

碳材料在橡胶中的应用研究进展

李明华^{1,2}, 邵梦珠¹, 周 康¹, 柯罗岚¹, 常树林¹, 陈晋阳²

(1. 合肥学院 化学与材料工程系, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽中鼎橡胶密封件股份有限公司, 安徽 宁国 242300)

摘要:综述各种碳材料复合橡胶的发展及研究进程, 主要介绍石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管等碳系材料结构、功能化方式及橡胶复合材料加工方法。碳材料不仅能较大幅度地改善橡胶的各种基础性能, 而且可赋予橡胶很多新的功能, 如热量传导、电荷传输, 因而能够提高橡胶制品性价比和档次。

关键词:橡胶复合材料; 石墨烯; 氧化石墨烯; 碳纳米管

中图分类号: TQ330.38⁺3 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2015)11-0697-06

碳作为自然界分布最普遍元素之一, 原子之间的成键方式多样, 易形成结构和性质迥然不同的同素异形体。从传统的炭黑到最新的二维石墨烯, 碳材料一直以其独特而优异的物理、电学和热学等性质在材料科学领域具有不可替代的地位和作用^[1]。碳类型材料作为橡胶补强填充剂, 可增强其物理、热学、电学和气/液阻隔等多方面的性能, 且可降低橡胶制品生产成本。但其也有着很多缺陷, 如在橡胶基体中容易发生团聚, 不能充分发挥其应有的功能作用^[2]。因此, 对碳材料的深度功能化及其应用研究也成了关注热点。随着“2025 计划”的提出, 相信碳材料的研究热度将会持续升温。

本工作对多种类型的碳材料在橡胶中应用而形成的各种橡胶复合材料的研究进展进行综述。

1 常见碳材料的性质及其在橡胶中的应用

1.1 石墨

石墨作为一种自然元素矿物, 具有典型的层状结构, 石墨层间流动着的 p 电子使其容易被浓硝酸、浓硫酸等具有氧化性的物质氧化成可膨胀石墨, 并且这些流动的电子使石墨具有良好的导电性。但由于其片层结构导致石墨表面光滑, 在

填充橡胶过程中容易发生滑移, 不易与橡胶基体良好地结合, 因此对石墨改性及其在橡胶中的应用成为研究者的关注点之一。

杨建等^[3]采用乳液共混、直接共混及溶液共混等方法制备了膨胀石墨/丁腈橡胶(NBR)复合材料, 其中采用乳液共混制备出同时具有插层和剥离结构的纳米复合材料。研究表明: 随着膨胀石墨用量的增大(5~10 份), 乳液共混制得的纳米橡胶复合材料的 100% 定伸应力提升将近 100%, 其邵尔 A 型硬度和拉伸强度也有明显增大。此外还发现在 NBR 中加入预先分散的纳米石墨片层, 可以降低 NBR 的摩擦因数和磨损率, 使纳米橡胶复合材料具有优异的物理性能和功能特性。傅伟宁等^[4]采用熔融共混法制备丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)/石墨/NBR 导热复合材料, 研究 NBR、ABS 高胶粉及石墨用量对 ABS 复合材料导热及物理性能的影响。结果表明: 以 NBR 作为 ABS 复合材料的增韧剂, 随着石墨含量的增大, 增韧效果反而下降, 但 ABS 复合材料的热导率提高到纯 ABS 的 5 倍, 热分解温度提高 40 ℃ 左右, 热膨胀系数减小。当 ABS/石墨/NBR 的并用比为 60/15/25 时, 复合材料热导率为纯 ABS 的 2 倍, 缺口冲击强度达 21.8 kJ·m⁻², 明显高于纯 ABS(2.6 kJ·m⁻²)。

何燕等^[5]采用聚丙烯酸酯包覆改性石墨, 然后将其填充到天然橡胶(NR)中, 研究改性石墨对复合材料导热和物理性能的影响。结果表明: 石墨经聚丙烯酸酯改性后降低了自身表面的活性,

基金项目: 安徽省科技厅自然科学基金资助项目(1408085QE81); 国家大学生创新训练计划项目(201311059020, 201311059021, 201311059023)

