偶联剂KH550改性氧化石墨烯/聚苯乙烯磺酸钠 及其与丁苯橡胶的复合材料性能研究

苏 甜1,谢丽丽2,郑 龙1,许宗超1,刘 力1*,温世鹏1*

(1.北京化工大学北京市先进弹性体工程技术研究中心,北京 100029;2.北京东方雨虹防水技术股份有限公司,北京 100123)

摘要:在界面剂聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的物理改性作用下,以硅烷偶联剂KH550(简称KH550)对氧化石墨烯(GO)进行化学改性,制得KH550改性GO(KH550-GO)/PSS,采用乳液法制备KH550-GO/PSS/丁苯橡胶(SBR)复合材料,并对其结构和性能进行研究。结果表明:通过PSS的加入,使KH550-GO在SBR中的分散性得到改善;与不加KH550-GO/PSS/SBR复合材料的物理性能和气密性能显著提高。

关键词:氧化石墨烯;偶联剂;聚苯乙烯磺酸钠;丁苯橡胶;复合材料;微观结构;改性;动态力学性能;气密性能
中图分类号:TQ330.38⁺3/⁺7;TQ333.1
文章编号:1000-890X(2019)12-0908-09
文献标志码:A
DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.12.0908

膜,PB中的花环与GE之间的π-π作用起到稳定GE 的作用。PB-功能化的GE薄膜电导率达到2×10² S•m⁻¹,几乎是GO的7倍。H.X.Chang等^[9]采用 阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS) 与GO在超声作用下混合,再用水合肼还原,得到 SDBS改性的GE,该改性的GE可在水中稳定分 散。J.R.Wu等^[10]通过十八胺(ODA)表面功能化 GO填充丁苯橡胶(SBR)。结果表明:GO-ODA均 匀分散在SBR中,与SBR胶料和GO/SBR复合材料 相比,GO-ODA/SBR复合材料的拉伸强度增大; 当ODA-GO用量为5份时,复合材料的拉伸强度比 SBR胶料增大208%。

目前大多数研究主要是采用单改性剂对GE 进行物理或化学的功能化改性。本工作在聚苯乙 烯磺酸钠(PSS)非共价键改性(物理改性)下,以硅 烷偶联剂KH550(简称KH550)对GO进行功能化 改性(化学改性),通过共同改性制得KH550改性 GO(KH550-GO)/PSS,采用乳液法制备KH550-GO/PSS/SBR复合材料,并对其结构和性能进行 研究。

- 1 实验
- 1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油吉林石化公司产

石墨烯(GE)/橡胶纳米复合材料因GE优异的 结构特点而具有各种优异的性能,如力学性能、导 电性能、导热性能和动态力学性能等^[1-5]。然而GE 由于比表面积大以及分子间的范德华力和分子中 有π-π共轭结构,易发生不可逆的团聚,使GE在橡 胶基体中的分散性变差^[6-7],而实现GE在橡胶基体 中的良好分散是制备高性能GE/橡胶纳米复合材 料的关键。为了充分利用GE的优异特点,人们对 GE功能化改性进行广泛研究,以提高GE在橡胶基 体中的分散性。

GE的表面功能化改性主要分为非共价键作 用的功能化改性和共价键结合的功能化改性,GE 由于其高度的分子共轭体系而易与分子同样具有 π-π共轭结构或含有芳香结构的小分子化合物发 生较强的π-π作用。Y.X.Xu等^[8]将水溶性的1-芘 丁酸(PB)和氢氧化钠加入氧化石墨烯(GO)中, 在80℃下用水合肼还原,得到PB-功能化的GE薄

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



基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFE0126800); 国家自然科学基金资助项目(51573007);北京市科技计划课题 (Z171100002217033);中央高校基本科研业务费专项资金项目 (JD1805)

