

石墨烯气凝胶/白炭黑/丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究

李佳芮¹, 谢丽丽², 涂菁婉¹, 郑龙¹, 许宗超¹, 张立群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:采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备的石墨烯气凝胶(GA)与白炭黑复合制得白炭黑/GA复合填料(s-GA),通过机械共混法制备s-GA/白炭黑/丁苯橡胶(SBR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:在GA中填充白炭黑,可有效减少石墨烯片层的团聚,s-GA/白炭黑/SBR复合材料的 t_{90} 缩短,抗湿滑性能提高;当s-GA中GA/白炭黑用量比为1/5时,s-GA/白炭黑/SBR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大;随着s-GA中白炭黑用量的增大,s-GA/白炭黑/SBR复合材料的耐磨性能提高。

关键词:石墨烯气凝胶;白炭黑;丁苯橡胶;复合填料;复合材料;动态力学性能;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38^{+3/+7}; TQ333.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)05-0335-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0335



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能被称为轮胎胎面胶的魔三角性能。一般情况下,橡胶材料的这3项性能很难同时提升,甚至要牺牲某项性能才能改进另一项性能。研究人员致力于通过改善填料与橡胶基体的作用来平衡橡胶材料的性能,传统的补强填料(如炭黑和白炭黑等)能有效提高橡胶材料的性能^[1]。

石墨烯作为一种新型纳米材料,具有许多优异的性能,如超大的比表面积,密度仅为 $0.77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,弹性模量可达 1.01 TPa ,拉伸强度达到 130 GPa ,超大的流子迁移速率和导热系数^[2]等。在橡胶基体中加入石墨烯可以有效地提高橡胶材料的各种性能,在改善魔三角性能方面具有极大的潜力。由于石墨烯片层之间存在强烈的范德华力,使石墨烯片层之间极易相互结合团聚,石墨烯在橡胶基体中的分散性较差。

常见的石墨烯/橡胶复合材料的制备方法有溶液共混法、乳液共混法和机械共混法。Y. Zhan

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)

作者简介:李佳芮(1995—),女,福建宁德人,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。

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

等^[3]和Y. Mao等^[4]通过乳液共混法分别制备石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料和石墨烯/丁苯橡胶(SBR)复合材料,石墨烯在橡胶基体中的分散良好。苏甜等^[5]采用硅烷偶联剂KH550和界面改性剂PSS对氧化石墨烯(GO)进行改性,提高了GO在SBR中的分散性。汪传生等^[6]在GO/白炭黑/天然胶乳混合物中引入干冰,通过干冰气化产生的大量气泡破碎填料聚集体,提高了填料在NR中的分散性。Y. Li等^[7]通过溶液共混法将质量分数为0.005的GO加入丁腈橡胶(NBR)中,NBR的耐磨性能提高了13.3%。H. Hu等^[8]通过溶液共混法在石墨烯/硅橡胶体系中添加碳纳米管,以增强填料的协同效应,提高了石墨烯在硅橡胶中的分散性。与机械共混法相比,溶液共混法和乳液共混法能够得到分散良好的石墨烯/橡胶复合材料,然而这两种方法都需要溶剂,这就提高了对后处理工艺的要求^[9]。机械共混法是目前橡胶工业生产中主要的加工方法,如果能够通过机械共混法将石墨烯均匀地分散到橡胶基体中,将会极大降低加工成本。

为了解决机械共混法中石墨烯的团聚问题,本工作首先采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制得石墨烯气凝胶(GA),再将GA与白炭黑复合制得白

炭黑/GA复合填料(s-GA),通过机械共混法制备s-GA/白炭黑/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品;GO,自制;白炭黑,牌号VN3,德国赢创公司产品;硅烷偶联剂KH550,上海麦克林生化科技有限公司产品;水合肼,市售品。

1.2 试验配方

基本配方:SBR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 3,硫黄 2.8,促进剂CBS 1.4,填料 变组分、变量(见表1)。

表1 填料组成

组 分	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
白炭黑用量/份	50	45	40	35	30	25
s-GA中GA/白炭黑用量比	1/0	1/5	1/10	1/15	1/20	1/25