作者简介: 李明华(1981—), 男, 江西九江人, 合肥学院讲师, 博士, 主要从事功能化碳纳米材料研究。

改善了聚集作用,同时由于其被包覆,表面粗糙度提高、有机基团增多,使得石墨与橡胶间的作用增强,同时促成了更多导热网链和“桥接”导热通道的形成;当石墨与改性单体的质量比为 10/1、软硬段单体的质量比接近 1/1 时,所改性石墨填充 NR 的热导率较高。陈静等^[6]采用改性石墨矽石粉补强 NR,并研究其对 NR 性能的影响,结果表明:石墨矽石粉补强胶料与炭黑具有相似的硫化特性,焦烧时间略长。通过正交试验分析确定了石墨矽石粉的最佳改性条件:煅烧温度 800 °C,煅烧时间 1.5 h。采用石墨矽石粉补强 NR 可降低材料成本,并相应地减少石墨矽石对环境的污染,具有广泛的经济效益和社会效益。

1.2 炭黑

炭黑主要由碳元素组成,其原子排列方式类似于石墨,但在其制备过程中会引入氧、氢和氮等其他杂元素^[7]。这些杂元素主要是以羧基、羟基、醌基和内酯基等形式分布于炭黑表面,成为其主要官能团^[8],而炭黑的表面性质影响着其性能及补强作用。炭黑在橡胶工业中是仅次于橡胶位居第二的重要原料,其耗用量占橡胶用量的 40%~50%^[9],它不仅减小橡胶用量,还可显著提高橡胶的物理性能和耐磨性能并延长制品使用寿命^[10]。研究炭黑性质、改性方法及其对橡胶的补强机理对橡胶工业的发展有着重大意义。

美国固特异橡胶轮胎公司开发了一项被称为“BioTred”的新技术,即以改性淀粉部分替代炭黑或白炭黑用于轮胎胎面胶,可消除静电、降低滚动阻力和噪声。艾军伟等^[11]采用偶联剂 Si69 包覆改性的淀粉部分替代炭黑制备改性淀粉/炭黑/NR 复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:与未改性淀粉/炭黑/橡胶复合材料相比,偶联剂 Si69 改性淀粉降低了复合材料的滚动阻力,提高了压缩疲劳性能和耐热空气老化性能。

邓毅^[12]研究了炭黑对橡胶的补强机理,结果表明:炭黑表面的纳米结构使橡胶分子链网络缠绕在炭黑表面,并将外来应力分散到其他分子网络上,共同分担应力,从而使橡胶体系避免迅速破坏。同时,胶料的 300%定伸应力增大,胎面变形小,可以降低轮胎滚动阻力,而耐磨性能不受影响。由于轮胎具有安全性好、滚动阻力小、生热

低、寿命长的综合优势,开发这种表面纳米结构发达的低滞后新品种炭黑将是我国炭黑工业下一步的研究方向。

1.3 石墨烯

石墨烯是一种二维晶体,由碳原子按六边形排列,并相互连接,其结构非常稳定。石墨烯是已知最薄的一种材料,并且具有极大的比表面积($2\,600\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),是构成其他石墨材料的基本单元^[13]。它所具有的超强的导电性和强度等特点使其拥有良好的市场前景。

1.3.1 石墨烯/橡胶复合材料的物理性能

石墨烯填充橡胶的物理性能优于其他碳系填充橡胶。Y. H. Zhan 等^[14]研究发现:与纯 NR 相比,石墨烯质量分数为 0.02 的石墨烯/NR 复合材料的拉伸强度增大 47%,而炭黑/NR 和碳纳米管/NR 复合材料的拉伸强度分别只增大 6%和 9%,复合材料的定伸应力、撕裂强度的增幅较其他碳系填充复合材料也更加显著。

J. Wu 等^[15]采用硅烷偶联剂改性氧化石墨烯填充 NR,发现当石墨烯质量分数为 0.003 时,橡胶的拉伸强度增大 100%,拉伸模量增加 66%,而极限应变基本保持不变。K. K. Sadasivuni 等^[16]研究发现:当石墨烯质量分数为 0.05 时,丁基橡胶(IIR)的杨氏模量由原来的 0.9 MPa 提高至 1.91 MPa,拉伸强度由 0.8 MPa 增大至 2.7 MPa,拉伸伸长率由 160%增大到 220%。与炭黑和碳纳米管相比,石墨烯在物理性能方面具有更好的补强效果,其原因分析如下:(1)石墨烯可诱导更强的机械结合和吸附,使之具有柔韧性和较小的厚度,导致石墨烯在纳米尺寸上有折皱的拓扑结构^[17];(2)石墨烯具有较大的比表面积;(3)石墨烯具有优异的物理性能,被认为是迄今为止发现的强度最高的材料^[18],石墨烯的理论模量约为 1.05 TPa ^[19],而碳纳米管的模量为 450 GPa ^[17,20-21];(4)石墨烯更利于 NR 应力诱导结晶,而应变诱导结晶是补强 NR 复合材料的关键因素。

