

石墨烯在合成橡胶中的应用研究进展

崔小明

(中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500)

摘要: 石墨烯由于其独特的结构, 具有高电导率、高模量、高强度、高热导率以及大比表面积, 作为补强材料在合成橡胶工业中应用广泛。介绍石墨烯单独使用或与其他补强材料并用增强丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶以及氯丁橡胶等的应用研究进展, 指出今后应进一步探索石墨烯的改性方法, 提高石墨烯在橡胶基体中的分散性, 探讨石墨烯与其他助剂的协同作用机理, 促进石墨烯在合成橡胶领域的实际应用。

关键词: 石墨烯; 填料; 补强; 合成橡胶; 复合材料; 研究进展

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ333

文章编号: 2095-5448(2022)03-0109-08

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.03.0109



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来, 随着工业的迅速发展, 对橡胶材料提出了更高的要求, 尤其是电子、交通、能源、航空航天等高科技领域。橡胶材料正朝着功能化、精细化和多元化的方向发展, 很多应用领域如开关、传感器、密封件等都需要橡胶材料具有导电、导热、气体阻隔或电磁屏蔽等性能。然而, 橡胶的许多性能(如拉伸强度、硬度、耐磨性能、耐疲劳性能等)通常需要添加填料如炭黑、白炭黑、石墨烯、蒙脱土、碳纳米管(CNTs)等才能得以实现。

石墨烯是一种以碳原子组成的六角形蜂巢晶格的平面薄膜, 厚度只有一个碳原子大小的二维碳纳米材料。与其他碳类填料如炭黑、石墨、碳纳米管等相比, 石墨烯(包括其改性衍生产品)具有更大的比表面积、强度、弹性、热导率和电导率以及超薄、表面易于化学修饰等优点, 在很小的填充量下就能形成完善的填料网络。表面具有化学基团的石墨烯与橡胶分子链有较强的相互作用, 有利于提高复合材料的力学性能, 同时也可赋予其特殊功能。石墨烯优异的特性使其成为近年来材

料领域的研究热点^[1-3]。

本文介绍了石墨烯(包括其改性衍生产品)在丁腈橡胶(NBR)、丁苯橡胶(SBR)、丁基橡胶(IIR)、乙丙橡胶(EPR)和氯丁橡胶(CR)等中的应用研究进展, 并指出了其今后的发展方向。

1 单独且增强单一胶种的应用研究进展

1.1 在NBR中的应用

张涛等^[4]以氧化石墨烯(GO)作为分散相加入NBR基体中, 通过机械共混法和乳液法分别制备GO/NBR复合材料, 考察了加入不同用量GO对GO/NBR复合材料物理性能和耐磨性能的影响。结果表明: 与纯NBR胶料相比, GO/NBR复合材料的物理性能有较大提高; 随着GO添加量的增加, 复合材料的物理性能逐步提高。当GO的添加量为2.0 g时, 复合材料的耐磨性能最好, 熔体法和乳液法制备复合材料的磨耗指数分别为197.8%和211.8%。

殷标等^[5]采用一种改进的Hummers方法, 通过在浓硫酸中加入不同量的高锰酸钾, 制备了不同氧化程度的GO, 并将不同氧化程度的GO添加到羧基丁腈橡胶(XNBR)中制备了XNBR/GO复合材料。结果表明: 随着GO氧化程度的增大, XNBR/

作者简介: 崔小明(1966—), 男, 江西宁都人, 中国石化北京化工研究院燕山分院高级工程师, 硕士, 主要从事化工产品情报信息研究工作。

E-mail: cuixm.bjhy@sinopec.com

GO复合材料中橡胶与填料之间的相互作用变强;橡胶与填料之间较强的相互作用促进XNBR/GO复合材料中的应力传导;当高锰酸钾与石墨的质量比为3:1时,XNBR/GO复合材料的拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力和撕裂强度达到最大,相比XNBR胶料分别提高了114.6%,111.2%,269.3%和88.5%。

赵笛等^[6]采用共凝聚法制备XNBR/石墨烯纳米复合材料,并研究其共凝聚过程的影响因素。结果表明:在溶液pH值为2.0时,XNBR和石墨烯水相分散液的Zeta电位均为负值,不加凝聚剂无法使这两种粒子凝聚;氯化钙和硫酸铝具有较好的共凝聚效果;当搅拌速率达到 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上时,可形成粒径较小且均一的共凝聚粒子;调节凝聚温度可控制共凝聚粒子的粒径。