作者简介:苏甜(1994一),女,湖北黄冈人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料的研究。

品;GO,自制;KH550,化学纯,南京曙光化学品有限公司产品;PSS,分析纯,Acros公司产品;氨水, 分析纯,天津市福晨化学试剂厂产品;乙醇,分析 纯,北京化工厂产品;氯化钙,分析纯,北京世纪红 星化工有限责任公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 4010NA 3,硫黄 2.8,促进剂CZ 1.4,KH550-GO/PSS 0~7。

1.3 主要设备和仪器

JIC-725型Φ160 mm×320 mm两辊开炼机, 广州湛江橡塑机械制造厂产品:GA99-IIDA型超 声细胞粉碎机,无锡市上佳生物科技有限公司产 品; Tensor 27型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪, 德国Bruker Optik Gmbh公司产品; STAR e型热 重(TG)分析仪,瑞士Mettler-Toledo公司产品; InVia型拉曼光谱分析仪,英国Renishaw公司产品; ESCALAB250型X射线光电子能谱(XPS)仪,美国 Thermo公司产品;LH-2型无转子硫化仪,北京环 峰化工机械实验厂产品;H-800型透射电子显微镜 (TEM),日本日立公司产品;RPA2000橡胶加工分 析(RPA)仪,美国孟山都公司产品:VA3000型动态 力学分析(DMA)仪,法国01-dB Metravib仪器公司 产品;CMT4104型万能电子拉力机,深圳市新三思 材料检测有限公司产品;自动化气密性测试仪,实 验室自制。

1.4 试样制备

1.4.1 KH550-GO/PSS的制备

取3gGO溶解在1000mL去离子水中,配制 质量分数为0.01的氨水溶液将GO溶液的pH值调至 8~9,使用超声细胞粉碎机对GO溶液超声1h,制得 GO水溶液;GO水溶液持续加热至60℃,搅拌回流, 加入3gPSS后,取5gKH550溶解在无水乙醇中, 然后缓慢加入GO/PSS水溶液中,反应进行6h后停 止,制得KH550-GO/PSS;将改性制得的KH550-GO/PSS倒入烧杯中,搅拌均匀,超声20min。

1.4.2 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的制备

在烧杯中将KH550-GO/PSS水分散液与SBR 混合,在强烈的机械作用(转子转速为300~400 r•min⁻¹)下搅拌15 min,即制得混合均匀的 KH550-GO/PSS/SBR混合液。 在KH550-GO/PSS/SBR混合液中缓慢加入 絮凝剂溶液(质量分数为0.01的氯化钙溶液)进行 絮凝沉降,得到絮凝物;将絮凝物反复冲洗,以去 除残留的电解质离子,再将其放置在50~60℃的 鼓风干燥箱中干燥18~24 h,即得到KH550-GO/ PSS/SBR絮凝母胶,在开炼机上过辊1次,以挤掉胶 中含有的剩余水分,继续在干燥箱中干燥4~8 h。

909

将絮凝母胶与各种配合剂在开炼机上混炼; 混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 ℃/15 MPa×t₉₀。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR分析

采用FTIR仪对GO及其改性物进行FTIR分析。先在红外灯下将测试材料充分干燥,然后与 溴化钾粉末一起充分研磨,经过压片制得试样。 测试波数扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

1.5.2 XPS分析

采用XPS仪对GO及其改性物进行微区表面扫描,得到元素组成和价键结构变化。

1.5.3 TG分析

采用TG分析仪对GO及其改性物进行TG分析。测试升温速率为10 ℃•min⁻¹,氮气保护,温度扫描范围为室温~800 ℃。

1.5.4 拉曼光谱分析

采用Renishaw型拉曼光谱分析仪对GO及其 改性物进行拉曼光谱分析。测试波长为514 nm。

1.5.5 TEM分析

采用TEM对改性GO在复合材料中的分散性进行表征,电压为200 kV。

1.5.6 PRA分析

采用PRA仪对复合材料进行RPA分析。混炼 胶测试频率为1 Hz,温度为60 ℃;硫化胶测试频率 为10 Hz,温度为60 ℃。

1.5.7 DMA分析

采用DMA仪对复合材料进行DMA分析。测 试采用拉伸模式,应变为0.3%,频率为1 Hz,温度范 围为-80~80 ℃,升温速率为3 ℃•min⁻¹。

1.5.8 硫化特性和物理性能测试

复合材料的硫化特性采用盘式硫化仪测试, 测试温度为150 ℃,测试时间为30 min。

复合材料的拉伸性能按GB/T 528-2009《硫

化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》 进行测试;撕裂强度按GB/T 529—2008《硫化橡 胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和 新月形试样)》进行测试,采用直角形试样。

