

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

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:以十八胺(ODA)对氧化石墨烯(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,并对其结构和性能进行研究。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℃时的损耗因子($\tan\delta$)增大,60℃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能提高。

关键词:十八胺;氧化石墨烯;乳聚丁苯橡胶;复合材料;结构;动力学性能;气密性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.1

文章编号:1000-890X(2019)02-0089-08

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.02.0089

目前子午线轮胎的内胎和内衬层材料主要是气密性能优异的(卤化)丁基橡胶,但其成本高,且依赖于进口。近年来,粘土、水滑石等片状材料在气密材料中的应用引起了研究者的关注。这些片状材料的特征是具有较大的长宽比,其本身不具有气体透过性,并能够延长气体透过的路径,提高复合材料的气密性能。但由于这些材料的尺寸较大,往往需要较多的用量才能达到较好的气密性能,而较多的填料用量会给基体材料带来更多的缺陷。石墨烯(GE)作为新型碳基纳米填料,因具有优异的力学性能(弹性模量高达1 100 GPa)、导电性能[电子迁移率为 $15\ 000\ \text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$]和导热性能[热导率为 $5\ 300\ \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]而受到越来越多的关注^[1-2]。近年来,很多学者利用GE优异的结构特点,制备出GE/弹性体纳米复合材料^[3-5]。然而GE由于比表面积大,范德华力和结构中的 π - π 共轭易实现GE分子之间的团聚,使GE在

橡胶基体中的分散性下降^[6-7],因而实现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,研究人员对GE表面改性进行了广泛研究。由于GE的前躯体氧化石墨烯(GO)表面含有丰富的含氧官能团,因此通过对GO进行功能化改性,可以实现改性GE在橡胶基体中的均匀分散^[8-11]。

本工作通过有机胺类十八胺(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,并对其结构和性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR, 牌号1502, 中国石油吉林石化公司产品;GO, 自制;ODA(分析纯)和氨水(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

ESBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 3, 硫黄 2.8, 促进剂CZ 1.4, ODA-GO 变量。

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目[2015CB654700(2015CB674705)];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资助项目(JD1805)

作者简介:苏甜(1994—),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。

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

1.3 主要设备和仪器

JIC-725型 $\Phi 160\text{ mm}\times 320\text{ mm}$ 两辊开炼机,广州湛江橡塑机械制造厂产品;XQLB-350 $\times 350$ 型平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;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;VTMR20-010V-1型低场核磁共振交联密度成像分析仪,苏州纽迈分析仪器股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 ODA改性GO

取1 g GO溶解在400 mL去离子水中,用氨水将GO溶液的pH值调至8~9,使用超声波细胞粉碎机对溶液超声1 h,得到GO水溶液,持续加热至90 $^{\circ}\text{C}$,搅拌回流。取0.75 g ODA溶解在100 mL无水乙醇中,缓慢加入GO水溶液中,反应6 h后停止,得到ODA-GO分散液。将ODA-GO分散液倒入烧杯中,搅拌均匀,超声20 min。

1.4.2 ODA-GO/ESBR复合材料的制备

将ESBR乳液按照一定比例称量后加入ODA-GO分散液中,在强烈的机械搅拌作用(转子转速为300~400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)下搅拌15 min,分散均匀,得到ODA-GO/ESBR混合液。将絮凝剂(质量分数为0.01的氯化钙溶液)缓慢加入ODA-GO/ESBR混合液中,进行絮凝沉降,得到絮凝物。絮凝物反复冲洗,除去残留的电解质离子,置于50~60 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥18~24 h,得到ODA-GO/ESBR絮凝母胶。

将絮凝母胶与各种配合剂在开炼机上混炼,采用硫化仪测试胶料的 t_{90} ,测试温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 。混

炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 $^{\circ}\text{C}/15\text{ MPa}\times t_{90}$ 。

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,在400~4 000 cm^{-1} 波数范围内对试样进行FTIR分析。