张林等^[7]以NBR为基体,添加由改进Hummers法制备的GO和经过表面改性的GO,制备出具有较高阻尼性能的阻尼材料,研究NBR/GO和NBR/改性GO共混物的阻尼与耐老化性能。结果表明:将GO与改性GO加入NBR中后,共混物的损耗因子($\tan\delta$)增大,且其耐老化性能也有所改善;添加少量GO时,其耐老化性能较好;添加改性GO时,改性GO添加量对共混物的耐老化性能影响不明显,GO和改性GO的分散性与共混物耐老化性能成正相关性。通过微观分析发现,团聚是共混物耐老化性能下降的主要原因,而添加GO和改性GO后所形成的界面效应则是其阻尼性能和耐老化性能优良的主要原因。

王小蕾等^[8]采用水合肼/过氧化氢催化体系对NBR胶乳进行原位加氢,制得氢化NBR(HNBR)胶乳,并以乳液共混的方式将石墨烯浆料与HNBR胶乳共混制备石墨烯/HNBR纳米复合材料,并考察了石墨烯用量和添加顺序对石墨烯/HNBR纳米复合材料性能的影响。结果表明:随着石墨烯用量的增大,石墨烯/HNBR纳米复合材料的物理性能明显提高,导热性能也随之提高,且在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍具有较好的导热性能;石墨烯在NBR胶乳原位加氢之前加入石墨烯分散均匀,可赋予纳米复合材料优异的物理性能和导热性能。

赵洪国等^[9]采用四氧化三铁负载对石墨烯进行改性,并制备了石墨烯/NBR复合材料。结果表

明:改性石墨烯与NBR基体相容性好,并具有较高的增强效应;复合胶料的储能模量(E')增大,玻璃化转变温度(T_g)向高温方向移动,其磁效应与超顺磁材料相似。

陈邦琼等^[10]通过界面还原法制备聚苯胺(PAN)改性还原石墨烯(PAN-RGO),将PAN-RGO作为添加剂与NBR反应制得PAN-RGO/NBR复合材料,并研究了PAN-RGO添加量对复合材料性能的影响。结果表明:随着PAN-RGO添加量的增大,PAN-RGO/NBR复合材料的拉断伸长率和撕裂强度呈先增大后减小的趋势,当PAN-RGO添加量为0.3份时达到最大;随着PAN-RGO添加量增大,PAN-RGO/NBR复合材料的硬度呈增大趋势。

1.2 在SBR中的应用

陆铭等^[11]以湿法制备的石墨烯/SBR母粒作为添加助剂,研究不同用量石墨烯/SBR母粒对SBR性能的影响。结果表明:当石墨烯用量为0.125份时,其在胶料中的分散性和耐磨性能良好,生热和滚动阻力低;石墨烯用量越大,胶料的抗切割性能越好。

苏甜等^[12]以十八胺(ODA)对GO进行改性,采用乳液复合法制备ODA功能化GO(ODA-GO)/乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:ODA-GO在ESBR中的分散性良好,少量ODA-GO在ESBR中能够形成较强的填料网络;与ESBR胶料相比,ODA-GO/ESBR复合材料在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 增大, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 减小;随着ODA-GO用量的增大,复合材料的物理性能和气密性提高。

孙斌等^[13]利用分子动力学模拟和Reax FF反应力场,考察了加入GO后SBR的力学性能,包括弹性模量、硬度、摩擦性能等。模拟结果表明,加入GO后,复合材料的弹性模量相比于纯SBR胶料提高77%,硬度提高20.30%,摩擦因数降低18%,磨损率降低38%。通过计算摩擦过程中GO和SBR之间氢键能和结合能的变化,提出了摩擦性能增强的机制。在摩擦过程中,SBR基体和GO之间的结合能逐渐增大,结合能的增大使得应力能够很好地从SBR基体转移到强度更高的GO上,从而提高复合材料的摩擦性能。

陈杨等^[14]为了提高GO在SBR中的分散性,采

用离子液体氯化1-烯丙基-3-甲基咪唑(AMIMCl)对GO进行改性,得到了离子液体改性GO(GO-IL)。通过乳液混合法制备了GO-IL/SBR复合材料,研究了GO-IL/SBR硫化胶的热稳定性。结果表明:与未改性的GO相比,GO-IL能明显提高SBR硫化胶的热稳定性;当填料用量为5份时,GO-IL/SBR硫化胶的最大热失重温度和热降解活化能分别比GO/SBR硫化胶提高了4℃和17.35 kJ·mol⁻¹。

贺东硕等^[15]将预分散石墨烯应用到SBR中,考察了预分散石墨烯的微观结构及其对SBR加工性能和硫化胶物理性能的影响,并与石墨烯原粉进行了对比。结果表明:石墨烯均匀分散在SBR基体中;预分散石墨烯填充到SBR中后,混炼胶的门尼粘度下降;随着石墨烯用量的增大,混炼胶的焦烧时间和正硫化时间明显缩短,含有预分散石墨烯的混炼胶正硫化时间的缩短趋势更为明显;随着石墨烯用量的增大,SBR硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能逐渐提高,且预分散石墨烯对SBR硫化胶物理性能的改善效果明显优于石墨烯原粉。