1.5.9 气密性能测试

复合材料的气体透过率采用自动化气密性测试 (仪测试(恒压法)。试样厚度为2 mm,直径为10 cm。

- 2 结果与讨论
- 2.1 改性原理

2.1.1 KH550改性GO原理

KH550为一种含氨基类的硅烷偶联剂。 KH550中的伯氨基与GO中的环氧官能团发生亲 核取代反应,KH550接枝到GO片层表面,同时 KH550中的伯氨基和GO边缘的羧基(--COOH)可 以进行酰胺化反应^[11-13]。

2.1.2 FTIR分析

为了验证KH550中的伯氨基是否与GO中的 环氧基团发生亲核取代反应,对KH550-GO进行 FTIR分析,结果如图1所示。



图1 KH550-GO的FTIR谱

从图1可以看出,与GO谱线相比,KH550-GO 谱线上GO的结合水分子的—OH伸缩振动峰从 3 442 cm⁻¹移到3 443 cm⁻¹,C—O伸缩振动峰从 1 736 cm⁻¹消失,GE骨架中的C—C振动吸收峰 (1 630 cm⁻¹)无变化,同时KH550-GO谱线上 出现了新的特征吸收峰:2 924和2 858 cm⁻¹为 —CH₂的—C—H—特征吸收峰,1 108和1 030 cm⁻¹ 处分别为—Si—O—Si—和—Si—O—C特征吸收 峰,说明KH550已成功接枝到GO表面。与KH550 谱线相比,KH550-GO谱线上KH550烷基链中 —CH₂— 的 —C—H伸缩振动峰从2 974和2 885 cm⁻¹移到2 924和2 858 cm⁻¹处, —Si—O—Si—和—Si—O—C特征吸收峰从1 104和1 080 cm⁻¹移到1 108和1 030 cm⁻¹处,进一步说明KH550接枝到GO表面^[11-13]。

在KH550-GO反应体系中加入SBR胶乳后, KH550-GO在胶乳中不能稳定存在,处于悬浮状态,无法顺利地与胶乳共同絮凝,这可能是由于 KH550的碱性太强,致使其改性GO在溶液中不能 相对稳定的存在。查阅文献发现,在KH550-GO 体系中加入GO界面剂后,体系具有很好的稳定 性。本工作考虑由于与GE的π-π共轭作用而选择 含有苯环的界面剂PSS^[14]。

2.2 PSS对KH550-GO改性效果的影响

2.2.1 FTIR分析

为了验证KH550上伯氨基与GO的环氧基团 在界面剂PSS存在的情况下是否发生亲核取代反 应,对KH550-GO/PSS进行FTIR分析,结果如图2 所示。





从图2可以看出,与GO谱线相比,KH550-GO/PSS谱线上GO的结合水分子的—OH伸缩振动峰从3 442 cm⁻¹移到3 434 cm⁻¹,C—O伸缩振动峰从1 736 cm⁻¹消失,GE骨架中的C—C双键振动吸收峰从1 630 cm⁻¹移到1 620 cm⁻¹,同时KH550-GO/PSS谱线上出现了新的特征吸收峰:2 920和2 850 cm⁻¹为—CH₂的—C—H—特征吸收峰,1 126和1 037 cm⁻¹处分别为—Si—O—Si—和—Si—O—C特征吸收峰,说明在PSS存在的情况下,KH550已成功接枝到GO表面。与KH550谱线相比,KH550-GO/PSS谱线上KH550烷基链中—CH₂—的—C—H