1.5.2 TG分析

采用TG分析仪对GO及其改性物进行测试,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气保护,温度扫描范围为室温~800 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.3 拉曼光谱分析

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

1.5.4 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。

1.5.5 物理性能

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》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)》测试,采用直角形试样。

1.5.6 动态力学性能

复合材料的动态力学性能采用DMA仪测试,拉伸模式,应变0.3%,频率1 Hz,温度范围-80~80 $^{\circ}\text{C}$,升温速率3 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.5.7 气密性能

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 ODA改性GO

2.1.1 ODA改性GO原理

ODA的一端是18个碳原子烷烃长链,另一端是伯胺基。GO的表面有—OH和环氧基团(C—O—C),边缘带有—COOH。在一定条件下,ODA的伯胺端基—NH₂和GO表面的C—O—C可以进行亲和加成开环反应^[12-14],得到C—OH和C—NH—(CH₂)₁₇—CH₃两种基团。—NH₂和GO边

缘的—COOH可以进行酰胺化反应。

2.1.2 FTIR分析

为了验证ODA与GO是否发生反应,对GO, ODA和ODA-GO进行红外光谱分析,结果如图1所示。

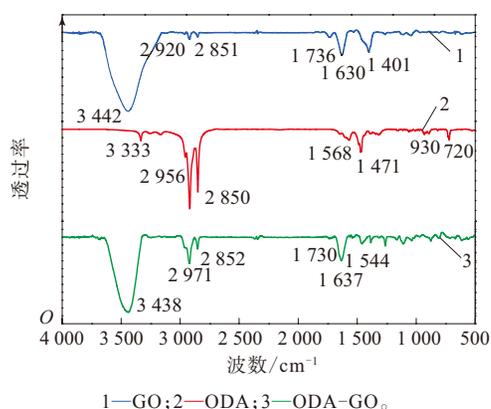


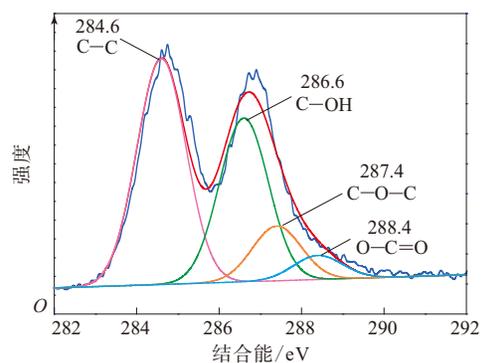
图1 GO, ODA和ODA-GO的FTIR谱

从图1可以看出,在ODA-GO谱线上,GO中结合水分子的—OH伸缩振动峰从 $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 移到 $3\,438\text{ cm}^{-1}$,C=O伸缩振动峰从 $1\,736\text{ cm}^{-1}$ 移到 $1\,730\text{ cm}^{-1}$,未氧化碳骨架结构的C=C振动吸收峰从 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 移到 $1\,637\text{ cm}^{-1}$,且出现了新的特征吸收峰($1\,544\text{ cm}^{-1}$),为C—N的特征吸收峰,说明ODA已成功接枝到GO表面;ODA烷基链中—CH₂—的C—H伸缩振动峰从 $2\,956$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 移到 $2\,971$ 和 $2\,852\text{ cm}^{-1}$ 处,C—N特征吸收峰从 $1\,568\text{ cm}^{-1}$ 移到 $1\,544\text{ cm}^{-1}$ 处,进一步说明ODA已成功接枝到GO表面^[13-14]。