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB-350×350型平板硫化机,东方机械有限公司产品;Tensor 27型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司产品;D/Max 2500型X射线衍射(XRD)仪,日本Rigaku公司产品;InVia拉曼光谱仪,英国Renishaw公司产品;S-4700型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达雨辰仪器有限公司产品;XSH型邵氏硬度计,营口市材料实验机厂产品;CMT4104型电子拉力机,深圳新三思材料检测有限公司产品;VA3000型动态力学分析(DMA)仪,法国01-dB公司产品;MZ-4061型阿克隆磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 GA的制备

将GO水分散液和水合肼(GO/水合肼质量比为1/3)置于烧杯中混合均匀,混合液在60 °C下还原3 h。该过程不进行搅拌和超声,GO/水合肼混合液一直处于静止状态。3 h还原结束后形成与反应容器形状一致的GA。

将GA在去离子水中浸泡2 d(期间更换3次去

离子水),去除多余的还原剂;经过冷冻干燥得到孔洞丰富的GA,破碎研磨形成GA粉末。

1.4.2 s-GA的制备

将白炭黑与GA粉末分散在少量去离子水中,加入500 mL无水乙醇,用盐酸调节体系pH值至4.5后加入硅烷偶联剂KH550。设定搅拌器转子转速为300 r·min⁻¹,温度为60 °C,反应6 h,改性产物经过滤、洗涤、干燥等后处理制成s-GA粉末。

1.4.3 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的制备

SBR在开炼机上塑炼后,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA、填料、促进剂CBS和硫黄。混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C × t₉₀。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR分析

采用FTIR仪对s-GA的有机官能团进行分析,溴化钾压片,波数范围为400~4 000 cm⁻¹。

1.5.2 XRD分析

采用XRD仪对s-GA的相结构进行分析,单色化Cu-Kα辐射,波长为1.54。

1.5.3 拉曼光谱分析

采用拉曼光谱仪对GA的微观结构规整性进行分析,激发光源选择He-Ne激光器,激发波长为632 nm。

1.5.4 SEM分析

采用SEM观察喷金后s-GA表面的孔洞结构。

1.5.5 硫化特性

复合材料的硫化特性采用无转子硫化仪测试,测试温度为150 °C。

1.5.6 物理性能

复合材料的硬度采用邵氏硬度计按GB/T 531.1—2008《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(邵尔硬度)测试》进行测试;拉伸性能采用电子拉力机按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。

1.5.7 动态力学性能

复合材料的动态力学性能采用DMA仪测试,温度范围为-80~100 °C,升温速率为3 °C·min⁻¹,频

率为10 Hz,试样尺寸为10 mm×10 mm×1 mm。

1.5.8 耐磨性能

复合材料的耐磨性能采用阿克隆磨耗试验机按GB/T 1689—2014《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试,试样与砂轮的角度差为15°。

