱离来影响周围质点，抑制了橡胶体系中热量的传导，使混炼胶的热力学性质逐渐趋向于硫化胶。

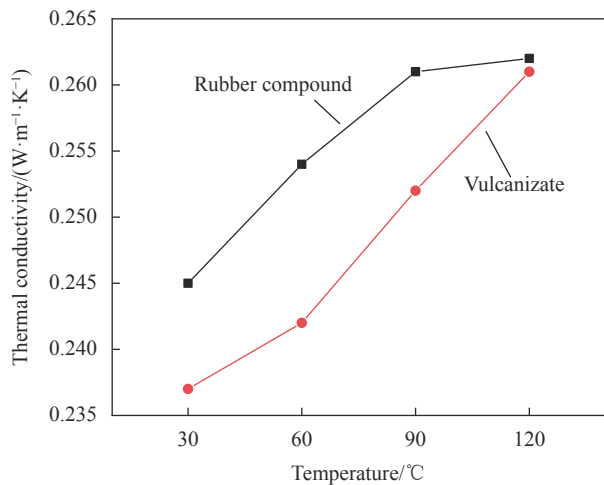


图 5 温度对 GO/MWCNTs 橡胶复合材料导热率的影响

Fig. 5 Influence of temperature on the thermal conductivity of GO/MWCNTs rubber composite

2.2 GO/MWCNTs 的对比对混炼胶门尼黏度的影响

表 2 为混炼胶的门尼黏度数据，由表可知，两种填料的同时加入使得胶料门尼黏度出现了再次降低趋势，这是因为胶料在门尼黏度仪的测试

过程中，其内部一维结构的 MWCNTs 与二维平面 GO 粒子会根据受力方向发生取向，橡胶体系中的分子链段运动方向一致，增加了混炼胶中分子链的流动性^[33]。因此，GO/MWCNTs/NR 复合材料的门尼黏度出现了持续降低的趋势，有利于提升复合材料的加工性能。

表 2 GO/MWCNTs 橡胶复合材料混炼胶的门尼黏度
Table 2 Mooney viscosity for compounding of GO/MWCNTs rubber composites

MWCNTs/wt%	GO/wt%	Mooney viscosity/ ML100℃ 1+4
6	0	46.52
	1	45.23
	2	43.47
	3	42.49
	4	41.55
	5	40.98
	6	38.38

Notes: M—Mooney; L—Large rotor; 1—Preheating for 1 min; 4—Trial for 4 min.

2.3 GO/MWCNTs 的对比对硫化胶力学性能的影响

图 6(a)~6(f) 分别为 GO/MWCNTs 配比对 GO/MWCNTs 橡胶复合材料 100% 定伸应力、300% 定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和硬度的影响。如图所示，当 MWCNTs 与 GO 两种填料共同使用时，得到的 MWCNTs/GO/NR 复合材料的力学性能相较仅加入 MWCNTs 单一填料的胶料而言，随着 GO 添加量的不断增加，胶料的拉伸强度、撕裂强度与拉断伸长率均出现降低的趋势。胶料的 100% 定伸应力和 300% 定伸应力均出现先升高后降低的趋势，当 GO 含量为 3wt% 时，胶料的 100% 定伸应力和 300% 定伸应力均达到最佳。另外，GO 作为第二补强填料的加入使胶料的硬度值也得到了提升。

如图 6(a) 和 6(b) 所示，当 GO 添加量较少时，在橡胶基体中分散均匀，GO 具有较大比表面积和良好的力学性能，使得 GO 粒子与橡胶分子之间存在较强的范德华力，起到了物理交联的作用^[34]。另外，GO 的加入使得橡胶导热率有所提升，促进了硫化的均匀反应，减少了橡胶基体中因硫化不均出现的“缺陷”；GO 表面附有的一些极性含氧基团，比如羧基、羟基和环氧基等，可以与橡胶分子之间发生化学反应形成 π - π 键或者氢键，起到了化学交联的作用，使得体系的表观交联密度得到了提升，进而增强了胶料的定伸