1.3.2 石墨烯/橡胶复合材料的电学性能

J. S. Kim 等^[22]通过十六烷基三甲基溴化铵对石墨烯进行表面改性,并通过凝聚制得石墨烯/丁苯橡胶(SBR)纳米复合材料,该复合材料具有很好的热稳定性和导电性。Y. H. Zhan 等^[14,23]将

石墨烯与天然胶乳在静态热压条件下混合,制得渗滤阈值体积分数为 6.2×10^{-3} 的石墨烯/NR 复合材料,该材料表现出良好的导电性能、物理强度。当石墨烯体积分数为 0.001 78 时,复合材料的电导率为 $0.03 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,比传统复合材料提高 5 个数量级,且硫化胶的交联密度、弹性模量及热导率随着石墨烯含量的增大而增大。Z. Chen 等^[24]以镍泡沫为模板,通过 CVD 法制备三维石墨烯泡沫,再将二甲基硅橡胶浇注到石墨烯泡沫中制备复合材料。当石墨烯质量分数为 0.005 时,复合材料电导率高达 $1\,000 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

王庆念等^[25]以石墨烯和乙炔炭黑分别填充顺丁橡胶(BR),并研究其导电性能和物理性能。结果显示:随着石墨烯用量的增大,石墨烯/BR 复合材料的焦烧时间和正硫化时间缩短,转矩增大;当石墨烯用量达到 5 份时,石墨烯/BR 复合材料的体积电阻率达到 $1.8 \times 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$,复合材料中石墨烯用量的逾渗阈值为 5 份;石墨烯/BR 复合材料(石墨烯用量为 7 份)的物理性能与乙炔炭黑/BR 复合材料(乙炔炭黑用量为 50 份)相当。李超群等^[26]通过乳液共混法,采用 NR/SBR 与石墨烯复合成功制得具有剥离结构的石墨烯/NR/SBR 纳米复合材料。研究结果表明:由于石墨烯在橡胶乳液中具有较好的分散性,并且石墨烯表面的含氧官能团大部分得到还原,因此复合材料具有较好的导电性能。复合材料导电石墨烯体积分数的逾渗阈值约为 0.01,而当石墨烯质量分数为 0.05 时,复合材料电导率达到 $0.12 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

V. K. Singh 等^[27]利用热还原氧化石墨烯填充 NBR,通过波导方法测定复合材料的介电常数和磁导率,研究复合材料的微波吸收能力。结果表明:当热还原氧化石墨烯质量分数为 0.10 时,复合材料在 7.5~12 GHz 宽频率范围内具有高的反射损耗(大于 10 dB),在 9.6 GHz 时达到最大值(57 dB)。石墨烯的应用为发展高微波吸收能和轻质量的复合材料提供了可能性,在降低航空体系雷达横截面积中有巨大的潜在应用。

1.3.3 石墨烯/橡胶复合材料的热学性能

石墨烯具有优异的导热性能,它的理论热导率为 $4\,000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ^[28-30],可在一定程度上提高其填充橡胶的导热性能。Y. H. Zhan 等^[14]

研究发现:当石墨烯质量分数为 0.02 时,NR 热导率由原来的 $0.174 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 提高到 $0.196 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。S. H. Song 等^[31]研究发现:当石墨烯质量分数为 0.05 时,石墨烯/SBR 复合材料的热导率与未填充橡胶相比提高了近 20%,而相同含量的炭黑和石墨填充 SBR 复合材料的热导率分别仅提高了 2.4%和 10%。热稳定性是橡胶材料的重要性能之一,J. Li 等^[32]研究发现石墨烯的加入可使橡胶的分解温度升高,且石墨烯含量越高,复合材料的分解温度也越高。