2 结果与讨论

2.1 s-GA的表征

2.1.1 FTIR分析

s-GA的FTIR谱如图1所示。

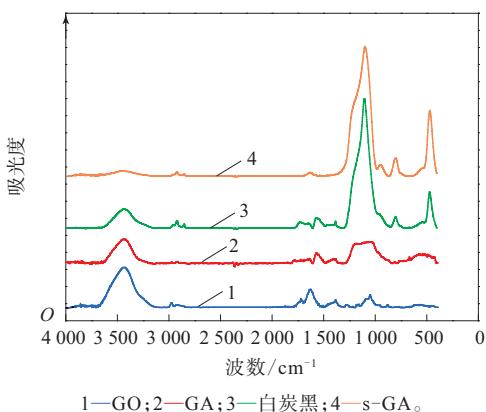


图1 s-GA的FTIR谱

从图1可以看出,GO分别在3 433, 1 719, 1 628, 1 384和1 050 cm⁻¹处出现—OH的反对称伸缩振动峰、C=O的伸缩振动峰、C=C的骨架振动峰、O—H的变形振动峰和C—O—C的伸缩振动峰^[10]。GA的红外吸收峰均有不同程度的减弱,其中—OH的反对称伸缩振动峰仍较明显,GA上的羰基、羧基和环氧基的含量减小,表明GO成功发生了还原反应,但GO上的含氧基团没有完全脱除,属于部分还原。白炭黑分别在3 443, 1 099, 801和470 cm⁻¹处出现了—OH的反对称伸缩振动峰、强而宽的Si—O—Si反对称伸缩振动峰、Si—O—Si的对称伸缩振动峰和O—Si—O的弯曲振动峰^[11]。另外白炭黑在950 cm⁻¹还存在一个微弱的吸收峰,这归因于Si—O基团的伸缩振动^[12]。可以看到,改性前的白炭黑和GA均有较强的一—OH特征峰,而在偶联改性后的s-GA中—OH特征峰明显减弱,表明白炭黑与GA之间成功发生了偶联。

2.1.2 XRD分析

GO和GA的XRD谱如图2所示。

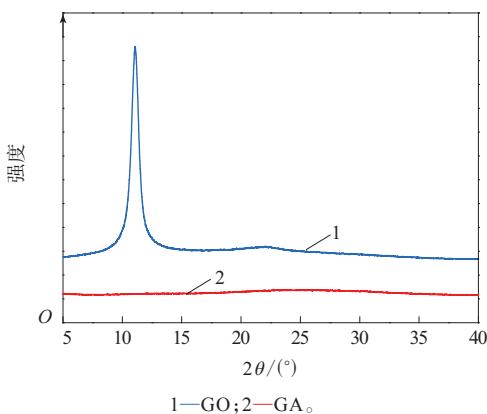
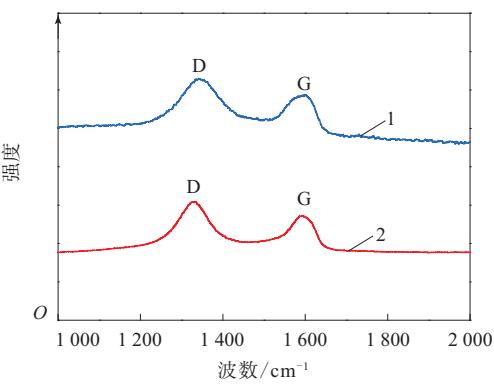


图2 GO和GA的XRD谱

从图2可以看出:GO在2θ为11.1°处出现一个强衍射峰,通过Bragg公式计算得到GO的层间距为0.8 nm;GA在2θ为22°~27°范围内出现一个宽化的弱衍射峰,证明通过还原反应得到的GA含有非晶态结构,规整性差,而2θ为11.1°的GO衍射特征峰近乎消失,表明其成功发生了还原反应。

2.1.3 拉曼光谱分析

GO和GA的拉曼光谱如图3所示。



注同图2。

图3 GO和GA的拉曼光谱

从图3可以看出,GO和GA在波数为1 000~2 000 cm⁻¹范围内的拉曼光谱上各有两个峰,G峰是碳原子sp²杂化时的特征峰,D峰被认为与碳材料的无序结构相关,由sp³杂化的碳原子产生,峰强度越大,则表明碳材料的杂质缺陷越丰富。因此,D峰与G峰强度的比值(I_D/I_G)通常用来比较不同碳材料的规整性高低。

GO和GA的 I_D/I_G 如表2所示。

表2 GO和GA的 I_D/I_G

试样	D峰波数/cm ⁻¹	G峰波数/cm ⁻¹	I_D/I_G
GO	1 335	1 599	0.79
GA	1 328	1 593	1.33

从图3可以看出,与GO相比,GA的G峰向低波数移动,表明还原使其部分片层恢复了六角形蜂巢网络结构^[13]。GA的 I_D/I_G 值显著增大,表明还原过程改变了GO的结构,GA片层产生了大量的结构缺陷^[14]。