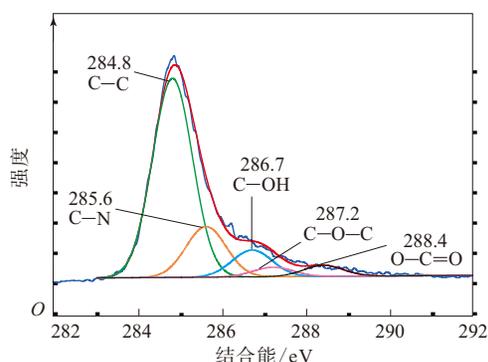
2.1.3 XPS分析

利用XPS半定量表征GO和ODA的接枝反应,结果如图2所示,GO和ODA-GO的C,O和N元素含量如表1所示。

从图2可以看出,GO中存在 284.6 , 286.6 , 287.4 和 288.4 eV 4个峰,分别对应未氧化碳骨架结构中的C—C、GO表面的C—OH和C—O—C以及边缘处羧基的O—C=O的结合能。经过ODA改性后,ODA-GO中原属于未氧化碳骨架结构的C—C的结合能从 284.6 eV 移到 284.8 eV ;C—OH的结合能从 286.6 eV 移到 286.7 eV ,峰宽变窄,峰高降低;C—O—C的结合能从 287.4 eV 移到



(a) GO



(b) ODA-GO

图2 GO和ODA-GO的C_{1s} XPS谱

表1 GO和ODA-GO的C,O和N元素含量

试样	C质量分数	O质量分数	N质量分数	C/O质量比
GO	0.714 8	0.285 2	—	2.51/1
ODA-GO	0.820 1	0.143 5	0.036 3	5.71/1

287.2 eV ,峰宽变窄,峰高降低;O—C=O的结合能没有变化,为 288.4 eV ;有新键生成,在 285.6 eV 处出现C—N键的结合能^[14],说明ODA已成功接枝到GO表面。由于氨水的存在,反应过程中GO部分被还原,这从表1的C/O质量比从 $2.51/1$ 增大到 $5.71/1$ 得到印证。

2.1.4 TG分析

GO, ODA和ODA-GO的TG和DTG曲线如图3所示。

从图3可以看出,ODA的质量损失温度在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。GO在低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有少许质量损失,可以认为是GO层间结合吸附水的质量损失;在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近GO质量急剧损失,这是GO含氧基团的质量损失。与GO相比,ODA-GO在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的质量损失趋势有一定程度的减弱,主要是ODA-GO

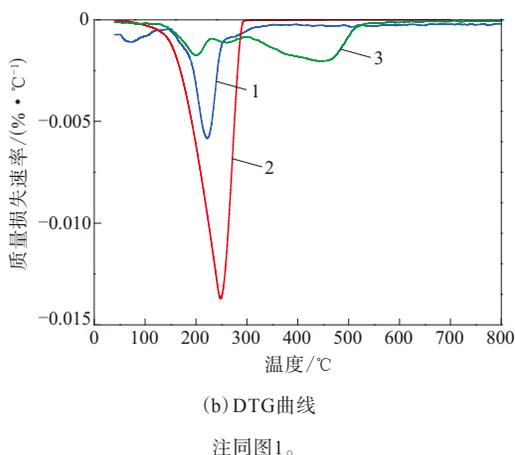
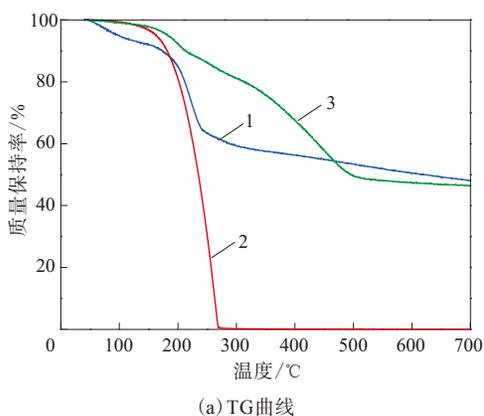


图3 GO, ODA和ODA-GO的TG和DTG曲线

上GO片层含氧官能团部分脱离,温度升高至260℃时发生GO与ODA的化学键断裂,可以计算出ODA的接枝率约为6%。而在更高的温度(450℃)下GO片层上的化学键断裂以及GO片层上碳骨架燃烧,进一步证明ODA已接枝到GO表面。