伸缩振动峰从2 974和2 885 cm⁻¹移到2 920和2 850 cm⁻¹处, KH550的—Si—O—Si—和—Si—O—C特 征吸收峰从1 104和1 080 cm⁻¹移到1 126和1 037 cm⁻¹处, 更说明KH550接枝到GO表面^[13-14]。

综上可知,在界面剂PSS存在的情况下, KH550与GO仍可以发生亲核取代反应,生成 KH550-GO。

2.2.2 XPS分析

利用XPS半定量表征GO在KH550接枝化学键作用,KH550-GO/PSS的XPS谱如图3所示。



图3 KH550-GO/PSS的XPS谱

从图3(a)可以看出,GO谱线存在284.6, 286.6,287.4和288.4 eV四个峰,分别对应未氧 化碳骨架结构中的C-C,GE表面的C-OH和 C-O-C以及边缘处羧基的O-C=O。KH550-GO/PSS的XPS谱线[见图3(b)]上原属于GE骨 架中的C-C结合能从284.6 eV移到284.8 eV, C-OH结合能从286.6 eV移到286.7 eV,峰宽变 窄,峰高降低;C-O-C结合能从287.4 eV消失; O-C=O结合能为288.4 eV,没有变化,但强度 减弱;有新键生成,在285.6 eV处出现C—N键结合能。GO的环氧基消失,O—C—O结合能强度减弱,说明KH550与GO表面的含氧官能团发生了反应^[11]。

911

2.2.3 TG分析

KH550-GO/PSS在氮气气氛下的TG曲线如 图4所示。



图4 KH550-GO/PSS的TG曲线

从图4可以看出,温度低于100 ℃时,GO和 KH550都有少量的质量损失,这是吸附水的质量 损失,同时在200 ℃附近GO质量损失急剧,这些 是GO上含氧基团的质量损失。与GO相比,GO-KH550在150 ℃左右的质量损失为GO表面的 KH550质量损失(KH550接枝率约为14%);在更高 的温度下,GO-KH550中GO与KH550的化学键断 裂以及GO片层上碳骨架结构燃烧;在450 ℃的质 量损失为PSS的质量损失。

2.2.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱分析是检测碳材料无损程度的一种重要手段,通过拉曼光谱可以进一步表征GO和GO-KH550的结构变化。KH550-GO/PSS的拉曼光谱如图5所示。

从图5可以看出,GO改性前后都有明显的D峰和G峰。D峰是碳原子sp³状态下的特征峰,其强度与试样的缺陷和不规则排列程度有关;G峰是碳原子中sp²区域*E*_{2g}声子散射引起的,是石墨唯一的一阶拉曼散射峰,其强度可以表征试样的石墨化程度^{115]}。

KH550-GO/PSS的D峰和G峰的相应位置以及两峰的强度之比($I_{\rm D}/I_{\rm G}$)如表1所示。

由图5和表1可以看出,在PSS存在下,GO经过



图5 KH550-GO/PSS的拉曼光谱

表1 KH550-GO/PSS的D峰和G峰的相应位置及 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$

试 样	D峰位置/ cm ⁻¹	G峰位置/ cm ⁻¹	2D峰位置/ cm ⁻¹	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$
GO	1 358	1 600	2 701	0.8374
KH550-GO	1 3 5 4	1 604	2 702	1.0112
KH550-GO/				
PSS	1 3 5 5	1 601	2 707	0 976 5

KH550改性后D峰和G峰变化不大,但D峰和G峰的 相对强度发生了变化,*I*_D/*I*_G均增大,说明KH550-GO的缺陷程度增大,进一步说明KH550已接枝到 GO表面,破坏了其规整度。



(a)KH550-GO/PSS用量为1份



(c)KH550-GO/PSS用量为3份

2.3 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的结构和 性能

2.3.1 TEM分析

KH550-GO/PSS/SBR复合材料的TEM照片如图6所示。

从图6可以看出:当KH550-GO/PSS用量较 小时,KH550-GO基本不发生团聚;随着KH550-GO/PSS用量的增大,会出现少量的KH550-GO 团聚体;当KH550-GO/PSS用量为5份时,不同的 KH550-GO片层开始发生搭接,并出现团聚体。