近年来,石墨烯对复合材料其他方面改性也被关注。Z. H. Tang 等^[33]研究了石墨烯对橡胶复合材料的气体阻隔性的影响。结果显示:石墨烯可显著降低复合材料的气体渗透率,当石墨烯的体积分数为 0.036 时,复合材料的气体阻隔性下降了 40%。Y. Fu 等^[34]通过控制石墨烯在聚乳酸(PLA)材料中的分散和分布以提高其导电性,并发现功能化的石墨烯与活性基团的选择性定位,稳定了 PLA 共混物的相态结构,降低了两相之间的界面张力。C. F. Matos 等^[35]分析了 NR 乳液、还原态氧化石墨烯或氧化石墨烯形成多功能纳米复合材料的绿色路线,实现了可生物降解和降低污染的目标。J. H. Wei 等^[36]研究了烯丙基功能化的石墨烯复合氟橡胶的热稳定性。结果显示:与氧化石墨烯相比,还原态氧化石墨烯填充氟橡胶表现出良好的热稳定性,但还原态氧化石墨烯并未参与交联反应,对物理性能的影响较为有限;而还原态烯丙基功能化石墨烯能够参与交联反应,填充胶表现出更好的热稳定性和物理性能。该研究为生产功能性聚合物提供了有效方法,有助于激发更多材料创新设计,以满足极端环境中的工业和国防需要。

1.4 氧化石墨烯

氧化石墨烯是石墨烯的氧化物,其表面引入很多含氧官能团,使单一的石墨烯变得复杂。氧化石墨烯复合材料包括聚合物类复合材料与无机类复合材料,在石墨烯材料中占有重要地位,具有广泛的应用领域,其表面改性也成为人们关注的热点。氧化石墨烯制备简单、原材料来源丰富且成本低,一直以来均作为纳米材料应用于橡胶中以提高性能。

X. Bai 等^[37]采用 Hummers 法制得化学剥离氧化石墨烯,将其与氢化羧基丁腈橡胶共混制备氧化石墨烯/氢化羧基丁腈橡胶复合材料,当氧化石墨烯体积分数为 0.004 4 时,复合材料的拉伸强度和弹性模量分别提高了 50% 和 100%。B. Y. Chen 等^[38]将氧化石墨烯和三元乙丙橡胶/石油树脂共混,制得氧化石墨烯在聚合物中均匀分散的复合材料,当氧化石墨烯的质量分数为 0.005 时,复合材料的拉伸强度增大了 1.1 MPa,拉伸模量提高了 130%,表现出更高的填料-聚合物相互作用及更低的阻尼性能。

Y. Q. Li 等^[39]将不同用量的氧化石墨烯通过溶液共混法填充到 NBR 中,试验结果表明:氧化石墨烯/NBR 复合材料在干、湿条件下的耐磨性在一定范围内均随着氧化石墨烯用量的增大而提高。Z. H. Tang 等^[38]将氧化石墨烯与丁苯吡橡胶 (PSBR) 通过胶乳共凝聚,在原位形成离子键合界面,制得氧化石墨烯/PSBR 复合材料。该复合材料与普通氢键界面键合的材料相比具有显著的补强效果,硫化胶热稳定性提高,硫化性能、动态力学性能均明显改善,当氧化石墨烯体积分数为 0.036 时,硫化胶的气体渗透率降低了 40%,储能模量与未填充胶相比上升了 21 倍,模量增加 7.5 倍,拉伸强度增大 3.5 倍。H. Kang 等^[40]研究发现加入体积分数为 0.019 的氧化石墨烯于羧基丁腈橡胶 (XNBR) 中,能够使复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别增大 357% 和 117%。

S. Z. Moghaddam 等^[41]利用氧化石墨烯的两亲性使其在油水界面自组装成单层,利用氧化石墨烯片层热力学特性在液滴表面进行有利吸附,从而作为形成良好分散复合材料的第一步。该方法避免了采用超声和进一步混合操作,还不破坏石墨烯片层结构。利用其填充 NR 后,不仅提高了模量和拉伸强度,还对拉伸伸长率影响较小。Y. Y. Mao 等^[42]研究了氧化石墨烯对 SBR 的补强作用。试验结果表明:该复合材料的物理性能是炭黑/SBR 复合材料的 6 倍,且具有较低的密度和良好的气体阻隔能力;另外,氧化石墨烯/白炭黑/SBR 复合材料具有优异的耐摩擦性能和低滚动阻力,使其在绿色轮胎中有着巨大的应用潜力。