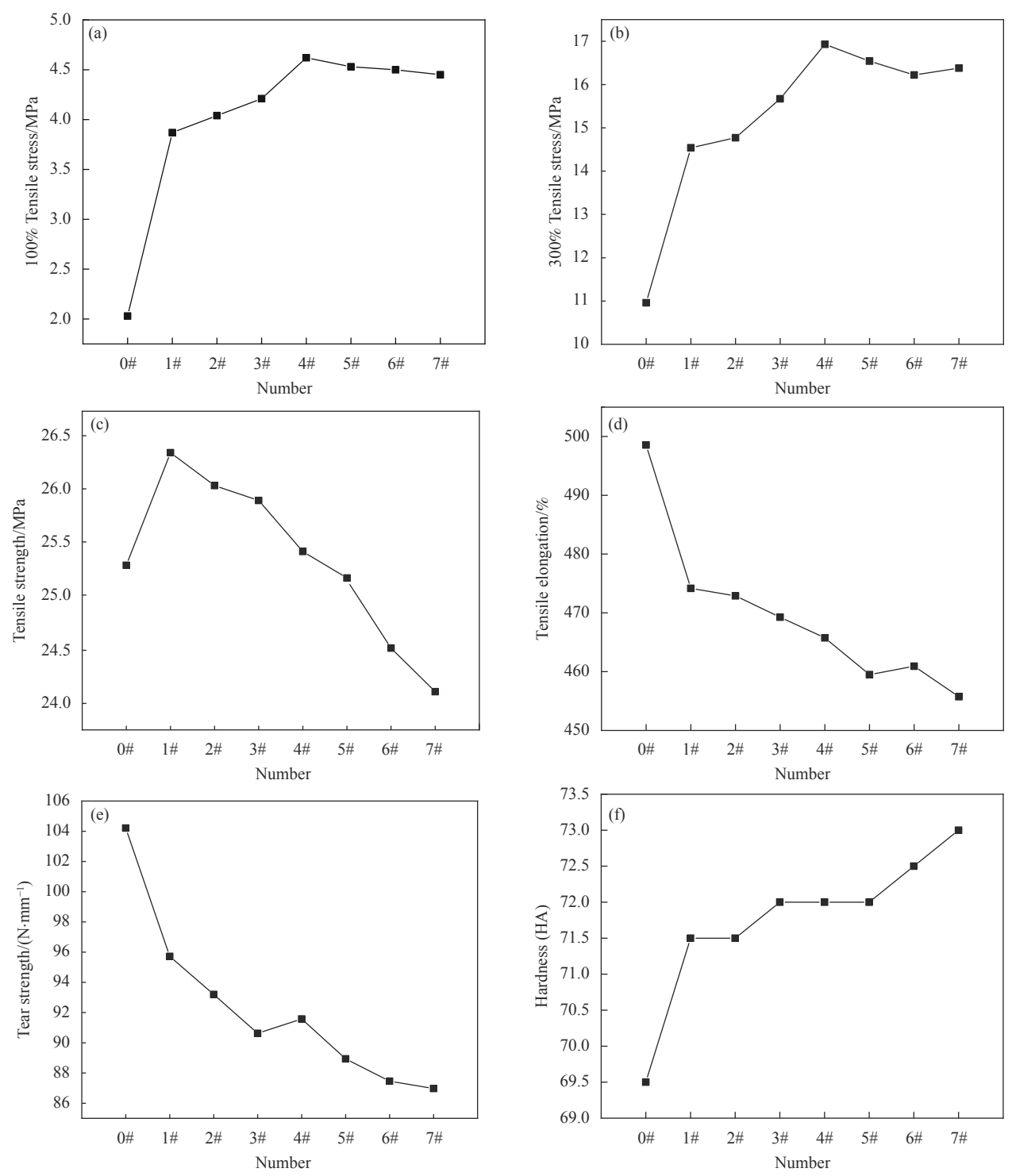


图 6 GO/MWCNTs 配比对 GO/MWCNTs 橡胶复合材料 100% 定伸应力 (a)、300% 定伸应力 (b)、拉伸强度 (c)、拉伸伸长率 (d)、撕裂强度 (e) 和硬度 (f) 的影响

Fig. 6 Influence of GO/MWCNTs ratio on 100% constant elongation stress (a), 300% tensile stress (b), tensile strength (c), tensile elongation (d), tearing strength (e) and hardness (f) of GO/MWCNTs rubber composite

应力。当 GO 含量持续增加超过 3wt% 时，越来越多片层结构的 GO 发生堆叠现象，在橡胶基体中难以分散，分布不均，导致了内部应力集中现象

的发生，降低了胶料的拉伸强度。MWCNTs 与 GO 两种填料粒子很大程度上提升了体系的刚度与硬度，但同时会使得体系的脆性增强，导致拉

伸强度、拉断伸长率与撕裂强度随之降低,其变化规律如图 6(c)至 6(f)所示。

从实际应用角度来讲,以胎面胶配方为基础通过添加 GO/MWCNTs 粒子来对 NR 改性,得到的复合材料的拉伸强度和撕裂强度并没有太大的现实意义,并且胎面胶正常工况下很难发生 500% 及以上的形变量。因此,对于工业生产,胶料的 100% 定伸应力和 300% 定伸应力的提高更具指导意义。综合来说,当 GO 与 MWCNTs 填料添加量分别为 3wt% 与 6wt% 时,胶料的综合性能表现最好。

