

原材料·配方

绿色轮胎用功能化石墨烯/天然橡胶复合材料的制备与性能研究

张利召, 刘亚青, 赵贵哲, 张志毅*

(中北大学 纳米功能复合材料山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: 氧化石墨烯(GO)先用促进剂CBS改性,再用水合肼还原制备水合肼和促进剂CBS共改性GO(H-C-GO),研究绿色轮胎用功能化石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料的性能。结果表明:水合肼和促进剂CBS共改性的H-C-GO的团聚显著减少且与橡胶之间的相容性较好;H-C-GO/NR复合材料具有比GO/NR复合材料或水合肼还原GO/NR复合材料更高的拉伸强度、更好的抗湿滑性能和更低的滚动阻力。

关键词: 改性氧化石墨烯;功能化;天然橡胶;复合材料;绿色轮胎;拉伸强度;抗湿滑性能;滚动阻力

中图分类号: TQ331.2;TQ330.38^{†3}

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)04-0258-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.04.0258



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

石墨烯片是单原子厚度的二维碳材料,由于其超大的比表面积、非凡的电子传输性和力学性能而备受关注。然而,为实际应用大规模生产单个石墨烯片一直是重大挑战。迄今为止,已经开发了几种方法,包括化学气相沉积、石墨液相剥离以及将溶液中的氧化石墨烯(GO)化学还原制备单个石墨烯片^[1-2]。水合肼由于还原效率高而被广泛应用在GO还原为单个石墨烯片的生产中。然而,水合肼具有极强的爆炸性和毒性,在实际生产中应减小用量或避免使用。目前,寻找同样有效但无毒且安全的还原剂以将GO还原为石墨烯片^[3-4]成为该领域的研究重点。

众所周知,许多胺衍生物是弹性体复合材料不可或缺的添加剂,一般作为老化剂或促进剂使用^[5-6]。N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺(CBS)作为促进剂,不仅能与GO发生反应接枝在GO表面,提高GO与橡胶间的界面相互作用,还能部分还原GO,减少其团聚。

本研究采用先将促进剂CBS接枝在GO表面制得促进剂CBS改性GO(C-GO),然后用少量水合肼进一步还原制得水合肼和促进剂CBS共改性GO(H-C-GO),研究绿色轮胎用功能化石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料,以期在增强填料与橡胶的界面相互作用、提高复合材料的强度和动态力学性能的同时降低成本、节省时间和能源。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,固形物质量分数为0.6,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;GO,常州第六元素科技股份有限公司产品;促进剂CBS,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。

1.2 试验配方

天然胶乳(以干胶计) 100,GO或改性GO(变品种) 2,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 1,防老剂4010NA 1,硫黄 1.5,促进剂

基金项目: 山西省科技重大专项项目(20181101010)

作者简介: 张利召(1995—),男,河北邯郸人,中北大学在读硕士研究生,主要从事低滚动阻力和抗湿滑天然橡胶胶料的研究。

***通信联系人:** (zhiy Zhang@sohu.com)

引用本文: 张利召,刘亚青,赵贵哲,等.绿色轮胎用功能化石墨烯/天然橡胶复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2021,68(4):258-262.

Citation: ZHANG Lizhao, LIU Yaqing, ZHAO Guizhe, et al. Preparation and performance of functional graphene/NR composites for green tires[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(4): 258-262.