1.5 富勒烯

富勒烯是一种完全由碳组成的中空分子,呈球状、椭球状、柱状或管状,结构中除了六元环外,还可能存在五元环和七元环。富勒烯具有特殊的结构及性质,可将其作为新型功能填料引入橡胶体系,以提升橡胶的物理性能、热稳定性,改善胶料的加工性能^[43]。

C. Franco 等^[44]采用臭氧氧化富勒烯,在其表面引入羰基等活性官能团,研究发现改性后的富勒烯易溶于无水乙醇和丙酮,将其与顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶共混,得到的顺式 1,4-聚异戊二烯橡胶的热稳定性和抗氧化性能均提高。C. Franco^[45]和 B. Jurkowska 等^[46]分别研究了 C₆₀ 富勒烯对 NR 性能的影响,发现 C₆₀ 不仅能提高 NR 的弹性、硬度和模量,而且能提高硫化胶的热稳定性和抗热氧化性,减少生热。

1.6 碳纤维

碳纤维兼具碳材料的强抗拉力和纤维柔软可加工性两大特征,是一种物理性能优异的新材料。其密度不到钢的 1/4,但强度却非常高,耐腐蚀性出类拔萃,是新一代的补强纤维。含碳纤维的复合材料具有轻而强、轻而刚、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、结构尺寸稳定等特点。

陶慧等^[47-48]研究了碳纤维用量对碳纤维/BR 复合材料性能的影响。结果表明:随着碳纤维用量的增大,碳纤维/BR 复合材料的硫化程度和门尼粘度增大、加工性能下降,邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐增大,导热率明显增大、导热性能提高;当碳纤维用量为 125 份时,复合材料的导热率比空白样提高 193%。

1.7 碳纳米管

碳纳米管中碳原子主要以 sp^2 杂化为主,在其空间拓扑结构中又有着同时具有 sp^2 和 sp^3 混合杂化的化学键,而这些 p 轨道彼此交叠在碳纳米管表面时,形成高度离域化的大 π 键,是其与一些具有共轭功能的大分子复合的化学基础。碳纳米管的独特结构使其具有许多优良的性能,如比表面积大、强度高、韧性好、密度小、导热性和导电性优良等。它的出现迅速成为了物理、化学及材料科学领域的关注热点。在橡胶工业中,将碳纳米管填充各种橡胶材料以提高其导热、导电及物

理性能等成为发展趋势。由于碳纳米管自身有着很高的表面自由能,易发生团聚现象,因此在填充使用时,需要提高其分散性和相容性。

隋刚等^[49]对碳纳米管/NR 复合材料的物理性能进行了研究。结果表明:与炭黑填充 NR 相比,碳纳米管在机械混炼过程中混入速度快,温升幅度小,功率消耗低,胶料的硫化返原现象减轻;其弹性模量和玻璃化温度高,弹性及动态压缩性能好,热降解稳定性较高。李芬等^[50]研究了球磨法短切碳纳米管及其填充 NR 的性能。研究发现:球磨法可有效降低碳纳米管长径比,且随着碳纳米管长度的减小,其比表面积增大、混炼加工性能变好;碳纳米管能够显著增大 NR 的定伸应力,随着球磨时间的延长,碳纳米管/NR 复合材料的定伸应力逐渐减小。当球磨时间为 5 h 时,复合材料的热导率基本不变甚至有小幅提高,之后随着球磨时间的进一步延长,热导率开始下降。