2.3.2 RPA分析

KH550-GO/PSS/SBR复合材料(混炼胶)的 储能模量(G')与应变(ε)的关系曲线如图7所示,复 合材料(硫化胶)的损耗因子(tan δ)与 ε 的关系曲线 如图8所示。

从图7可以看出:在应变较小范围内,复合材料的G'出现平台区域,说明小用量的KH550-GO/ PSS能迅速形成填料网络,且未被破坏;当应变继续增大时,填料网络被破坏,复合材料的G'迅速下降;随着KH550-GO/PSS用量的增大,在相同的小应变下,复合材料的G'增大,说明KH550-GO作为



(b)KH550-GO/PSS用量为2份



(d)KH550-GO/PSS用量为5份

图6 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的TEM照片



图7 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的G'-lg ε关系曲线



图8 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的tan δ -lg ε 关系曲线 填料与橡胶分子链有较强的相互作用,能起到补 强橡胶基体的作用。 $\Delta G'$ 反映填料网络化结构程 度,即Payne效应。随着KH550-GO/PSS用量的 增大,复合材料的Payne效应增强,填料网络结构 增强^[16]。

从图8可以看出,在同一应变下,随着KH550-GO/PSS用量的增大,复合材料的tanδ减小,说明 KH550-GO作为片层填料可以隔离橡胶分子链, 链滑移容易,从而降低橡胶分子链的解缠结。

2.3.3 DMA分析

KH550-GO/PSS/SBR复合材料(混炼胶)的 G'与温度的关系曲线如图9所示,复合材料(硫化 胶)的 $tan\delta$ 与温度的关系曲线如图10所示。

从图9可以看出,温度超过室温后,复合材料的G'明显大于纯胶体系。这是由于加入均匀分散的GO-KH550片层,使填料的有效体积分数增大,对橡胶分子链的限制作用增强,使复合材料的G'明显增大。





从图10可以看出,随着KH550-GO/PSS用 量的增大,复合材料的玻璃化温度(*T_g*)所对应的 tanδ呈减小趋势,这是由于KH550-GO与橡胶分 子链的强界面作用限制了分子链的运动。随着 KH550-GO/PSS用量的增大,复合材料的60℃时 的tanδ呈减小趋势,这主要是由于KH550-GO均匀 分散于橡胶分子链之间,减小了动态形变过程中 分子链之间的摩擦,这与RPA分析结果基本相符。 同时,复合材料的0℃时的tanδ呈增大趋势,说明 复合材料具有低滚动阻力和高抗湿滑性能。

2.3.4 硫化特性

KH550-GO/PSS/SBR复合材料的硫化特性 如图11和表2所示。

从表2可以看出,KH550-GO/PSS用量大于2 份后,复合材料的t₉₀较长,这可能是由于GO作为片 层填料,其表面存在含氧官能团,能吸附硫化促进



图11 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的硫化曲线

表2 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的硫化特性参数

项	П	KH550-GO/PSS用量/份					
	Ħ	0	1	2	3	5	
$F_{\rm L}/({\rm dN}$	• m)	4.90	6.81	7.35	8.99	8.55	
$F_{\rm max}/({\rm d})$	N • m)	19.17	20.43	23.76	30.42	32.54	
$\Delta F/(\mathrm{dN}$	(• m)	14.27	13.62	16.41	21.43	23.99	
t_{10}/\min		1.95	3.55	4.13	3.98	3.18	
t_{90}/\min		11.68	5.52	6.73	7.42	6.72	
<u></u>							

注: $\Delta F = F_{max} - F_{L^{\circ}}$

剂以及阻碍促进剂的流动,从而减小参与硫化过 程的促进剂用量。

从表2还可以看出,随着KH550-GO/PSS用 量的增大,复合材料的F_{max}逐渐增大。ΔF可以反 映复合材料的交联密度和填料网络化程度,随着 KH550-GO/PSS用量的增大,复合材料的交联密 度也呈增大趋势,说明GO表面有较多活性点,与 橡胶分子链之间存在较强的物理吸附作用,GO用 量越大,这种吸附作用对总交联密度的贡献越大, 从而表现为交联密度增大。同时由于GO具有超薄 的厚度,因此能够以较小的用量形成较为完善的 填料网络,从而增大胶料的剪切强度。