2.1.5 拉曼光谱分析

通过拉曼光谱分析GO和ODA-GO的结构变化,结果如图4所示。

从图4可以看出,GO改性前后都有明显的D峰和G峰。D峰是由 A_{1g} 对称模式产生,是碳原子中 sp^3 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^[15]。G峰是由碳原子中 sp^2 区域 E_{2g} 声子散射引起,是GE中唯一的一阶拉曼散射峰,其强度代表试样的石墨化程度。

为了更好地进行比较,表2列出了GO和ODA-GO的D峰和G峰的相应位置以及两峰的强度之比(I_D/I_G)。

从表2可以看出,随着ODA接枝到GO表面,

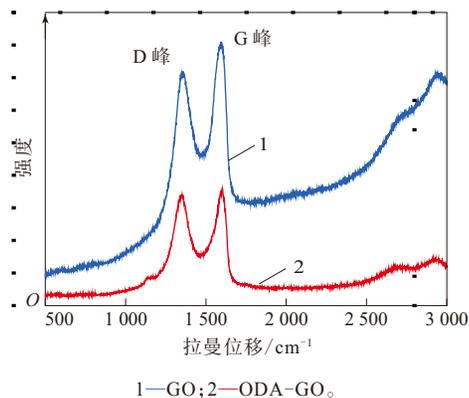


图4 GO和ODA-GO的拉曼光谱

表2 GO和ODA-GO的D峰和G峰的相应位置及 I_D/I_G

试样	D峰位置/ cm^{-1}	G峰位置/ cm^{-1}	I_D/I_G
GO	1 357	1 589	0.864 8
ODA-GO	1 344	1 600	0.963 4

I_D/I_G 由0.864 8增大到0.963 4,说明ODA接枝到GO表面,导致GO的表面规整度降低,进一步证明ODA已接枝到GO表面。

2.2 ODA-GO/ESBR复合材料的结构与性能

2.2.1 TEM分析

不同用量ODA-GO填充ESBR复合材料(混炼胶)的TEM照片如图5所示。

从图5可以看出:当ODA-GO用量较小时,橡胶基体中没有出现团聚的ODA-GO;随着ODA-GO用量的增大,会出现少量的ODA-GO团聚体;当ODA-GO用量为7份时,ODA-GO片层开始发生聚集。

2.2.2 RPA分析

采用RPA仪对ODA-GO/ESBR复合材料进行应变扫描,测试条件为频率 1 Hz,温度 60℃。ODA-GO/ESBR复合材料(混炼胶)的储能模量(G')与应变(ϵ)的关系曲线如图6所示,复合材料(硫化胶)的损耗因子($\tan\delta$)与 ϵ 的关系曲线如图7所示。

从图6可以看出:当应变在较小范围内,复合材料的 G' 出现平台期,说明在小应变范围内,加入较少用量的ODA-GO就能迅速形成填料网络,且填料网络未被破坏;当应变继续增大时,填料网络被破坏,因此 G' 迅速下降。在相同的小应变下,复合材料的 G' 随着ODA-GO用量的增大而增大,说明ODA-GO作为填料与橡胶分子链有较强的相互