2 结语

随着“工业 4.0”及“2025 计划”的实施,碳材料填充橡胶的多样化、功能化以及实用化更加符合当今材料科学的发展趋势,其特殊结构、优异性能在高分子材料及其他领域展现了广阔的应用前景。碳材料填充橡胶,带给橡胶工业很大的提升,而在今后的研究中,尤其应关注能够规模化生产的碳纳米管、石墨烯纳米材料,进一步解决其在橡胶基体中均匀分散和在其表面构建不同功能分子结构,并构建具有强烈相互作用的橡胶-碳纳米材料界面结合层的问题。制备具有不同功能的高端橡胶复合材料,仍会是研究者的主要关注方向。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. Nat. Mater., 2007, 6(3): 183-191.
- [2] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials[J]. Journal of Jinan University: Natural Science & Medicine Edition, 2011, 18(16): 2073-2094.
- [3] 杨建, 田明, 贾清秀, 等. 丁腈橡胶/石墨纳米复合材料的制备、结构及性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28(1): 1-5.
- [4] 傅伟宁, 张云灿, 韦亚兵, 等. ABS/石墨/NBR 导热复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(7): 95-98.
- [5] 何燕, 闫海泉, 张江辉, 等. 聚丙烯酸酯改性石墨及其对天然橡胶导热性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(4): 291-

- 294.
- [6] 陈静, 许涛, 杨日敏, 等. 改性石墨矽石粉补强天然橡胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2013, 60(1): 29-32.
- [7] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 9.
- [8] Mahapatra S P, Tripathy D K. Dynamic Mechanical Properties of Conductive Carbon Black Reinforced Closed Cell Microcellular Oil Extended EPDM Rubber Vulcanizates: Effect of Blowing Agent, Temperature, Frequency, and Strain[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 102(2): 1600-1608.
- [9] 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(4): 28-31.
- [10] 朱永康. 橡胶用补强炭黑发展的新动向[J]. 弹性体, 2008, 18(6): 72-76.
- [11] 艾军伟, 刘芳, 曾宗强, 等. 偶联剂 Si69 包覆改性淀粉/炭黑/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(12): 709-715.
- [12] 邓毅. 炭黑表面的纳米结构对橡胶的补强作用[J]. 轮胎工业, 2003, 23(7): 387-391.
- [13] Singh V, Joung D, Lei Z, et al. Graphene based Materials: Past, Present and Future[J]. Prog. Mater. Sci., 2011, 56(8): 1178-1271.
- [14] Zhan Y H, Wu J K, Xia H S, et al. Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-assisted Latex Mixing and in Situ Reduction Process[J]. Macromol. Mater. Eng., 2011, 296(7): 590-602.
- [15] 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.
- [16] Sadasivuni K K, Saiter A, Gautier N, et al. Effect of Molecular Interactions on the Performance of Poly(isobutylene-co-isoprene)/Graphene and Clay Nanocomposites[J]. Colloid Polym. Sci., 2013, 291(7): 1729-1740.
- [17] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites[J]. Nat. Nanotechnol., 2008, 3(6): 327-331.
- [18] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [19] Liu F, Ming P B. Abinitio Calculation of Ideal Strength and Phonon Instability of Graphene in Tension[J]. Phys. Rev. B, 2007, 76(6): 064120.
- [20] Rafiee M A, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content[J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 3884-3890.
- [21] Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, et al. Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites[J]. Small, 2010, 6(2): 179-183.