何俊宽等^[16]采用乳液共混法将GO和SBR胶乳共凝聚制得GO/SBR硫化胶,并研究了GO用量对SBR的物理性能、热稳定性和导热性能的影响。结果表明:随着GO用量的增大,GO/SBR硫化胶的物理性能、热稳定性及导热性能均得到提高;当GO用量为5份时,GO/SBR硫化胶的拉伸强度和撕裂强度分别比SBR硫化胶提高了332%和300%,最大热分解温度提高了14.07℃,热扩散系数提高了13.6%,导热系数提高了16.8%。

徐霞等^[17]采用石墨烯纳米片作为发热材料,以水性SBR为基体,制备了定向排列石墨烯/SBR复合材料,并探究了石墨烯的含量对复合材料电热性能的影响。结果表明:当石墨烯质量分数为0.03时,复合材料的电导率为0.53 S·cm⁻¹;复合材料的电热性能随电导率和电压的增大而提高,当施加12 V的激励电压时,复合材料的加热饱和温度为88℃。

1.3 在IIR中的应用

刘欣等^[18]以天然石墨为原料通过改进的Hummers法制备了GO,并用ODA对GO进行了改性。采用溶液共混法制备了溴化丁基橡胶(BIIR)/

GO接枝ODA复合材料,并对其性能进行了研究。结果表明:改性后的石墨烯在BIIR中得到了较好的分散;加入1.5份的BIIR/GO接枝ODA复合材料的拉伸强度增大至6.67 MPa,比纯BIIR胶料的2.89 MPa提高了131.7%;拉断伸长率增大到1074%,提高了57.4%。

王广克等^[19]通过Hummers法并以硅烷偶联剂KH-550为改性剂制备改性GO。以改性GO为补强填料、IIR为橡胶基体制备改性GO/IIR复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:加入改性GO制备的复合材料的拉伸强度先增大后减小,tanδ峰值增大,阻尼温域拓宽,隔声性能略有提升;复合材料可有效抑制单层镀锌钢板的共振和吻合效应,基于其阻尼特性制备的约束阻尼隔声板的隔声性能明显提高。

1.4 在EPR中的应用

余宏伟等^[20]将石墨烯与三元乙丙橡胶(EPDM)进行机械共混,制得石墨烯/EPDM纳米复合材料,并研究了石墨烯用量对复合材料的导电、导热、物理性能以及相形态的影响。结果表明:石墨烯可以显著地改善复合材料的导电、导热和物理性能;复合材料的电导率和导热系数均随着石墨烯用量的增大而增大,经推算其导电逾渗阈值为0.013(体积分数);随石墨烯用量增大,复合材料的弹性模量和定伸应力随之增大,而拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率都呈现先增大后减小的趋势;复合材料的E'在很宽的温度范围内也显著提高,且随着石墨烯用量的增大而提高;玻璃化转变区的tanδ随着石墨烯用量的增大而减小。

贡健等^[21]将石墨烯/天然橡胶(NR)预分散母料与EPDM共混,并研究石墨烯/EPDM复合材料的硫化特性和物理性能。结果表明:在石墨烯用量较小的情况下,石墨烯/EPDM硫化胶的硬度、300%定伸应力和拉伸强度均有所提高,屈挠龟裂寿命延长;当石墨烯用量为1份时,复合材料的拉伸强度和屈挠龟裂寿命达到最大值;随着石墨烯用量的增大,复合材料的门尼粘度提高,t₂稍缩短,t₉₀延长,撕裂强度总体下降,压缩永久变形、T_g和tanδ变化不明显。

侯彦辉等^[22]为提高EPR的力学性能,由GO经过水热反应制备出大尺寸的三维泡沫状石墨

烯(GF),然后将一定量的EPR氯仿溶液分别置入不同量的GF中并将溶剂蒸干,通过直接冷压和双螺杆挤出机制备出不同质量分数的GF/EPR复合材料,并研究了GF的添加量以及直接冷压和双螺杆挤出机2种加工方式对复合材料物理性能的影响。结果表明:GF的加入能显著提高复合材料的拉伸强度;当GF质量分数小于0.01时,通过冷压制备的复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率提升明显,其中GF质量分数为0.005时,复合材料的拉伸强度提高了1.9倍,拉伸伸长率提高了28.6%;当GF质量分数不小于0.05时,经双螺杆挤出机制备的复合材料具有更高的拉伸强度,但GF质量分数不大于0.03的复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率都下降较多。

