

氧化石墨烯在悬置橡胶中的应用性能研究

张亮¹, 陆伟强², 魏东亚², 许宗超³, 刘力^{3*}, 温世鹏^{3*}

(1. 观致汽车有限公司, 上海 200126; 2. 宁波拓普集团股份有限公司, 浙江 宁波 315800; 3. 北京化工大学 北京市先进弹性体材料工程研究中心, 北京 100029)

摘要:采用硅烷偶联剂KH550对氧化石墨烯(GO)进行改性, 制备改性GO填充的悬置橡胶复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明:与未加GO的胶料相比, 加入GO的混炼胶的焦烧时间和正硫化时间延长, 填料分散性改善, 同时填料网络结构增强;复合材料的300%定伸应力和耐疲劳性能提高。

关键词:氧化石墨烯;天然橡胶;硅烷偶联剂;悬置橡胶;复合材料;耐疲劳性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

悬置橡胶是车辆减震部件的重要组成部分, 在使用过程中经常受到来自不同方向的外力作用, 在一些应力集中部位容易出现微裂纹。这些微裂纹在悬置橡胶使用后期会进一步扩展, 导致其破坏, 影响乘客的舒适度。随着汽车安全标准的不断提高, 对悬置橡胶的使用寿命也提出了更高的要求。为了延长悬置橡胶的使用寿命, 从断裂力学角度出发, 需要尽量减少微裂纹的出现和增加裂纹的扩展路径^[1]。因此在配方设计上可优选一些片状材料, 有利于抵抗裂纹的扩展。张立群等采用粘土与橡胶复合制备了多种粘土/橡胶复合材料^[2], 研究结果显示, 由于粘土的片层结构, 可以增加裂纹的扩展路径, 从而提高了复合材料的疲劳寿命。

氧化石墨烯(GO)是一种新型纳米材料, 具有和粘土一样的片状结构, 但其厚度在片状材料体系中几乎最小, 为一个碳原子层的厚度(0.335 nm), 因此GO拥有大比表面积和高表面能^[3-7];同时其表面的有机基团也易与橡胶结合, 提高了GO与橡胶的相容性^[8-11]。

本工作采用硅烷偶联剂KH550对GO进行改性, 制备改性填充的GO填充的悬置橡胶复合材料, 并研究复合材料的微观结构、物理性能、动态力学性能和耐疲劳性能, 旨在提高悬置橡胶的疲劳寿命。

1 实验

1.1 主要原材料

GO, 自制;悬置橡胶混炼胶[以天然橡胶(NR)为基体, 炭黑为主要补强填料], 宁波拓普集团股份有限公司提供。

1.2 试验配方

悬置橡胶混炼胶用量为150份, GO的添加量分别为0.5, 1, 2和3份。

1.3 试样制备

在水溶液中将GO与偶联剂KH550按一定比例在60℃下反应10 h, 过滤干燥, 得到改性后的GO粉末;将GO粉末与悬置橡胶混炼胶在开炼机上充分混合得到混炼胶。混炼胶在145℃下按正硫化时间进行硫化, 制得复合材料。

1.4 测试分析

(1) 红外光谱分析:采用德国Bruker公司的Tensor 27型红外光谱仪对改性后的GO进行表征。

(2) 加工性能:采用美国孟山都公司的RPA2000型橡胶加工分析仪进行应变扫描, 观察填料的网络结构变化。测试条件:温度 60℃, 频率 1 Hz, 应变范围 0.28%~400%。

基金项目:国家“973”计划项目(2015CB654700, 2015CB674705);国家自然科学基金资助项目(51573007);中央高校基本科研业务费资助项目(JD1705, JD1805);北京市科技计划课题(Z171100002217033)

作者简介:张亮(1982—), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 观致汽车有限公司工程师, 学士, 主要从事车用非金属材料的应用开发与性能设计工作。

*通信联系人(luili@mail.buct.edu.cn; wensp@mail.buct.edu.cn)

(3) 物理性能:采用深圳市新三思材料检测有限公司的CMT4104型电子拉力机分别按GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试拉伸性能和撕裂强度,撕裂强度测试采用直角形试样;邵尔A型硬度按GB/T 531—2008测试。

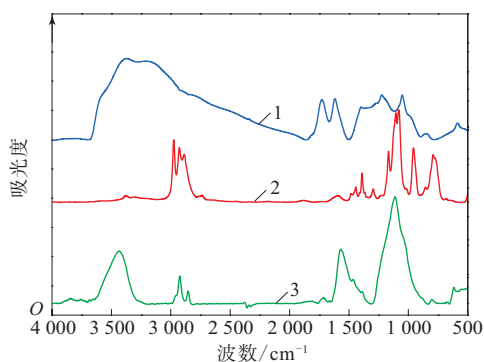
(4) 动态力学性能:采用法国Metar Vib公司的DMA300型动态力学分析仪(DMA)测试,条件为:拉伸模式,温度范围 $-80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(5) 耐屈挠疲劳性能:采用德墨西亚型试验机按照GB/T 13934—2006测试。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