CBS 1。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B型开炼机,上海橡胶机械厂产品;XQL13型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;Nicolet is50型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国热电公司产品;Q50型热重(TG)分析仪,美国TA公司产品;Invia型拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司产品;SDTA861型动态力学分析仪,瑞士梅特勒-托利多集团产品;AI-7000型高低温拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性GO的制备

称取一定量的GO,加入适量去离子水稀释至质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,然后通过去离子水中超声处理将GO剥落成单个GO片。

在 75°C 的水-乙醇溶液中进行促进剂CBS改性和还原GO。在机械搅拌下将100 mL质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的促进剂CBS的乙醇溶液添加到300 mL质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的GO的水分散体中,搅拌2 h,将悬浮液离心并用乙醇和去离子水洗涤,以获得纯化的促进剂CBS改性和还原的C-GO。将制得的C-GO与水合肼反应2 h,使其进一步还原,制得水合肼和促进剂CBS共改性H-C-GO。

按照文献[7]步骤制备了水合肼还原GO(H-GO),用于对照试验。

1.4.2 复合材料的制备

将GO, H-GO和H-C-GO分散体添加到天然胶乳中,并在室温下搅拌1.5 h,然后将悬浮液在真空烘箱中于 50°C 干燥。在室温下于开炼机上将干燥的胶体与其他配合剂混炼,并在 160°C 下硫化20 min,制得GO/NR, H-GO/NR和H-C-GO/NR复合材料。

1.5 测试分析

(1) 采用FTIR仪表征GO改性前后FTIR谱的变化情况,在透射模式下采用 4 cm^{-1} 分辨率进行测试。

(2) 采用TG分析仪表征GO改性前后热稳定性的变化情况,测试条件:氮气气氛,升温速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) 采用拉曼光谱仪表征GO改性前后拉曼光

谱的变化情况。

(4) 采用萃取法测定混炼胶中结合橡胶质量分数。称取0.5 g混炼胶并剪成碎块,放入干净的铜网中,室温下在甲苯溶剂中浸泡72 h,每24 h更换一次甲苯溶剂,之后将铜网上残留的胶块放入烘箱中干燥至恒质量。结合橡胶质量分数(A)采用下式计算:

$$A = \frac{m_2 - m_1 m_f / (m_f + m_r)}{m_1 m_r / (m_f + m_r)}$$

式中, m_1 为膨胀前的试样质量; m_2 为干燥后的试样质量, m_f 和 m_r 分别为填料和橡胶在混炼胶中的质量分数。每种混炼胶做3次测试,取平均值。

(5) 采用动态力学分析仪测试胶料的动态力学性能,测试条件:温度范围 $-70 \sim 70^\circ\text{C}$,频率10 Hz,负荷5 N,形变 $20 \mu\text{m}$,温度变化速率 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(6) 其余各项性能均按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

改性前后GO的FTIR谱如图1所示。

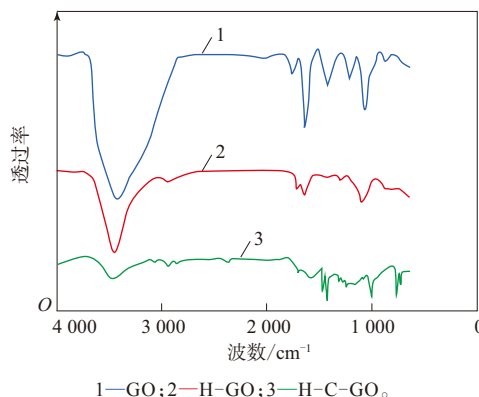


图1 GO, H-GO和H-C-GO的FTIR谱

Fig.1 FTIR spectra of GO, H-GO and H-C-GO

从图1可以看出,经过水合肼还原以及水合肼和促进剂CBS共同改性的H-GO和H-C-GO在 1736 cm^{-1} 处的C=O键特征峰和 1225 cm^{-1} 处的C-O-C键特征峰消失,表明改性后的GO被成功还原。此外H-C-GO在 1160 cm^{-1} 处出现了C-S键的新特征峰,在 $1100 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了促进剂CBS的特征峰,证明促进剂CBS成功接枝在了GO表面。