汤进等^[23]采用还原法在EPDM泡沫结构中原位生长RGO气凝胶材料,制备了RGO/EPDM泡沫双三维复合结构,并研究了GO先驱体(GOs)溶液浓度对泡沫复合材料微观结构和电磁性能的影响规律。结果表明:在不同GOs浓度下,RGO均以三维泡沫结构形态附着在EPDM泡沫骨架结构内部,分散均匀且具有较好的附着力;成分分析显示复合材料界面未发生化学反应,各部分材料仍保持其本征特性;微波反射率测试结果显示,在8~18 GHz范围内不同浓度的样品单体均未表现出明显的强电磁吸收能力,但3块样品梯度叠加后(厚度达7 mm)的吸波性能出现大幅提升,最大吸波强度达到-22.27 dB,-10 dB吸收频段为9.9~18 GHz,频宽达到8.05 GHz,显示出良好的宽频吸波性能。

1.5 在CR中的应用

刘作华等^[24]采用氢溴酸/过氧化氢溴化氧化体系对CR进行改性,得到溴化氯丁橡胶(BCR),对BCR进行GO掺杂改性,得到GO/BCR复合材料(O-BCR),并检测其物理性能。结果表明:GO以单片形式均匀分散在BCR基体中,GO表面的一COOH和—OH与BCR发生自由基接枝聚合,提高了BCR的物理性能;O-BCR复合材料与BCR胶料相比,门尼粘度提高了161%,500%定伸应力提高了46%,拉伸强度提高了11%,拉伸永久变形提高了33%。

辛华等^[25]将 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧

基硅烷(KH-570)改性石墨烯(KH-GE)作为分散相加入CR基体中,混炼制备KH-GE/CR复合材料,并考察了硫化温度、不同含量的KH-GE对复合材料物理性能和导电性能的影响。结果表明:KH-GE层间距增大,改善了其在CR基体中的分散性;KH-GE/CR复合材料较佳的硫化温度为180℃;当KH-GE用量为1.5份时,复合材料的物理性能和导电性能良好,拉伸强度、拉伸伸长率和弯曲强度分别较未添加KH-GE时提高了123%,32%和29%。

许宗超等^[26]采用乳液复合法制备GO/CR复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:GO在CR胶料中具有良好的分散性并可改善其他无机填料的分散性;GO的加入可以明显改善CR胶料的加工安全性,提高CR硫化胶的物理性能、 E' 和耐磨性能;当GO用量为5份时,GO/CR复合材料的综合性能最佳。

1.6 在其他橡胶中的应用

孙楠等^[27]采用大比表面积的石墨烯纳米片(GNP)对顺丁橡胶(BR)进行改性研究,并考察不同质量份的GNP对复合材料物理性能的影响。结果表明:GNP与BR具有良好的相容性,当GNP与BR的质量比为1:100时,复合材料的物理性能最优,拉伸强度为9.11 MPa,拉伸伸长率为221%,撕裂强度为46 kN·m⁻¹,与未添加GNP改性的复合材料相比,拉伸强度和撕裂强度分别提高了45%和24%;复合材料在不同频率范围内的 E' 均明显提高,但过量的GNP(GNP与BR的质量比大于1:100)对BR的增强效果不明显。

白延群等^[28]用不同含量的石墨烯与异戊橡胶(IR)制备出了石墨烯补强的新型IR复合材料,并对其硫化特性、拉伸强度和撕裂强度以及导电性能等进行了研究。结果表明:石墨烯能够增大IR的硫化程度,且随着石墨烯用量增大,石墨烯对IR硫化的促进效果也增强,但同时石墨烯用量的增大也会导致IR胶料 t_{10} 的缩短,影响混炼过程的安全性;石墨烯的加入能够同时增大复合材料的拉伸强度和撕裂强度,当加入0.5~1份石墨烯时,复合材料的综合物理性能最好;加入2份石墨烯,复合材料的电导率提高近1 000倍,达到 1.87×10^{-7} S·cm⁻¹,可制备抗静电和导电橡胶。

2 增强多种橡胶与其他补强材料并用的应用研究进展

石墨烯除了单独增强SBR, NBR, EPDM等橡胶外, 还可以增强并用胶, 也可以与炭黑、白炭黑和CNT等其他补强材料并用, 进一步改善橡胶的性能, 拓展应用领域。

李亚思等^[29]以尿素和GO为原料, 通过直接研磨负载和在氮气保护气氛下煅烧的方法制备出氮掺杂石墨烯[石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)/RGO], 通过机械共混制备出 $g-C_3N_4$ /RGO/白炭黑/SSBR复合材料, 并对其性能进行研究。结果表明: $g-C_3N_4$ /RGO与白炭黑两种填料在橡胶基体中能够实现相互分散; $g-C_3N_4$ /RGO等量部分替代白炭黑可以改善复合材料的物理性能和动态力学性能; 当 $g-C_3N_4$ /RGO用量为5份时, 复合材料的综合物理性能最佳, 压缩生热和滚动阻力最低。