GO表面具有丰富的亲水性基团,亲水性基团的存在降低了GO与NR之间的相容性,因此首先将偶联剂KH550接枝到GO表面。GO改性前后的红外光谱如图1所示。



1—GO; 2—偶联剂KH550; 3—偶联剂KH550改性的GO。

图1 GO改性前后的红外光谱

从图1可以看出,GO在 $3\ 296, 1\ 723, 1\ 615, 1\ 405$ 和 $1\ 051\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的吸收峰,这些峰分别归属于O—H伸缩振动峰、C=O伸缩振动峰、C=C伸缩振动峰、O—H变形振动峰及C—O—C伸缩振动峰^[12]。GO经偶联剂KH550改性后,C=O和O—H吸收峰明显减弱,在 $2\ 923$ 和 $2\ 851\text{ cm}^{-1}$ 处出现—CH₂红外吸收峰, $1\ 111\text{ cm}^{-1}$ 处出现Si—O—C伸缩振动峰^[13-15],说明GO表面接枝了偶联剂KH550分子。

2.2 加工性能

将偶联剂KH550改性后的GO加入悬置橡胶的混炼胶中,复合材料的填料网络效应如图2所

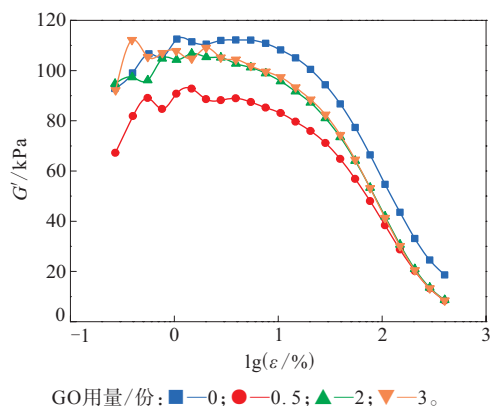


图2 GO填充悬置橡胶混炼胶的 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线

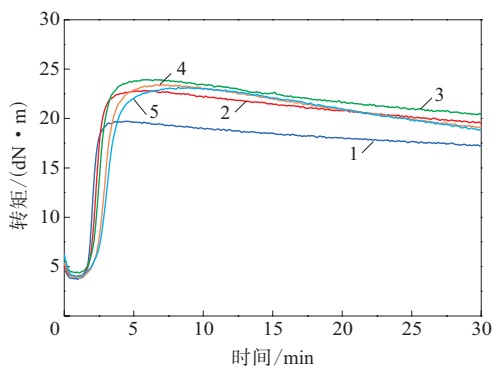
示,其中 G' 为剪切储能模量, ε 为应变。

从图2可以看出,加入GO后填料网络效应明显降低,说明填料分散性得到了较大改善。这与之前的研究结果稍有不同^[16]。在前期研究中,主要是将GO加入纯胶体系或填料用量小于30份的混炼胶中,因此加入GO后还能继续增强填料网络结构,使小应变下的模量继续增大。但是在本研究体系中,作为悬置橡胶主要成分的炭黑用量为 $50\sim 60$ 份,因此GO加入后,与炭黑形成了双填料补强体系。在前期的报道^[17]中发现,当GO与其他填料并用时,GO的片层非常容易穿透其他填料的聚集体,使整个体系的分散性得到改善。因此, G' 的下降主要归因于复合填料的分散性改善。

2.3 硫化特性

GO填充悬置橡胶混炼胶的硫化曲线和硫化特性分别如图3和表1所示。

从图3和表1可以看出:加入GO的混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 延长,这主要是由于GO偏酸性。一般酸性物质的加入会延长硫化时间;同时 t_{10} 的延长也有利于



GO用量/份: 1—0; 2—0.5; 3—1; 4—2; 5—3。

图3 GO填充悬置橡胶混炼胶的硫化曲线

表1 GO填充悬置橡胶混炼胶的硫化特性

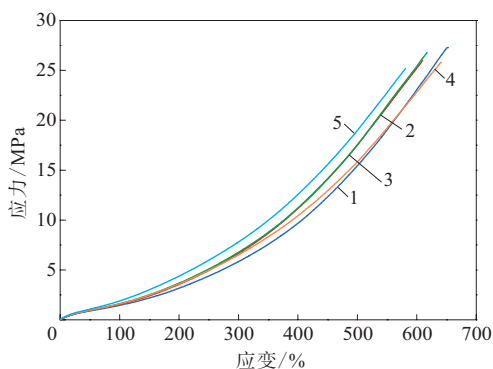
项 目	GO用量/份				
	0	0.5	1	2	3
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.72	3.99	4.35	3.83	3.98
$F_{\max} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	19.73	22.84	23.94	23.44	23.16
t_{10} / min	1.70	1.85	1.97	2.22	2.27
t_{90} / min	2.52	2.93	3.28	3.90	4.35