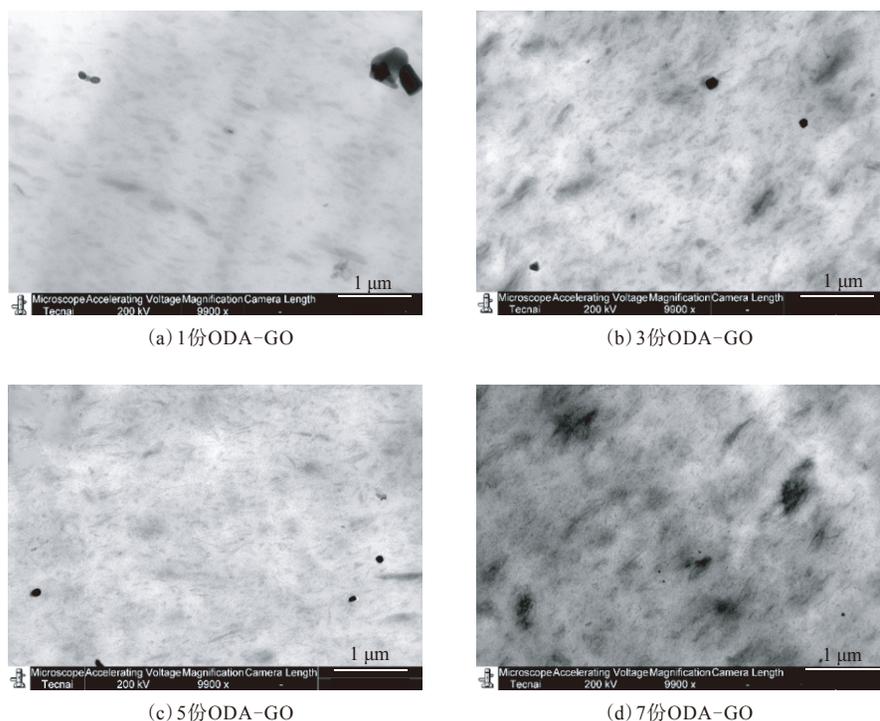
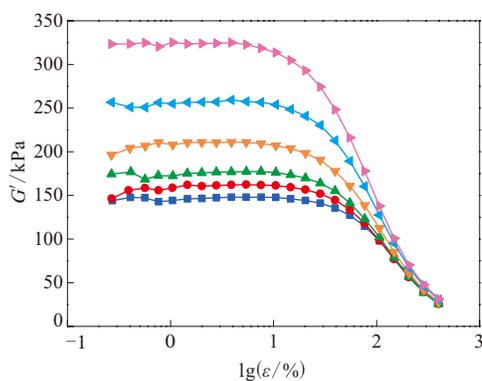


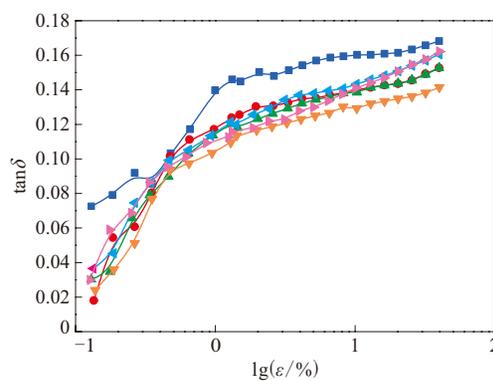
图5 不同用量ODA-GO填充ESBR复合材料的TEM照片



ODA-GO用量/份: ■—0; ●—1; ▲—2; ▼—3; ◀—5; ▶—7。

图6 ODA-GO/ESBR复合材料的 G' - $\lg \epsilon$ 关系曲线作用,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。GO为片层填料,具有自聚集趋势。随着ODA-GO用量的增大,Payne效应增强,填料网络结构增强。当ODA-GO用量为7份时,Payne效应明显,说明ODA-GO用量增大时,能形成更强的粒子网络结构^[16]。

从图7可以看出:在同一应变下,加入ODA-GO的复合材料的 $\tan \delta$ 减小,说明ODA-GO作为片层填料可以隔离橡胶分子链,分子链容易滑移,从而降低橡胶分子链的解缠结;随着ODA-GO用量的增大,复合材料的 $\tan \delta$ 减小,当ODA-GO用量为5



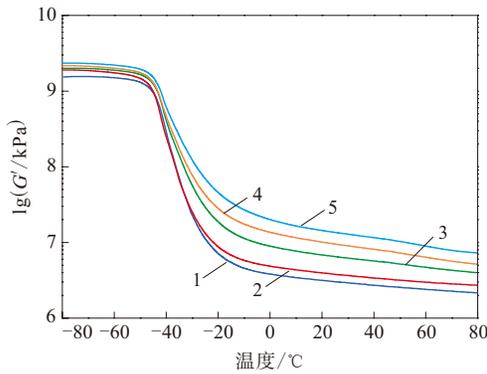
注同图6。

图7 GO-ODA/ESBR复合材料的 $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 关系曲线份后, $\tan \delta$ 反而稍有增大,说明ODA-GO在橡胶基体中可能存在少许团聚,这与TEM分析结果相对应。