2.3.5 物理性能

KH550-GO/PSS/SBR复合材料的物理性能 如表3所示。

从表3可以看出:随着KH550-GO/PSS用量的 增大,复合材料的硬度、拉伸强度和撕裂强度逐渐 增大;当KH550-GO/PSS用量为5份时,复合材料 的拉伸强度是未含GO复合材料的4.3倍,这主要 是由于KH550改性后的GO与橡胶的相互作用增 强,结合点增多,在橡胶基体中的分散性提高,橡 胶基体在受到拉伸时,KH550-GO填料网络和橡

表3 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的物理性能

而日	KH550-GO/PSS用量/份					
坝日	0	1	2	3	5	
邵尔A型硬度/度	44	45	48	53	55	
100%定伸应力/MPa	0.8	0.9	1.0	1.3	1.6	
300%定伸应力/MPa	1.8	2.0	3.0	4.8	6.0	
拉伸强度/MPa	2.3	3.1	4.6	6.6	10.0	
拉断伸长率/%	368	390	386	370	459	
拉断永久变形/%	8	12	12	12	16	
撕裂强度/ (kN・m ⁻¹)	11	16	19	23	27	

胶分子链一起承受外力。随着KH550-GO/PSS用量的增大,复合材料的拉断伸长率总体呈增大趋势,说明改性后的GE片层对橡胶分子链的剪切滑移作用增强;在拉断伸长率增大的前提下,100%和300%定伸应力呈增大趋势,说明改性后的GE片层与橡胶分子链的相互作用增强。

2.3.6 气密性能

填料对橡胶复合材料气体阻隔性的贡献主要 与填料的用量、形状及其在橡胶基体中的分散性 以及填料与橡胶基体之间的相互作用有关^[17-18]。

KH550-GO/PSS/SBR复合材料的透气率如图12所示。



图12 KH550-GO/PSS/SBR复合材料的透气率

从图12可以看出,随着KH550-GO/PSS用量的增大,复合材料的透气率明显减小,这是由于GO大的纵横比及其在橡胶基体中的均匀分散;但当KH550-GO/PSS用量达到5份时,复合材料的透气率反而增大,这可能是由于此时体系中的改性GO发生团聚,造成一定的缺陷,从而使气密性反而降低,这与TEM分析结果一致。

3 结论

(1)在界面剂PSS的存在下,GO的表面成功地 接枝了KH550,通过两者的共同改性制得KH550GO/PSS,并采用乳液法制备了KH550-GO/PSS/ SBR复合材料。

(2)界面剂PSS的加入使得KH550-GO在SBR 中的分散更好。由于GO改性后与橡胶的相互作用 增强,结合点增多,在橡胶基体中的分散性改善, 因此KH550-GO/PSS/SBR复合材料的物理性能 和气密性能提高。

参考文献:

- Rao C N, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphen, Das Neue Zweidimensionale Nanomaterial[J]. Angewandte Chemie, 2009, 121 (42):7890–7916.
- [2] Chee W K, Lim H N, Huang N M, et al. Nanocomposites of Graphene/Polymers: A Review[J]. Rsc Advances, 2015, 5 (83): 68014–68051.
- [3] Lin Y, Dong X, Liu S, et al. Graphene–Elastomer Composites with Segregated Nanostructured Network for Liquid and Strain Sensing Application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (36) : 24143–24151.
- [4] 郑龙,黎妍,许宗超,等.功能化石墨烯/溶聚丁苯橡胶复合材料的 物理和电学性能研究[J].橡胶工业,2018,65(6):612-618.
- [5] 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.
- [6] Yan N, Caezzuto F, Lavorgna M, et al. Borate Cross-linked Graphene Oxide-Chitosan as Robust and High Gas Barrier Films[J]. Nanoscale, 2016, 8 (20) :10783-10791.
- [7] Layek R K, Das A K, Park M U, et al. Layer-structured Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Nanocomposites Dramatic Enhancement of Hydrogen Gas Barrier Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,2 (31) : 12158-12161.
- [8] Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130 (18): 5856-5857.