提高操作安全性,减少焦烧现象。

从表1还可以看出,加入GO的混炼胶的 $F_{\max}$ 增大,说明GO在提高补强填料体系分散性的同时,也增强了填料网络结构。

2.4 物理性能

GO填充悬置橡胶复合材料的物理性能如图4和表2所示。



注同图3。

图4 GO填充悬置橡胶复合材料的应力-应变曲线

表2 GO填充悬置橡胶复合材料的物理性能

项 目	GO用量/份				
	0	0.5	1	2	3
邵尔A型硬度/度	48	49	50	51	52
100%定伸应力/MPa	1.5	1.6	1.6	1.6	1.9
300%定伸应力/MPa	5.8	6.7	6.8	6.5	7.8
拉伸强度/MPa	27.3	26.0	26.8	25.8	25.2
拉断伸长率/%	650	609	617	641	581
回弹值/%	64	64	64	60	59
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	55	51	49	49	49

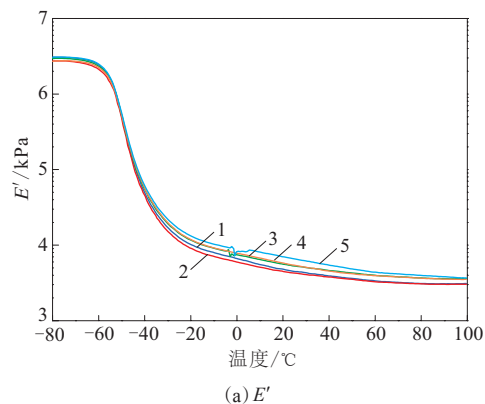
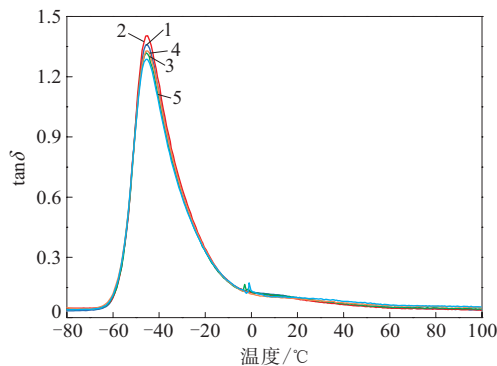
从表2可以看出,加入GO的复合材料的100%定伸应力略有增大,300%定伸应力明显增大,说明在小应变下,GO的加入增强了体系的填料网络结构。当试样拉伸到断裂时,由于填料的加入会影响NR的拉伸性能,因此对于NR体系,其拉伸强度和撕裂强度减小。

2.5 动态力学性能

GO填充悬置橡胶复合材料的储能模量(E')

和损耗因子($\tan\delta$)与温度的关系曲线如图5所示。

从图5(a)可以看出:加入GO的复合材料在高温区的 E' 总体变化不大;当GO用量超过1份后, E' 稍有增大。从图5(b)可以看出,尽管5个试样的曲线重合度较高,但是在 -40°C 左右的损耗峰处,GO用量超过1份时, $\tan\delta$ 减小。这主要是由于在炭黑补强的基础上,GO的加入限制了部分NR分子链的运动,使可自由活动的橡胶分子链减少。

(a) E' (b) $\tan\delta$

注同图3。

图5 GO填充悬置橡胶复合材料的DMA曲线

2.6 耐疲劳性能

GO填充悬置橡胶复合材料的耐屈挠疲劳性能如表3所示。

从表3可以看出:加入GO的复合材料在各级裂纹出现时的疲劳次数均随GO用量的增大而增加;当GO用量达到2份时,与不加GO的试样相比,复合材料出现1和6级裂纹时的疲劳次数分别增加了75.2%和44.3%。可见,GO的加入明显改善了复合材料的抗裂纹增长性能。这一结果主要与GO的片层结构和强界面作用有关。GO的片层结构有

表3 GO填充悬置橡胶复合材料的屈挠疲劳次数 万次

裂纹等级	GO用量/份				
	0	0.5	1	2	3
1	11.3	11.3	12.5	19.8	20.2
2	12.6	14.1	15.3	21.5	21.5
3	14.1	14.6	16.1	22.1	21.9
4	14.8	15.2	17.4	22.9	22.3
5	15.6	15.6	18.2	23.4	23.4
6	17.4	17.4	19.7	25.1	25.1