郑龙等^[30]采用乳液共混与机械剪切法制备GO/白炭黑/SBR纳米复合材料, 并对其综合性能进行研究。结果表明: 两种并用填料在橡胶基体中均能达到纳米级分散, 且白炭黑粒子填补了GO片层间的空隙, GO的加入延长了复合材料的正硫化时间, 改变了其交联密度, 提高了其耐磨性能; GO等量替代白炭黑可以提高填料在橡胶基体中的有效体积分数, 改善复合材料的物理性能和动态力学性能; 与白炭黑填充复合材料相比, GO/白炭黑填充复合材料60℃时的 $\tan\delta$ 有所减小, 可进一步降低滚动阻力, 但其0℃时的 $\tan\delta$ 也呈现减小趋势, 对复合材料的抗湿滑性能不利。

孙晓民等^[31]采用硅烷偶联剂KH570改性GO, 并还原制备RGO。用机械共混的方法制备RGO/炭黑/EPDM复合材料, 并研究了复合材料的硫化特性、物理性能和磨耗性能。结果表明: 随着RGO添加量的增大, 复合材料的拉伸强度增大, 当RGO添加量为1.5份时, 复合材料的拉伸强度达到峰值(21.3 MPa), 提高了约29%, 而拉断伸长率则呈相反趋势。

曹兰等^[32]采用球磨工艺制备RGO/CNTs/MgCl₂负载型钛基Ziegler-Natta催化剂, 并将此催化剂应用于异戊二烯原位聚合, 可得到反式-1,4-结构质量分数超过0.98的反式聚异戊二烯纳米复合材料(TPIGC)。TPIGC的导电和导热性能优良,

热导率达到0.321 kW·K⁻¹。同时RGO/CNT可促使复合体系中 β 晶型含量增大, α 晶型减少甚至消失。

林广义等^[33]采用机械共混法将碳纤维和石墨烯加入到NR/顺丁橡胶(BR)并用胶中, 研究碳纤维和石墨烯的用量对并用胶性能的影响。结果表明: 随着碳纤维和石墨烯用量的增大, 胶料的门尼粘度、最小和最大转矩、定伸应力增大, 拉伸强度和拉断伸长率呈减小趋势; 当碳纤维/石墨烯并用比为3:1时, 硫化胶的物理性能、动态力学性能和导热性能最佳, 碳纤维/石墨烯在橡胶基体中的分散性较好; 石墨烯用量不少于2份时, 可明显提高并用胶的抗静电性。

殷俊等^[34]通过改进的Hummers方法制备了GO, 采用乳液共混法制备了GO/NR-NBR复合材料, 并对其物理性能等进行了研究。结果表明: 所得GO含有大量的含氧官能团, 其氧化效果较好; 橡胶基体中GO分散均匀, 且GO/NR-NBR复合材料的拉伸断面粗糙程度显著增大; GO的填充可提高复合材料的表观交联密度; GO/NR-NBR复合材料的物理性能随着GO含量的增大而改善, 当GO质量分数为0.03时, GO/NR-NBR复合材料的邵尔A型硬度、100%定伸应力和拉伸强度分别提高了10.5%, 67.3%和53.3%, 拉断伸长率降低了9.6%。

张林等^[35]以NBR与聚氨酯(PU)为共混基体, 添加GO或片状石墨(G), 通过热压成型工艺合成GO/NBR-PU和G/NBR-PU三元体系复合材料, 研究了GO与G对NBR-PU复合材料动态力学性能的影响。结果表明: 加入GO后, 复合材料的 $\tan\delta$ 、 E' 和损耗模量(E'')随着GO含量的增大而先增大后减小, 当GO含量达到临界值(GO与NBR质量比为3%)时, 复合材料的 $\tan\delta$ 、 E' 和 E'' 表现较好; 加入G时, NBR-PU复合材料的阻尼性能和物理性能均有一定的增强, 但随着含量进一步增大, 阻尼性能和物理性能有所下降。

张旭敏等^[36]制备了GO/XNBR/SBR共混硫化胶, 并研究了GO对硫化胶相容性和物理性能的影响。结果表明, GO可有效改善共混硫化胶的相容性, 当GO用量为0.3份时, 共混硫化胶的物理性能达到最佳, 其100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强