- [22] Kim J S, Hong S, Dong W P, et al. Water-borne Graphene-derived Conductive SBR Prepared by Latex Heterocoagulation[J]. *Macromol. Res.*, 2010, 18(6): 558-565.
- [23] Zhan Y H, Lavorgna M, Buonocore G, et al. Enhancing Electrical Conductivity of Rubber Composites by Constructing Interconnected Network of Self-assembled Graphene with Latex Mixing[J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(21): 10464-10468.
- [24] Chen Z, Ren W, Gao L, et al. Three-dimensional Flexible and Conductive Interconnected Graphene Networks Grown by Chemical Vapour Deposition[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(6): 424-428.
- [25] 王庆念, 刘寅. 石墨烯填充顺丁橡胶导电复合材料的研究[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(11): 650-654.
- [26] 李超群, 李映虎, 廖双泉, 等. 乳液法制备天然橡胶/丁苯橡胶/石墨烯纳米复合材料及性能研究[J]. *广东化工*, 2013, 40(18): 18-19.
- [27] Singh V K, Shukla A, Patra M K, et al. Microwave Absorbing Properties of a Thermally Reduced Graphene Oxide/Nitrile Butadiene Rubber Composite[J]. *Carbon*, 2012, 50: 2202-2208.
- [28] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [29] Huxtable S T, Cahill D G, Shenogin S, et al. Interfacial Heat Flow in Carbon Nanotube Suspensions[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(11): 731-734.
- [30] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, et al. Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2004, 45(12): 4227-4239.
- [31] Song S H, Jeong H K, Kang Y G. Preparation and Characterization of Exfoliated Graphite and Its Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites[J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2010, 16(6): 1059-1065.
- [32] Li J, Deng B, Li X, et al. Properties of Functionalized Graphene/Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber Composites Prepared by an In-situ Reduction Method[J]. *J. Wuhan Univ. Technol.*, 2013, 28(1): 127-131.
- [33] Tang Z H, Wu X H, Guo B C. Preparation of Butadiene-styrene-vinyl Pyridine Rubber-graphene Oxide Hybrids through Co-congulation Process and in Situ Interface Tailoring[J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(15): 7492-7501.
- [34] Fu Y, Liu L, Zhang J. Manipulating Dispersion and Distribution of Graphene in PLA through Novel Interface Engineering for Improved Conductive Properties[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(16): 14069-14075.
- [35] Matos C F, Galembeck F, Zarbin A J G. Multifunctional and Environmentally Friendly Nanocomposites between Natural Rubber and Graphene or Graphene Oxide[J]. *Carbon*, 2014, 78(18): 469-479.
- [36] Wei J H, Qiu J. Allyl-Functionalization Enhanced Thermally Stable Graphene/Fluoroelastomer Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2014, 55(16): 3818-3824.
- [37] Bai X, Wan C Y, Zhang Y, et al. Reinforcement of Hydrogenated Carboxylated Nitrile-butadiene Rubber with Exfoliated Graphene Oxide[J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1608-1613.
- [38] Chen B Y, Ma N, Bai X. Effects of Graphene Oxide Surface Energy, Mechanical, Damping and Thermal Properties of Ethylene-Propylene-Diene Rubber/Petroleum Resin Blends[J]. *RSC. Adv.*, 2012, 2(11): 4683-4689.
- [39] Li Y Q, Wang Q H, Wang T M. Preparation and Tribological Properties of Graphene Oxide/Nitrile Rubber Nanocomposites[J]. *J. Mater. Sci.*, 2012, 47(2): 730-738.
- [40] Kang H, Zuo K, Wang Z, et al. Using a Green Method to Develop Graphene Oxide/Elastomers Nanocomposites with Combination of High Barrier and Mechanical Performance[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 92: 1-8.
- [41] Moghaddam S Z, Sabury S, Sharif F. Dispersion of rGO in Polymeric Matrices by Thermodynamically Favorable Self-assembly of GO at Oil-Water Interfaces[J]. *RSC. Adv.*, 2014, 17(17): 8711-8719.
- [42] Mao Y Y, Wen S P, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. *Scientific Reports*, 2013, 8: 2508.
- [43] Samantha W. Potential Applicability of CNT and CNT/Composites to Implement ASEC Concept: A Review Article[J]. *Solar Energy*, 2009, 83(8): 1379-1389.
- [44] Franco C, Ori O. Ozone Reaction with C₆₀ Fullerene: A Study on the Antiozonant Activity of C₆₀ Fullerene in Dienic Rubber[J]. *Polym. Degrad. Stabil.*, 1995, 48(2): 291-296.
- [45] Franco C. On the Reactivity of C₆₀ Fullerene with Diene Rubber Macroradicals. I. The Case of Natural and Synthetic Cis-1, 4-Polyisoprene under Anaerobic and Thermo Oxidative Degradation Conditions[J]. *Fullerene Science & Technology*, 2001, 9(4): 497-513.
- [46] Jurkowska B, Jurkowski B, Kamrowski P. Properties of Fullerene-containing Natural Rubber[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 100(1): 390-398.
- [47] 陶慧, 陈双俊, 张军. 碳纤维对顺丁橡胶导热性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2012, 59(5): 265-269.
- [48] 陶慧, 陈双俊, 张军. 碳纤维的表面改性对导热顺丁橡胶性能的影响[J]. *弹性体*, 2012, 22(3): 37-42.
- [49] 隋刚, 周湘文, 梁吉, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的物理性能[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2005, 45(2): 151-154.
- [50] 李芬, 王文才, 卢咏来, 等. 球磨法短切碳纳米管及其天然橡胶复合材料的性能[J]. *橡胶工业*, 2013, 60(12): 716-721.