利于增加裂纹的扩展路径,径,以消耗更多的撕裂能;同时经过硅烷偶联剂改性的GO与NR分子链之间能形成部分的化学键合,也有利于阻碍裂纹的扩展。

3 结论

采用硅烷偶联剂KH550改性GO,制备改性GO填充的悬置橡胶复合材料。GO的加入对悬置橡胶的硫化特性产生显著影响,改善了胶料的加工安全性和填料分散性,增强了填料网络结构,提高了复合材料的300%定伸应力和耐疲劳性能。当GO用量达到2份时,复合材料出现6级裂纹时的屈挠疲劳次数增加了44.3%。

参考文献:

- [1] 刘建勋,邹波,彭立华,等. 橡胶悬架用橡胶弹簧疲劳寿命预测方法研究[J]. 汽车技术,2015(7):42-45.
- [2] Wu Y P, Zhao W, Zhang L Q. Improvement of Flex-Fatigue Life of Carbon-Black-filled Styrene-Butadiene Rubber by Addition of Nanodispersed Clay[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006,291(8):944-949.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nature Materials,2007,6(3):183-191.
- [4] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The Chemistry of Graphene Oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1):228-240.
- [5] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications[J]. Advanced Materials,

2010,22(35):3906-3924.

- [6] 许宗超,温世鹏,彭同恺,等. 氧化石墨烯/氯丁橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2017,64(4):202-206.
- [7] 郑龙,温世鹏,王超,等. 氧化石墨烯与白炭黑并用填充丁苯橡胶纳米复合材料的性能[J]. 橡胶工业,2017,64(9):522-526.
- [8] Wu J, Huang G, Li H, et al. Enhanced Mechanical and Gas Barrier Properties of Rubber Nanocomposites with Surface Functionalized Graphene Oxide at Low Content[J]. Polymer, 2013, 54(7):1930-1937.
- [9] Zhang Y, Mark J E, Zhu Y, et al. Mechanical Properties of Polybutadiene Reinforced with Octadecylamine Modified Graphene Oxide[J]. Polymer,2014,55(21):5389-5395.
- [10] Liu X, Kuang W, Guo B. Preparation of Rubber/Graphene Oxide Composites with in-Situ Interfacial Design[J]. Polymer, 2015, 56(1):553-562.
- [11] Xie Z T, Fu X, Wei L Y, et al. New Evidence Disclosed for the Engineered Strong Interfacial Interaction of Graphene/Rubber Nanocomposites[J]. Polymer,2017,118(7):30-39.
- [12] Tang Z, Wu X, Guo B, et al. Preparation of Butadiene-Styrene-Vinyl Pyridine Rubber-Graphene Oxide Hybrids through Co-coagulation Process and in Situ Interface Tailoring[J]. Journal of Materials Chemistry,2012,22(15):7492-7501.
- [13] Yang L, Zhang S, Chen Z, et al. Design and Preparation of Graphene/Poly(Ether Ether Ketone) Composites with Excellent Electrical Conductivity[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(5):2372-2382.
- [14] Zhang M, Yan H, Yang X, et al. Effect of Functionalized Graphene Oxide with a Hyperbranched Cyclotriphosphazene Polymer on Mechanical and Thermal Properties of Cyanate Ester Composites[J]. RSC Advances,2014,86(4):45930-45938.
- [15] Chen L, Jin H, Xu Z, et al. A Design of Gradient Interphase Reinforced by Silanized Graphene Oxide and Its Effect on Carbon Fiber/Epoxy Interface[J]. Materials Chemistry and Physics,2014, 145(1):186-196.
- [16] Zhang S, Zheng L, Liu D, et al. Improved Mechanical and Fatigue Properties of Graphene Oxide/Silica/SBR Composites[J]. RSC Advances,2017,65(7):40813-40818.
- [17] Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. Scientific Reports,2013(3):2508.

收稿日期:2018-03-16

Application Research of Graphene Oxide in Suspension Rubber

ZHANG Liang¹, LU Weiqiang², WEI Dongya², XU Zongchao³, LIU Li³, WEN Shipeng²

(1. Qoros Automotive Co., Ltd, Shanghai 200126, China; 2. Ningbo Tuopu Group Co., Ltd, Ningbo 315800, China; 3. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The graphene oxide (GO) was modified by silane coupling agent KH550, the modified GO

filled suspension rubber composites were prepared, and their properties were investigated. The results showed that, compared to the compound without GO, the scorch time and optimum cure time of the compound were extended, the dispersion of filler improved, and the filler network structure enhanced. The modulus at 300% elongation and the fatigue resistance of the composites improved.

Key words: graphene oxide; NR; silane coupling agent; suspension rubber; composite; fatigue resistance