度和撕裂强度分别提高了44%,107%,71%和94%。

张晓宇等^[37]采用湿法/干法两步共混的方法制备了石墨烯/炭黑/NBR纳米复合材料。将二维纳米片层状石墨烯与炭黑形成共增强体系,提高了复合材料的物理性能和耐磨性能。选用质量比分别为1/39,2/38,3/37,4/36和5/35的石墨烯/炭黑对NBR进行增强,并研究了复合材料的动态力学性能。结果表明:石墨烯和炭黑与橡胶基体之间形成二次网络结构使得复合材料的 E' 呈上升趋势;当石墨烯/炭黑的质量比为4/36时,复合材料的 E' 显著提高,拉伸强度为26.59 MPa,阿克隆磨耗指数达到319.1%,综合性能优异,石墨烯/炭黑增强效果最佳。

胡宇辰等^[38]采用超声辅助超临界 CO_2 方法制备石墨烯,经3-氨丙基三乙氧基硅烷改性后,采用预混合的方法得到硬脂酸/石墨烯母料。通过机械共混法制备NR/改性石墨烯和NBR/改性石墨烯复合材料。通过分析复合材料的导热性能、热性能和压缩生热性能的变化情况,验证石墨烯的性能与硬脂酸/石墨烯预混合对石墨烯分散的影响。结果表明,添加3份改性石墨烯时,NRC-3、NBRC-3的导热性能分别提升了108%和194%,压缩温升降低了8.9和9.9℃。该方法制备的石墨烯导热性能优异,硬脂酸/石墨烯的预混合有效地改善了石墨烯在橡胶基体中的分散性。

赵世海等^[39]研究了混炼胶停放时间、停放温度和返炼薄通次数对白炭黑/石墨烯/溶聚丁苯橡胶/BR复合材料性能的影响。结果表明:混炼胶停放和返炼均可提高石墨烯和白炭黑在复合材料中的分散性,改善复合材料的物理性能和动态力学性能;混炼胶停放时间以48 h为宜,停放温度以35℃为宜,返炼薄通次数以15为宜。

苏玉仙等^[40]采用硅烷偶联剂KH550对GO和白炭黑同时进行改性,制得KH550-GO-白炭黑复合填料,通过机械共混法制备KH550-GO-白炭黑/SBR复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:KH550改性使GO与白炭黑通过化学键作用,从而将GO的片层阻隔,促进了填料在SBR中的分散;与白炭黑/SBR复合材料相比,KH550-GO-白炭黑/SBR复合材料的交联密度、邵尔A型硬度和300%定伸应力增大,拉伸强度变化不大,60℃

时的 $\tan\delta$ 减小,耐磨性能提高。

李佳芮等^[41]采用溶胶-凝胶法和冷冻干燥法制备石墨烯气凝胶(GA),并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,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伸伸长率最大;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。

3 结语

石墨烯独特的结构使其用作合成橡胶材料的补强填料,可赋予橡胶材料高强度、高耐磨、高导电和高导热等性能,拓宽了橡胶材料的应用范围。但由于石墨烯具有极强的表面效应,易发生团聚和缠结,造成橡胶材料物理性能的降低。目前影响石墨烯/合成橡胶复合的两个关键因素为石墨烯的分散和石墨烯与橡胶基体界面的相互作用。结构完整的石墨烯表面性质稳定且层片间有较强的范德华力,由于 π - π 堆积,易发生团聚。因此进一步探索石墨烯不同的改性方法,提高石墨烯在橡胶基体中的分散性,增强石墨烯与橡胶基体之间的相互作用,是石墨烯在合成橡胶中应用的一个重要研究方向。

石墨烯与其他助剂并用,不仅可以进一步改善胶料的性能,而且可以降低生产成本。今后可进一步探讨石墨烯与其他助剂的协同作用机理,增强分散性,同时完善石墨烯/合成橡胶复合材料制备技术。

目前,我国石墨烯工业产品成本依然较高,石墨烯/合成橡胶复合材料大多还处于实验室研究阶段,石墨烯很多独有的特性尚未得到充分发挥。随着石墨烯市场规模化、复合材料基础研究以及石墨烯在聚合物基体中的分散技术和作用机理研究的深入,将有望实现石墨烯在合成橡胶领域的大规模应用,实现高性能合成橡胶材料的功能化,进一步提升我国合成橡胶产品的整体技术水平。

参考文献:

- [1] 仇柳, 丁国新. 氧化石墨烯改性及其在橡胶中的应用[J]. 应用化工, 2019, 48(8): 1970-1973, 1984.
- [2] 彭博, 陈梓钧, 唐雁煌, 等. 石墨烯制备与改性的研究进展[J]. 塑料科技, 2020, 48(11): 123-128.
- [3] 闫守文. 石墨烯在橡胶中的应用研究进展[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(8): 171-172.
- [4] 张涛, 赵婷婷, 杨佳霖, 等. 氧化石墨烯/NBR复合材料的制备及性能研究[J]. 山西化工, 2015, 35(6): 11-14.
- [5] 殷标, 刘鹏章, 温彦威, 等. 氧化石墨烯的氧化程度对羧基丁腈橡胶纳米复合材料力学性能的影响(英文)[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(2): 155.
- [6] 赵笛, 滕谋勇, 李玉超, 等. 共凝聚法制备羧基丁腈橡胶/石墨烯纳米复合材料的研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(11): 661-665.
- [7] 张林, 陈多礼, 朱旻昊, 等. 氧化石墨烯对阻尼丁腈橡胶抗老化性能的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(3): 7-12.
- [8] 王小蕾, 张振山, 王春英, 等. 石墨烯/氢化丁腈橡胶纳米复合材料的制备及性能[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(5): 398-402.
- [9] 赵洪国, 徐典宏, 杨玉琼, 等. 石墨烯丁腈橡胶复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(9): 78-81.
- [10] 陈邦琼, 陈雪峰, 仲小英, 等. PAN-RGO/丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. 合成材料老化与应用, 2020, 49(1): 29-32.
- [11] 陆铭, 孟英, 王永伟, 等. 石墨烯/丁苯橡胶复合材料性能研究[J]. 橡胶科技, 2019, 17(4): 234-236.
- [12] 苏甜, 谢丽丽, 郑龙, 等. 十八胺改性氧化石墨烯/乳聚丁苯橡胶复合材料的结构与性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(2): 89-96.
- [13] 孙斌, 郭伟, 顾建兵, 等. 氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料力学性能的分子动力学模拟[J]. 郑州大学学报(工学版), 2019, 40(1): 87-91.
- [14] 陈杨, 张旭敏, 薛晓东, 等. 离子液体改性氧化石墨烯/丁苯橡胶复合材料的热降解动力学[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(1): 6-11.
- [15] 贺东硕, 杜爱华, 谷建鹏, 等. 预分散石墨烯/丁苯橡胶纳米复合材料的性能[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(8): 5-8.
- [16] 何俊宽, 殷标, 张旭敏, 等. 氧化石墨烯用量对丁苯橡胶硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(5): 375-380.
- [17] 徐霞, 王飞, 毛健. 定向排列石墨烯/丁苯橡胶复合材料的电热性能研究[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(3): 23-27.
- [18] 刘欣, 梁雷, 赵丽芬, 等. 改性石墨烯/溴化丁基橡胶纳米复合材料的制备、表征及性能(英文)[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(1): 73.
- [19] 王广克, 侯东, 吕运强, 等. 改性氧化石墨烯/丁基橡胶复合材料的制备和隔声性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(1): 25-30.
- [20] 余宏伟, 赵永青, 刘德康, 等. 石墨烯/三元乙丙橡胶纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2017, 44(11): 23-27.
- [21] 贡健, 蔡少雄, 刘锦春. 石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的研制[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 309-312.
- [22] 侯彦辉, 郭海洋, 孟浩, 等. 三维泡沫状石墨烯/乙丙橡胶复合材料的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2018, 37(2): 49-54.
- [23] 汤进, 毕松, 侯根良, 等. 柔性还原氧化石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的制备及其吸波性能研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 61-65.
- [24] 刘作华, 刘敏, 杜军, 等. 氧化石墨烯改性溴化氯丁橡胶的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(S2): 49-52.
- [25] 辛华, 杨江鹏, 王静会, 等. 改性石墨烯/氯丁橡胶复合材料的制备及性能[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(5): 77-81.
- [26] 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.
- [27] 孙楠, 林智新, 林朝川, 等. 石墨烯纳米片/顺丁橡胶复合材料的制备和性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(1): 51-55.
- [28] 白延群, 李雪, 宋鹏豪, 等. 石墨烯的用量对合成异戊橡胶力学性能和电性能的影响[J]. 化工科技, 2020, 28(4): 23-27.
- [29] 李亚思, 许宗超, 温世鹏, 等. 氮掺杂石墨烯/白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(1): 13-17.
- [30] 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.
- [31] 孙晓民, 季常青, 杨新锐, 等. 石墨烯/炭黑/三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 化工时刊, 2018, 32(9): 1-3, 52.
- [32] 曹兰, 宗成中. 石墨烯/碳纳米管/MgCl₂负载钛基Ziegler-Natta催化剂在反式聚异戊二烯聚合中的应用(英文)[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(2): 158.
- [33] 林广义, 孔令伟, 井源, 等. 碳纤维/石墨烯协同改性天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 860-865.
- [34] 殷俊, 张玉红, 张伟丽, 等. 氧化石墨烯/天然橡胶-丁腈橡胶复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1879-1885.
- [35] 张林, 陈多礼, 贺超, 等. 氧化石墨烯对丁腈橡胶-聚氨酯共混物动态力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 502-508.
- [36] 张旭敏, 龚帅平, 张静, 等. 氧化石墨烯增容及增强羧基丁腈橡胶/丁苯橡胶共混物(英文)[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(4): 325.
- [37] 张晓宇, 曹兰, 王小蕾, 等. 湿法/干法共混制备石墨烯/炭黑/丁腈橡胶纳米复合材料[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(5): 413.
- [38] 胡宇辰, 高寒阳, 刘锐, 等. 改性石墨烯对天然橡胶/丁腈橡胶复合材料热性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(2): 74-78.
- [39] 赵世海, 刘焕鹏, 丁川, 等. 加工工艺对白炭黑/石墨烯/溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2020, 67(5): 376-380.
- [40] 苏玉仙, 涂菁婉, 郑龙, 等. 氧化石墨烯/白炭黑复合填料的制备及其在丁苯橡胶复合材料中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67(1): 10-16.
- [41] 李佳芮, 谢丽丽, 涂菁婉, 等. 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[J]. 橡胶工业, 2020, 67(5): 335-340.