- [9] Chang H X, Wang G F, Yang A, et al. A Transparent, Flexible, Low-temperature, and Solution-processible Graphene Composite Electrode[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20 (17) : 2893– 2902.
- [10] Wu J R, Huang G S, Li H, et al. Enhanced Mechanical and Gas Barrier Properties of Rubber Nanocomposites with Surface Functionalized Graphene Oxide at Low Content[J]. Polymer, 2013, 54:1930–1937.
- [11] Huang J, Ding S, Xiao W, et al. 3-aminopropyl-triethoxysilane Functionalized Graphene Oxide: a Highly Efficient and Recyclable Catalyst for Knoevenagel Condensation[J]. Catalysis Letters, 2015, 145 (4):1000–1007.
- [12] Matsuo Y, Fukunaga T, Fukutsuka T, et al. Silylation of Graphite Oxide[J]. Carbon, 2004, 10 (42) : 2117–2119.
- [13] Masteri-Farahani M, Modarres M. New Hybrid Nanomaterials Derived from Chemical Functionalization of Clicked Graphene Oxide/Magnetite Nanocomposite with Peroxopolyoxotungstate Species[J]. Chemistry Select, 2017, 2 (33) : 10786–10792.
- [14] Irigoyen J, Politakos N, Diamanti E, et al. Fabrication of Hybrid Graphene Oxide/Polyelectrolyte Capsules by Means of Layer-bylayer Assembly on Erythrocyte Cell Templates[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015, 6:2310.
- [15] Lu Y, Jiang Y, Wei W, et al. Novel Blue Light Emitting Graphene Oxide Nanosheets Fabricated by Surface Functionalization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (7) :2929–2934.
- [16] 汤银银,王娜,杨凤,等.机械共混法制备改性氧化石墨烯/天然橡胶复合材料及性能表征[J].高分子材料科学与工程,2015,31(9): 167-172.
- [17] Yu Y H, Lin Y Y, Lin C H, et al. High-performance Polystyrene/ Graphene-based Nanocomposites with Excellent Anti-corrosion Properties[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5 (2):535–550.
- [18] Xiang C S, Cox P J, Kukovecz A, et al. Functionalized Low Defect Graphene Nanoribbons and Polyurethane Composite Film for Improved Gas Barrier and Mechanical Performances[J]. ACS Nano, 2013,7(11):10380–10386.

收稿日期:2019-08-05

Coupling Agent KH550 Modified GO/PSS and Properties of KH550-GO/PSS/SBR Composites

SU Tian¹, XIE Lili², ZHENG Long¹, XU Zongchao¹, LIU Li¹, WEN Shipeng¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Oriental Yuhong Waterproof Technology Co., Ltd, Beijing 100123, China)

Abstract: With the physical modification of interface agent polystyrene sulfonate sodium (PSS), the graphene oxide (GO) was chemically modified by silane coupling agent KH550 (KH550–for short), then KH550–GO/PSS, KH550–GO/PSS/styrene–butadiene rubber (SBR) composites were prepared by emulsion

composite method, and their structure and properties were studied. The results showed that, the dispersion of KH550–GO in the SBR was good by using interface agent PSS. Compared with the composite without KH550–GO/PSS, the physical properties and airtight property of KH550–GO/PSS/SBR composites were improved.