2.2.3 DMA分析

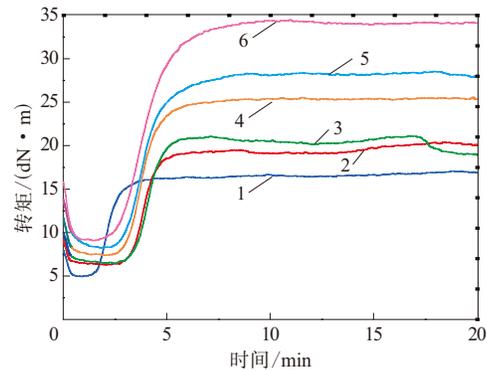
ODA-GO/ESBR复合材料(硫化胶)的 G' 与温度的关系曲线如图8所示, $\tan \delta$ 与温度的关系曲线如图9所示。

从图8可以看出,在超过室温后,复合材料的 G' 明显高于纯胶体系。这是由于ODA-GO在橡胶基体中形成了填料网络,使复合材料的 G' 明显增大。



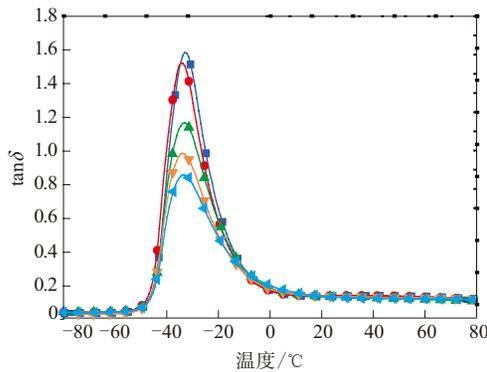
ODA-GO用量/份:1—0;2—1;3—3;4—5;5—7。

图8 ODA-GO/ESBR复合材料的lg G'-温度关系曲线



ODA-GO用量/份:1—0;2—1;3—2;4—3;5—5;6—7。

图10 ODA-GO/ESBR混炼胶的硫化曲线



ODA-GO用量/份:■—0;●—1;▲—3;▼—5;◀—7。

图9 GO-ODA/ESBR复合材料的tan delta-温度关系曲线

从图9可以看出:随着ODA-GO用量的增大,玻璃化温度(T_g)所对应的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,这是由于ODA-GO与橡胶分子链的强界面作用限制了分子链的运动;随着ODA-GO用量的增大,复合材料60℃时的 $\tan\delta$ 呈减小趋势,主要是由于ODA-GO均匀分散在橡胶分子链之间,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0℃时的 $\tan\delta$ 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。

2.2.4 硫化特性和交联密度

ODA-GO/ESBR复合材料的硫化曲线如图10所示,硫化特性和交联密度如表3所示。

从表3可以看出:随着ODA-GO用量的增大,复合材料的 t_{90} 呈延长趋势,这可能是由于GO表面存在含氧官能团,能吸附硫化促进剂以及阻碍促进剂的流动,从而减小了参与硫化过程中的促进剂用量;随着ODA-GO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

表3 ODA-GO/ESBR混炼胶的硫化特性和交联密度

项 目	ODA-GO用量/份					
	0	1	2	3	5	7
硫化仪数据						
F_L /(dN·m)	4.94	6.29	6.48	7.37	8.22	9.08
F_{max} /(dN·m)	17.07	20.40	21.14	25.50	28.54	34.49
ΔF /(dN·m)	12.13	14.11	14.66	18.13	20.32	25.41
t_{10} /min	1.72	3.30	3.40	3.10	3.03	2.82
t_{90} /min	3.60	5.55	5.02	5.18	5.88	5.93
V_c /min ⁻¹	53.19	44.44	61.84	48.10	35.07	32.15
交联密度 $\times 10^4$ / (mol·cm ⁻³)						
	1.416	2.595	2.601	2.691	2.821	2.889