2.2 TG分析

改性前后GO的TG曲线如图2所示。

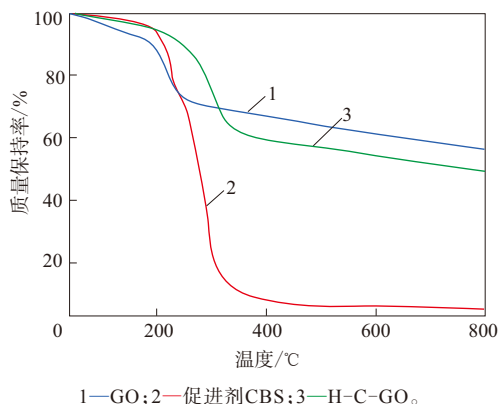


图2 GO, 促进剂CBS和H-C-GO的TG曲线

Fig. 2 TG curves of GO, accelerator CBS and H-C-GO

从图2可以看出:GO是热不稳定的,在100 °C以下开始失去质量,为吸收的水质量;其主要的质量损失发生在200 °C左右,可归因于不稳定的氧官能团分解产生一氧化碳和二氧化碳。反之,H-C-GO在200 °C左右的质量损失较小,表明促进剂CBS与水合肼去除GO含氧官能团的能力出色;除了低于100 °C时的轻微质量损失外,H-C-GO在250~400 °C时出现主要质量损失,该温度范围与促进剂CBS的主要质量损失温度范围基本相同,因此,H-C-GO的主要质量损失可归因于接枝的促进剂CBS热解。

2.3 拉曼光谱分析

改性前后GO的拉曼光谱如图3所示。

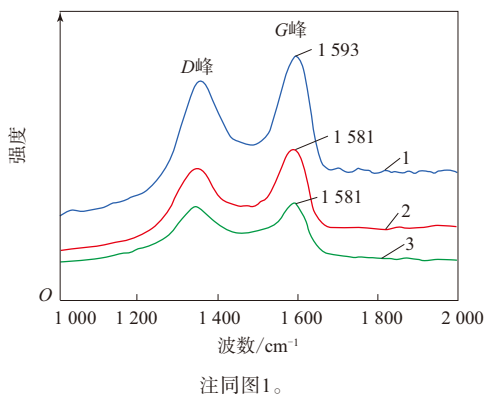


图3 GO,H-GO和H-C-GO的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of GO, H-GO and H-C-GO

从图3可以看出,GO的G谱带峰的中心在

1 593 cm^{-1} 处,而经过水合肼和促进剂CBS改性后,H-C-GO的G谱带峰的中心移至1 581 cm^{-1} 处,更接近原始石墨的G谱带峰,表明GO已被成功还原。相对于GO,H-C-GO的D峰与G峰的强度比从0.86上升至0.98,进一步证明了促进剂CBS成功接枝在了GO表面。

2.4 结合橡胶含量

结合橡胶一般指通过物理或化学作用结合在填料周围的橡胶,结合橡胶的含量越高表明填料与橡胶基体之间的界面相互作用越强^[8-9]。GO/NR,H-GO/NR和H-C-GO/NR复合材料的结合橡胶质量分数分别为0.155,0.326和0.503。可以看出H-C-GO/NR复合材料的结合橡胶质量分数最大,这是因为在促进剂CBS的作用下,H-C-GO之间的团聚减少,且其层间距增大,在胶料中的分散性提高;此外,由于促进剂CBS能够与橡胶分子链发生反应形成共价键,从而增强了H-C-GO与橡胶的界面相互作用,因此结合橡胶质量分数最大。H-GO/NR复合材料的结合橡胶质量分数小于H-C-GO/NR复合材料,这是由于虽然水合肼还原后的H-GO在橡胶中的分散性提高,但是并未与橡胶形成化学键,导致填料与基体间的界面相互作用不强,使得结合橡胶质量分数较小。GO/NR复合材料由于填料在橡胶基体中大量团聚且两者之间界面相互作用较弱,导致其结合橡胶质量分数最小。

2.5 动态力学性能

GO/NR,H-GO/NR和H-C-GO/NR复合材料的损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线如图4所示。