3 结论

由实验结果可知,多壁碳纳米管(MWCNTs)填料与氧化石墨烯(GO)填料二者存在协同作用,并且不同配比的 MWCNTs 与 GO 对胶料性能的影响也不同,当 MWCNTs 填料定量加入 6wt% 时,随着 GO 含量的增加:

(1) 硫化胶的最大转矩 M_H 与交联密度 ΔM 值呈增大趋势,表明 GO 与 MWCNTs 之间的协同作用再次提高了胶料的交联密度;混炼胶的门尼黏度持续降低,有助于改善橡胶的加工性能;

(2) 焦烧时间 t_{c10} 和正硫化时间 t_{c90} 先降低,在 3wt% 后 t_{c90} 略有回升,说明二者的协同作用能提高胶料的硫化效率,且当 GO 与 MWCNTs 填料添加量分别为 3wt% 与 6wt% 时,对硫化效率的提升最为明显;

(3) 混炼胶及硫化胶的导热率均有进一步的提高,当二者同时加入 6wt% 时,混炼胶与硫化胶的导热率分别提高了 25.1% 和 23.3%。表明 GO 的加入使原单一导热填料配方体系出现了“架桥”现象,热量在粒子间更易传递;

(4) 硫化胶的 100% 定伸应力、300% 定伸应力出现升高趋势,在 GO 含量为 3wt% 之后略微下降;拉伸强度、撕裂强度与拉断伸长率有所降低。

综合来看,当 MWCNTs 与 GO 添加量分别为 6wt% 与 3wt% 时,填料粒子对橡胶的补强效果最佳,其良好的导热性能增强了硫化反应的均匀性,实现了硫化过程的节能减耗。

参考文献:

- [1] SHAHEDUR Rahman Mir. 高性能抗氧化剂的抗衰老机理及应用性能评价研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
SHAHEDUR Rahman Mir. Study on anti-aging mechanism and application performance evaluation of high-performance antioxidants[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020(in Chinese).
- [2] 郭飞, 张兆想, 宋炜, 等. 橡胶硫化过程数值模拟研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71(8): 3393-3402.
GUO Fei, ZHANG Zhaoxiang, SONG Wei, et al. Research progress in numerical simulation of rubber vulcanization process[J]. CIESC Journal, 2020, 71(8): 3393-3402(in Chinese).
- [3] 樊建军. 巨型工程轮胎抗硫化返原研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
FAN Jianjun. Research on the anti-reversion of giant engineering tires[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019(in Chinese).
- [4] 栗本龙. 巨型子午线轮胎硫化仿真研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
SU Benlong. Research on the vulcanization simulation of giant radial tires[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010(in Chinese).
- [5] WAQAS Ahmed Raza. 石墨烯和多壁碳纳米管加固高温硫化硅橡胶的研究[D]. 山东: 山东大学, 2018.
WAQAS Ahmed Raza. Research on reinforcement of high temperature vulcanized silicone rubber by graphene and multi-walled carbon nanotubes[D]. Shandong: Shandong University, 2018(in Chinese).
- [6] IMTIAZ S, SIDDIQ M, KAUSAR A, et al. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(4): 445-461.
- [7] LI X, TAO Y, LI F, et al. Efficient preparation and characterization of functional graphene with versatile applicability[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2016, 23(3): 1-29.
- [8] FU S, SUN Z, HUANG P, et al. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review[J]. Nano Materials Science, 2019, 1(1): 2-30.
- [9] KUESENG K, JACOB K I. Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes[J]. European Polymer Journal, 2005, 42(1): 220-227.
- [10] FALCO A D, GOYANES S, RUBIOLO G H, et al. Carbon nanotubes as reinforcement of styrene-butadiene rubber[J]. Applied Surface Science, 2007, 254(1): 262-265.
- [11] DAS A, STÖCKELHUBER K W, JURK R, et al. Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution styrene-butadiene and butadiene rubber blends[J]. Polymer, 2008, 49(24): 5276-5283.
- [12] SADASIVUNI K K, PONNAMMA D, THOMAS S, et al. Evolu-