收稿日期: 2021-10-03

Research Progress on Application of Graphene in Synthetic Rubber

CUI Xiaoming

(Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

Abstract: Due to the unique structure, graphene has high electrical conductivity, high modulus, high strength, high thermal conductivity and large specific surface area. As a reinforcing material, it is widely used in the synthetic rubber industry. In this paper, the application research progress of graphene used alone or in combination with other reinforcing materials to enhance nitrile rubber, styrene butadiene rubber, butyl rubber, ethylene propylene rubber and neoprene rubber are introduced. It is pointed out that graphene modification methods should be further explored in the future, its dispersion in the rubber matrix should be improved, the synergistic mechanism of graphene and other additives should be explored and the practical application of graphene in the field of synthetic rubber should be promoted.

Key words: graphene; filler; reinforcement; synthetic rubber; composite; research progress

《“十四五”原材料工业发展规划》发布

日前,工业和信息化部、科技部、自然资源部等三部委联合发布《“十四五”原材料工业发展规划》(以下简称《规划》)。

《规划》提出的2025年5项具体目标为供给高端化水平不断提高、结构合理化水平持续改善、发展绿色化水平大幅提升、产业数字化转型效应凸显、体系安全化基础更加扎实。

《规划》围绕发展目标,提出了高端化、合理化、绿色化、数字化、安全化等“五化”重点任务。

一是促进产业供给高端化。健全创新体系,强化创新平台载体支撑、优化完善创新机制生态。攻克关键技术,通过产学研用深度融合优化配置和资源共享。突破关键材料,坚持材料先行和需求牵引并重,实施关键短板材料攻关行动、大宗基础材料巩固提升行动、前沿材料前瞻布局行动。提高产品质量,加强质量管理和过程管控,推进标准和品牌建设,健全质量评价和认证体系。

二是推动产业结构合理化。通过严控新增产能、健全长效机制,巩固去产能成果。通过优化新建产能布局、推进规范化集群化发展,引导产能合理布局。通过做大做强龙头企业、培育壮大中小企业,优化组织结构。通过扩大中高端材料内需、加强上下游衔接联动,推进产业协同。

三是加快产业发展绿色化。积极实施节能

低碳行动,制定重点行业碳达峰实施方案,加快推进企业节能低碳改造升级。推进超低排放和清洁生产,研究推动重点行业实施超低排放,创新清洁生产推行模式,强化产品全生命周期绿色发展观念。提升资源综合利用水平,持续提升关键工艺和过程管理水平,提高一次资源利用效率,从源头上减少资源能源消耗。建设工业资源综合利用基地,实现能源资源梯级利用和产业循环衔接。

四是加速产业转型数字化。加快制造过程智能化,推进数字化基础设施建设,提高生产智能化水平,加快企业管理体系变革,引导企业提升信息技术融合应用水平。推动工业互联网赋能,鼓励产业链“链主”企业打造工业互联网平台,加快探索原材料工业与“5G+工业互联网”融合发展。夯实数字化支撑基础,推进智能制造标准体系建设,搭建智能制造标准试验验证平台,形成一批数字化智能化系统解决方案。

五是保障产业体系安全化。提高资源保障能力,增强配套支撑能力,拓展供应渠道,增强产业链供应链自主可控能力。提升安全生产水平。

为推进“五化”任务顺利落地落实,《规划》还部署了新材料创新发展工程、低碳制造试点工程、数字化赋能工程、战略资源安全保障工程、补链强链工程等五大工程。

(本刊编辑部)