2.1.4 SEM分析

GA和s-GA的SEM照片如图4所示。

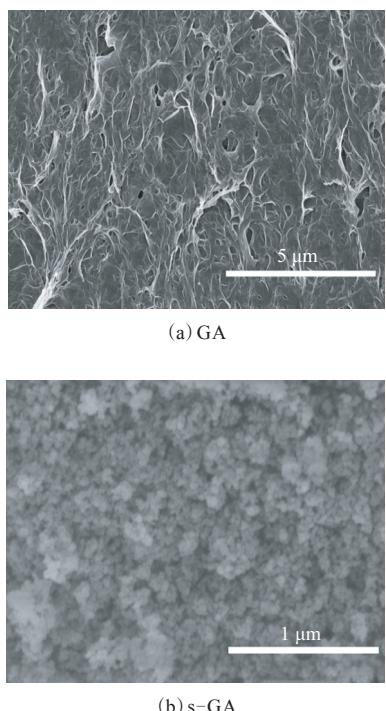


图4 GA和s-GA的SEM照片

从图4(a)可以看出,GA上出现了丰富的孔洞。这是由于GO在还原过程中片层上的含氧基团减少,还原程度增大,片层间相互排斥的静电作用减弱,被水分散隔离的片层相互靠近、搭接,直至形成三维凝胶结构,凝胶间裹挟的水经过冷冻干燥后从体系中分离,形成了具有丰富孔隙结构的GA。

从图4(b)可以看出,s-GA的外部包裹着大量的白炭黑,s-GA表面的白炭黑尺寸均一且远小于GA孔径,白炭黑可以填入GA,以进一步隔离石墨烯片层。

2.2 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的性能

2.2.1 硫化特性

s-GA/白炭黑/SBR复合材料的硫化特性(150℃)如图5和表3所示。

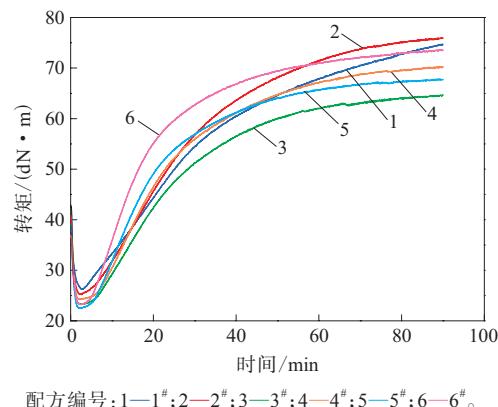


图5 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的硫化曲线

表3 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的硫化特性参数

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$F_L/(dN \cdot m)$	26.25	25.21	23.25	24.25	22.53	23.21
$F_{max}/(dN \cdot m)$	74.72	75.96	64.70	70.31	67.87	73.63
$F_{max} - F_L/(dN \cdot m)$	48.78	50.75	41.45	46.06	45.34	50.42
t_{10}/min	7.77	8.88	8.57	8.95	7.47	6.78
t_{90}/min	67.53	58.12	52.15	53.47	47.10	45.97

从图5和表3可以看出:加入s-GA的复合材料的 t_{90} 明显缩短,表明GA的加入提高了填料网络的导热性能,促进橡胶大分子硫化形成交联点,提高硫化效率;同时,随着s-GA中白炭黑用量的增大,GA孔洞被白炭黑填充得更加充分,使石墨烯片层在橡胶基体中的分散性提高,体系的导热性能也进一步提高, t_{90} 随之缩短。当s-GA中白炭黑用量较小(2#—4#配方)时,由于胶料的 t_{10} 延长,还提高了胶料的加工安全性,减小了胶料的焦烧几率。

2.2.2 物理性能

s-GA/白炭黑/SBR复合材料的物理性能如表4所示。

从表4可以看出:随着s-GA中白炭黑用量的增大,复合材料的硬度没有明显的变化规律,而100%和300%定伸应力均先减小后增大,拉断永久变形呈减小趋势,撕裂强度先增大后减小,拉伸强度和拉断伸长率在s-GA中白炭黑用量为5份时达到最大值,说明s-GA用量为6份(GA/白炭黑用量比为