- tion from graphite to graphene elastomer composites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(4): 749-780.
- [13] 谢苗. 氧化石墨烯/碳纳米管/丁基胶乳复合材料的湿法制备机理及实验研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- XIE Miao. The wet preparation mechanism and experimental study of graphene oxide/carbon nanotube/butyl latex composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020(in Chinese).
- [14] ALLAHBAKSH A, MAZINANI S, KALAEI M R, et al. Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 563: 22-32.
- [15] YANG B, ZHANG S H, ZOU Y F, et al. Improving the thermal conductivity and mechanical properties of two component room temperature vulcanized silicone rubber by filling with hydrophobically modified SiO₂-graphene nanohybrids[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37(2): 189-196.
- [16] RAM R, RAHAMAN M, KHAJASTGIR D. Electrical properties of polyvinylidene fluoride (PVDF)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) semi-transparent composites: Modeling of DC conductivity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 69: 30-39.
- [17] WANG X Y, YAO X, MÜLLEN K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era [J]. *Science China(Chemistry)*, 2019, 62(9): 1099-1144.
- [18] 许宗超. 高强度、抗疲劳石墨烯/橡胶纳米复合材料的设计与制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- XU Zongchao. Design and preparation of high-strength, fatigue-resistant graphene/rubber nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020(in Chinese).
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性: GB/T 16584—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of vulcanization characteristics of rubber without rotor vulcanizer: GB/T 16584—1996[S]. Beijing: China Standards Press, 1996(in Chinese).
- [20] 何燕, 马连湘. 用激光导热仪测定炭黑填充橡胶的导热系数[J]. *合成橡胶工业*, 2008(4): 255-258.
- HE Yan, MA Lianxiang. Measuring the thermal conductivity of carbon black filled rubber with a laser thermal conductivity meter[J]. *Synthetic Rubber Industry*, 2008(4): 255-258(in Chinese).
- [21] 中国国家标准化管理委员会. 未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分—门尼黏度的测定: GB/T 1232.1—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of unsulfurized rubber with disc shear viscometer Part 1—Determination of Mooney viscosity: GB/T 1232.1—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2016(in Chinese).
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of tensile stress strain properties of vulcanized rubber or thermoplastic rubber: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分—邵氏硬度计法(邵氏硬度): GB/T 531.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for pressing hardness of vulcanized rubber or thermoplastic rubber Part 1—Shore hardness tester (Shore hardness): GB/T 531.1—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [24] BHATTACHARYA M, BHOWMICK A K. Synergy in carbon black-filled natural rubber nanocomposites: Part I—Mechanical, dynamic mechanical properties, and morphology[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(22): 6126-6138.
- [25] 李京超. 三维导热网络的构筑及其橡胶复合材料研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- LI Jingchao. Construction of three-dimensional thermal network and its rubber composite materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020(in Chinese).
- [26] 张小璇. 导热硅橡胶的制备与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- ZHANG Xiaoxuan. Preparation and properties of thermally conductive silicone rubber[D]. Jinan: Shandong University, 2020(in Chinese).
- [27] 宋仕强. 石墨烯衍生物及其丙烯酸酯类共聚物和丁苯橡胶复合材料的结构和性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.
- SONG Shiqiang. Research on the structure and properties of graphene derivatives and their acrylate copolymers and styrene butadiene rubber composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2018(in Chinese).
- [28] DANG Z M, ZHENG M S, ZHA J W. 1D/2D Carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications[J]. *Small*, 2016, 12(13): 1688-1701.
- [29] SUN L. Structure and synthesis of graphene oxide[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(10): 1688-1701.

2251-2260.

[30]

ZHENG C, ZHU J, YANG C, et al. The art of two-dimension-al soft nanomaterials[J]. Science China(Chemistry), 2019, 62(9): 1145-1193.

[31]

SARMAD Ali. 聚乙烯改性吹塑薄膜的结构演变和表面性质研究[D]. 安徽: 中国科学技术大学, 2018.
SARMAD Ali. Study of the structure evolution and surface properties of the polyethylene modified blown films[D]. Anhui: University of Science and Technology of China, 2018(in Chinese).

[32]

CHEN H Y, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.

[33]

唐森. 聚合物弹性体材料网络结构对流变学行为和力学性能影响的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
TANG Miao. Research on the effect of polymer elastomer material network structure on rheological behavior and mechanical properties[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017(in Chinese).

[34]

张松波, 周竞发, 刘月星, 等. 氧化石墨烯对炭黑/天然橡胶复合材料耐疲劳性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(11): 1205-1209.
ZHANG Songbo, ZHOU Jingfa, LIU Yuexing, et al. Effect of graphene oxide on fatigue resistance of carbon black/natural rubber composites[J]. Rubber Industry, 2018, 65(11): 1205-1209(in Chinese).