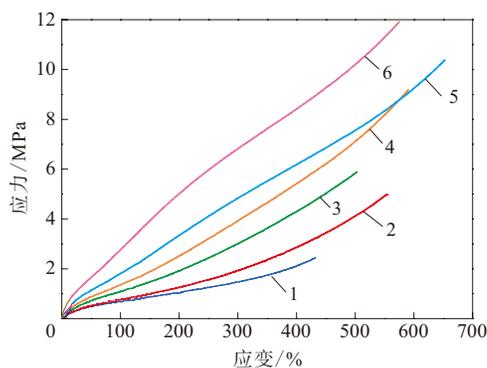
注: $\Delta F=F_{max}-F_L$, $V_c=100/(t_{90}-t_{10})$ 。

和填料网络化程度。随着ODA-GO用量的增大,复合材料的交联密度呈增大趋势,说明GO表面仍存在较多的活性点,与橡胶分子链之间存在较强的物理吸附作用。ODA-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,从而提高复合材料的剪切强度,因此复合材料的网络化程度随着ODA-GO用量的增大而呈增强趋势。

2.2.5 物理性能

ODA-GO/ESBR复合材料的应力-应变曲线如图11所示,物理性能如表4所示。

从图11和表4可以看出:加入ODA-GO后,复合材料的拉伸强度得到提升;当ODA-GO用量为7份时,复合材料的拉伸强度大幅提高,这主要是由于改性后的GO与橡胶的相互作用力增强,结合点增多,在橡胶基体中的分散性改善,橡胶基体在受到拉伸时,由于ODA-GO的填料网络和橡胶分子链一起承受外力,从而使拉伸强度得到提高。



注同图10。

图11 ODA-GO/ESBR复合材料的应力-应变曲线

表4 ODA-GO/ESBR复合材料的物理性能

项 目	ODA-GO用量/份					
	0	1	2	3	5	7
邵尔A型硬度/度	44	46	50	54	59	64
100%定伸应力/MPa	0.8	0.8	1.1	1.4	1.9	2.7
300%定伸应力/MPa	1.8	2.0	3.0	4.0	4.9	6.6
拉伸强度/MPa	2.3	4.6	5.9	9.2	10.8	12.7
拉断伸长率/%	368	488	503	590	626	601
拉断永久变形/%	8	12	16	20	24	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11	12	22	27	30	37

从表4可以看出:随着ODA-GO用量的增大,复合材料的100%定伸应力和300%定伸应力均呈增大趋势,说明ODA-GO在橡胶基体中的分散性良好,且与橡胶基体的相互作用力逐渐增强,填料网络愈加完善;拉断伸长率呈增大趋势,说明改性后的GE片层对橡胶分子的剪切滑移作用增强。ODA-GO的加入使复合材料的拉断永久变形增大,说明具有一定长径比的GE片层与橡胶分子链的相互作用增强,减弱了橡胶分子链的弹性恢复能力。

2.2.6 气密性能

ODA-GO/ESBR复合材料的透气率如图12所示。

从图12可以看出:由于ODA-GO具有较大的长径比和比表面积,能实现加入较小用量即迅速构建填料网络,使复合材料的透气率明显下降,气密性能显著提高;当ODA-GO用量为7份时,复合材料的透气率下降57%。这是由于ODA-GO作为片层填料,随着ODA-GO用量的增大,在橡胶基体中形成了填料网络,气体分子很难穿过片层填料,只能从填料网络和橡胶分子链的边缘移动,极