Key words: GO; coupling agent; PSS; SBR; composite; microstructure; modification; dynamic mechanical property; airtight property

第12期全国轮胎结构设计技术高级培训班 在北京举办 由中国化工学会橡胶专业委员会、 全国橡胶工业信息中心主办,北京橡胶工业研究 设计院有限公司、《橡胶科技》《橡胶工业》《轮 胎工业》编辑部承办的第12期全国轮胎结构设计 技术高级培训班于2019年11月5—11日在北京举 办。来自轮胎及相关企业的60名学员参加了本期 培训班。

北京橡胶工业研究设计院有限公司首席商务 官兼三刊编辑部主任宁计楼、总经理助理兼研发 中心主任蔡庆等出席了开班仪式。宁计楼商务官 在开班仪式上代表主办方致辞。中国化工学会橡 胶专业委员会主任委员、北京橡胶工业研究设计 院有限公司常务副总经理马良清作为授课老师代 表出席了结业仪式,并为学员颁发结业证书。

目前,我国正从轮胎生产大国向生产强国迈进,同时也面临着中美贸易摩擦升级、国际贸易壁 垒和技术壁垒增强、市场需求疲软、产能结构性过 剩等严峻挑战。轮胎工业亟需转型升级,重视高 质量发展,提高自主创新能力,用科学的结构设计 方法、前沿的信息化手段和仿真模拟技术、先进的 生产工艺,全面提升我国轮胎制造水平。

本期培训班根据轮胎工业现状和未来发展趋势,突出高性能、绿色、智能轮胎结构设计技术, 注重轮胎结构设计实践,兼顾轮胎设计理论、力学 分析和仿真模拟技术,邀请马良清、危银涛、王友 善、丁剑平、蔡庆、董毛华、朱作勇、李振刚、裴晓 辉9位行业知名专家、学者授课并答疑,有助于快 速提高年轻一代轮胎结构设计人员的设计理论基 础与实际操作水平。

本期培训班对充气轮胎性能与结构、轮胎有 限元分析、轮胎振动和噪声等理论知识进行了系 统讲解;对轿车子午线轮胎、全钢载重子午线轮 胎、斜交载重和工程机械轮胎、全钢工程机械子午 线轮胎等主流轮胎品种,以及缺气保用轮胎、全天 候轮胎等高性能轮胎品种的结构设计和智能轮胎 的理论与应用进行了深入分析;还安排了非常实 用的半钢和全钢子午线轮胎结构发展趋势和检测 中发现的问题分析。总的来说,课程内容非常全 面、重点突出,全方位呈现了我国轮胎结构设计及 相关领域的研发水平和方向,这些内容无论是在 学校还是在企业中都难以系统学到。

全国轮胎结构设计技术和配方设计技术高级 培训班创办于1997年,每年交替进行,迄今已成功 举办了23期,累计2000多名学员参加了培训。培 训班为轮胎及相关企业培养专业技术人才发挥了 积极作用,促进了轮胎行业技术人员业务水平的提 升,得到企业的大力支持,并获得广泛好评。

参加本期培训的学员来自中策橡胶集团有限 公司、中策橡胶(建德)有限公司、杭州朝阳橡胶有 限公司、厦门正新橡胶工业有限公司、安徽佳通乘 用子午线轮胎有限公司、山东玲珑轮胎股份有限 公司、赛轮集团股份有限公司、山东吴华轮胎有限 公司、三角轮胎股份有限公司、双钱集团上海轮胎 研究所有限公司、双钱集团(江苏)轮胎有限公司、 双钱集团(重庆)轮胎有限公司、新疆昆仑工程轮 胎有限责任公司、风神轮胎股份有限公司、贵州轮 胎股份有限公司、浦林成山(山东)轮胎有限公司、 山东华盛橡胶有限公司、万力轮胎股份有限公司、 八亿橡胶有限责任公司、朝阳浪马轮胎有限责任 公司、陕西延长石油集团橡胶有限公司、徐州徐轮 橡胶有限公司、天津市万达轮胎集团有限公司、天 津国际联合轮胎橡胶股份有限公司、宁夏神州轮 胎有限公司、泰凯英(青岛)专用轮胎技术研究开 发有限公司、东营市方兴橡胶有限责任公司、四川 远星橡胶有限责任公司、北京橡胶工业研究设计 院有限公司等单位。

(本刊编辑部)