表4 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的物理性能

项 目	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔A型硬度/度	76	68	73	71	72	71
100%定伸应力/MPa	2.1	1.8	1.9	1.9	2.0	2.1
300%定伸应力/MPa	4.7	4.0	4.8	5.0	5.2	5.8
拉伸强度/MPa	20.6	21.4	21.2	20.5	18.9	19.1
拉断伸长率/%	661	702	664	630	601	571
拉断永久变形/%	20	20	18	18	18	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	42	42	42	42	40

1/5)时,复合材料的填料网络更强,拉伸强度和拉断伸长率随后缓慢下降,这是由于较多的白炭黑填入GA后,体系中剩余的白炭黑用量减小,导致填料在橡胶基体中的补强作用减弱。

2.2.3 动态力学性能

s-GA/白炭黑/SBR复合材料的动态力学性能如图6和表5所示,其中tanδ为损耗因子。

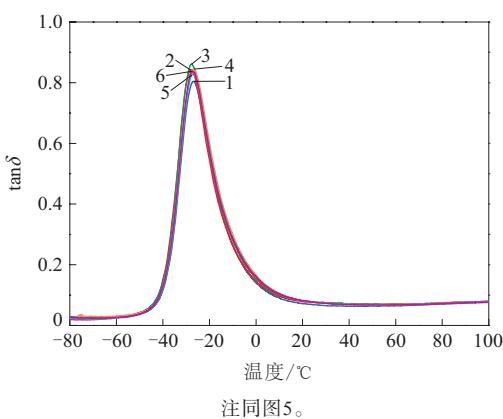


图6 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的tan δ-温度曲线

表5 s-GA/白炭黑/SBR复合材料的tan δ

温度/℃	配方编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
0	0.141	0.146	0.150	0.163	0.158	0.160
60	0.064	0.069	0.071	0.069	0.067	0.067

从图6和表5可以看出,加入s-GA后,复合材料0 °C时的tanδ呈增大趋势,而60 °C时的tanδ变化不大,表明复合材料的抗湿滑性能提高,同时滚动阻力没有明显变化。分析认为:复合材料中的部分橡胶分子链在混炼和硫化过程中穿插到GA的空间结构里,形成了物理互锁结构,限制了橡胶分子链的运动;同时由于填料中s-GA外的白炭黑用量减小,也减少了白炭黑之间的内摩擦,因此tanδ没有明显增大。

2.2.4 耐磨性能

1#—6#配方复合材料的阿克隆磨耗量分别为1.545, 1.471, 1.069, 0.895, 0.764和0.683 cm³。可以看出,随着s-GA中白炭黑用量的增大,复合材料的耐磨性能明显提高。分析认为,复合材料的耐磨性能与其交联密度、填料分散性和表面活性有关。一方面,随着s-GA中白炭黑用量的增大,石墨烯片层被白炭黑有效分开,其聚集减少,石墨烯片层分散性提高,填料网络更加完善,复合材料的耐磨性能提高;另一方面,橡胶分子链在加工过程中穿插到GA的孔洞结构中,形成一定程度的物理互锁结构,使复合材料的交联密度增大,耐磨性能提高。

3 结论

利用白炭黑偶联GA制得s-GA,通过机械共混法制备s-GA/白炭黑/SBR复合材料。GA与白炭黑协同作用,减少了石墨烯片层在橡胶中的聚集;同时s-GA与橡胶分子链形成互锁结构,限制了橡胶分子链的运动,增大了二者之间的作用力。这种特殊的微观结构使SBR复合材料的硫化特性、拉伸性能、抗湿滑性能和耐磨性能均得到提高。

参考文献:

- [1] 陈俊敏,刘长安,王国斌.炭黑对橡胶补强机理的研究[J].沈阳化工,1994,33(4):28-31.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [3] Zhan Y, Wu J, Xia H, et al. Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-assisted Latex Mixing and In Situ Reduction Process[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 296(7): 590-602.
- [4] Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2508.
- [5] 苏甜,谢丽丽,郑龙,等. 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[J]. 橡胶工业,2019,66(12): 908-916.
- [6] 汪传生,张鲁琦,常天浩,等.干冰在氧化石墨烯/白炭黑/天然橡胶复合材料湿法混炼中的应用研究[J]. 橡胶工业,2019,66(11): 853-857.
- [7] Li Y, Wang Q, Wang T, et al. Preparation and Tribological Properties of Graphene Oxide/Nitrile Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2): 730-738.
- [8] Hu H, Zhao L, Liu J, et al. Enhanced Dispersion of Carbon Nanotube in Silicone Rubber Assisted by Graphene[J]. Polymer, 2012, 53(15):

3378–3385.

- [9] 杨化喜, 张继阳, 李红霞, 等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料的国内外现状与研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2018, 39(6): 54–63.
- [10] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The Chemistry of Graphene Oxide[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(1): 228–240.
- [11] Serra J, González P, Liste S, et al. FTIR and XPS Studies of Bioactive Silica Based Glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 332(1): 20–27.

[12] Duran A, Serna C, Fornes V, et al. Structural Considerations about SiO_2 Glasses Prepared by Sol-Gel[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, 82(1): 69–77.

[13] Krishnamoorthy K, Veerapandian M, Mohan R, et al. Investigation of Raman and Photoluminescence Studies of Reduced Graphene Oxide Sheets[J]. Applied Physics A, 2012, 106(3): 501–506.

[14] Moon I K, Lee J, Ruoff R S, et al. Reduced Graphene Oxide by Chemical Graphitization[J]. Nature Communications, 2010, 1: 73.

收稿日期: 2020-02-22

Preparation and Properties of Graphene Aerogel/Silica/SBR Composites

LI Jiarui¹, XIE Lili², TU Jingwan¹, ZHENG Long¹, XU Zongchao¹, ZHANG Liqun¹, 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: Graphene aerogel (GA) was prepared by sol-gel and freeze drying method, and silica/GA composite filler (s-GA) was prepared by GA and silica complexing. The s-GA/silica/styrene-butadiene rubber (SBR) composites were prepared by mechanical blending and their properties were studied. The results showed that, silica was successfully complexed in the GA, the agglomeration of graphene lamellas was decreased effectively, t_{90} of the s-GA/silica/SBR composites were shortened, and the wet skid resistance were improved. When the dosage ratio of GA/silica was 1/5, the tensile strength and elongation at break of the s-GA/silica/SBR composites were the highest. As the dosage of silica in s-GA increased, the wear resistance of s-GA/silica/SBR composites were improved.

Key words: graphene aerogel; silica; SBR; composite filler; composite; dynamic mechanical property; wear resistance

玲珑轮胎在长春投建生产基地 山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)发布公告称,公司决定在长春汽车经济技术开发区建设国内第5个生产基地,计划总投资48.94亿元,分3期建设年产能1 400万条高性能子午线轮胎和20万条翻新轮胎项目。

玲珑轮胎表示,长春汽车经济技术开发区聚集着一汽集团多家全资和控股整车制造企业,形成了年产120万辆轿车、20万辆卡车的能力,入驻园区可缩短配套半径,提升产业链效率。

此前,玲珑轮胎提出过“5+3”战略,即国内5个生产基地、海外3个生产基地。目前,该公司在国内已拥有山东招远本部、山东德州、广西柳州、

湖北荆门4个生产基地,其中荆门基地规划年产能1 446万套高性能子午线轮胎,预计2023年达产;在吉林长春建设的国内第5个生产基地,预计2025年达产。而在海外,泰国玲珑现已达到年产1 700万套高性能子午线轮胎的能力,欧洲玲珑(塞尔维亚)年产能规划1 362万套高性能子午线轮胎,预计2025年全部达产,第3个海外生产基地将于2021年前确定选址。

最近,玲珑轮胎已将“5+3”战略升级为“6+6”战略,即国内6个生产基地、海外6个生产基地。玲珑轮胎未来将加大力度实施零售网络建设,扩大全球范围内的品牌店数量。

(摘自《中国化工报》,2020-04-03)