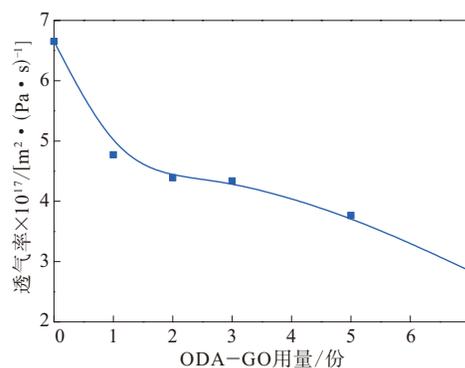


图12 ODA-GO/ESBR复合材料的透气率

大地延长了气体通过途径,提高了气密性能^[17-20]。

3 结论

以ODA对GO进行功能化改性,并采用乳液复合法制备ODA-GO/ESBR复合材料。TEM和RPA分析显示,ODA-GO在ESBR中的分散性良好,并形成了较强的填料网络。添加ODA-GO后,复合材料在0℃时的tanδ呈增大趋势,60℃时的tanδ呈减小趋势。随着ODA-GO用量的增大,复合材料的物理性能和气密性能提高,当ODA-GO用量为7份时,复合材料的拉伸强度大幅提高,透气率减小57%。

参考文献:

- [1] 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] Rao C N, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the New Two-dimensional Nanomaterial[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48 (42): 7752-7777.
- [3] Boland C S, Khan U, Backes C, et al. Sensitive, High-strain, High-rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene-Rubber Composites[J]. ACS Nano, 2014, 8 (9): 8819-8830.
- [4] Beckert F, Trenkle S, Thomann R, et al. Mechanochemical Route to Functionalized Graphene and Carbon Nanofillers for Graphene/ESBR Nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299 (12): 1513-1520.
- [5] Araby S, Zhang L, Kuan H C, et al. A Novel Approach to Electrically and Thermally Conductive Elastomers Using Graphene [J]. Polymer, 2013, 54 (14): 3663-3670.
- [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] 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.
- [9] 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: 1930-1937.
- [10] Xu Y, Gao Q, Liang H, et al. Effects of Functional Graphene Oxide on the Properties of Phenyl Silicone Rubber Composites[J]. Polymer Testing, 2016, 54: 168-175.
- [11] 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.
- [12] Wang C, Liu Z, Wang S, et al. Preparation and Properties of Octadecylamine Modified Graphene Oxide/Styrene-Butadiene Rubber Composites through an Improved Melt Compounding Method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(4): 42907.
- [13] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, et al. Solution Properties of Graphite and Graphene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24): 7720-7721.
- [14] Liu X, Kuang W, Guo B. Preparation of Rubber/Graphene Oxide Composites with In-situ Interfacial Design[J]. Polymer, 2015, 56: 553-562.
- [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] Yang Y H, Bolling L, Priolo M A, et al. Super Gas Barrier and Selectivity of Graphene Oxide-polymer Multilayer Thin Films[J]. Advanced Material, 2013, 25(4): 503-508.
- [18] Xiang C S, Cox P J, Kukovec 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.
- [19] Choi K, Nam S, Lee Y, et al. Reduced Water Vapor Transmission Rate of Graphene Gas Barrier Films for Flexible Organic Field-Effect Transistors[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 5818-5824.
- [20] Scherillo G, Lavorgna M, Buonocore G G, et al. Tailoring Assembly of Reduced Graphene Oxide Nanosheets to Control Gas Barrier Properties of Natural Rubber Nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2230-2234.

收稿日期: 2018-12-31

Structure and Properties of Octadecylamine Modified Graphene Oxide/ESBR Composite

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: The graphene oxide (GO) was modified by octadecylamine (ODA), the octadecylamine functionalized graphene oxide (ODA-GO)/emulsion styrene-butadiene rubber (ESBR) composite was prepared by emulsion composite method, and its structure and properties were studied. The results showed that, the dispersion of ODA-GO in ESBR was good, and strong filler network could be formed with small amount of ODA-GO. Compared with ESBR compound, the loss factor of ODA-GO/ESBR composite increased at 0 °C and decreased at 60 °C. As the addition level of ODA-GO increased, the physical properties and airtight property of the composite were improved.

Key words: octadecylamine; graphene oxide; ESBR; composite; structure; dynamic mechanical property; airtight property

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告