通常,采用0 °C时的 $\tan\delta$ 表示橡胶的抗湿滑性能,其值越大抗湿滑性能越好;采用60 °C时的 $\tan\delta$ 表示橡胶的滚动阻力,其值越小滚动阻力越低^[10-14]。GO/NR,H-GO/NR和H-C-GO/NR复合材料在0 °C时的 $\tan\delta$ 分别为0.053,0.062和0.177,60 °C时的 $\tan\delta$ 分别为0.042,0.038和0.021。可以看出,H-C-GO/NR复合材料具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力,表明其动态力学性能较好。这是因为H-C-GO在NR中分散性较好,减少了填料之间的摩擦,并且H-C-GO可以与橡

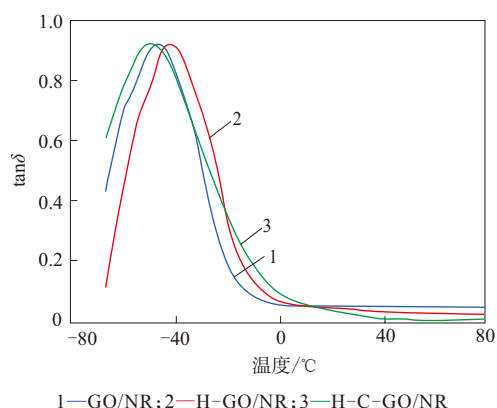


图4 GO/NR, H-GO/NR和H-C-GO/NR复合材料的 $\tan \delta$ -温度曲线

Fig.4 $\tan \delta$ -temperature curves of GO/NR, H-GO/NR and H-C-GO/NR composites

胶之间形成共价键连接,减少了填料与橡胶基体之间的摩擦,即减少了材料整体的滞后损失,因此,H-C-GO/NR复合材料具有优异的动力学性能。

2.6 拉伸性能

GO/NR, H-GO/NR和H-C-GO/NR复合材料的拉伸强度分别为18.5, 22.3和26.1 MPa。可以看出,H-C-GO/NR复合材料具有较好的拉伸性能,这是由于在H-C-GO/NR复合材料中,经过水合肼和促进剂CBS改性的GO具有良好的分散性,从而减少了应力集中点,同时由于填料与橡胶基体间形成了共价键连接,使得在外力作用下,橡胶分子链不易从填料表面滑落,施加在试样上的力会随着橡胶分子链转移到填料从而除去,从而提高了橡胶的拉伸强度^[15]。即填料与橡胶间形成较强的界面相互作用时,复合材料具有较好的拉伸性能。

3 结论

(1) 先用促进剂CBS接枝改性再用水合肼还原制备的H-C-GO的团聚显著减少且与橡胶之间的相容性较好。

(2) H-C-GO/NR复合材料具有比GO/NR复合材料和H-GO/NR复合材料更高的拉伸强度,并且具有更好的抗湿滑性能和更低的滚动阻力。

参考文献:

[1] 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.

BAI Y Q, LI X, SONG P H, et al. Effect of amount of graphene on mechanical and electrical properties of isoprene rubber[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2020, 28 (4) : 23-27.

[2] 王婷,陈宏,秦锴,等. 碳系导电填料的导电橡胶研究进展[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (6) : 475-479.

WANG T, CHEN H, QIN K, et al. Research progress of conductive rubber with carbon-based conductive filler[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (6) : 475-479.

[3] 汪传生,张鲁琦,方德光,等. 氧化石墨烯增强天然橡胶复合材料性能[J]. 弹性体, 2018, 28 (6) : 15-19, 29.

WANG C S, ZHANG L Q, FANG D G, et al. Properties of graphene oxide reinforced natural rubber composites[J]. China Elastomers, 2018, 28 (6) : 15-19, 29.

[4] 樊正,周军军,郑静,等. 氧化石墨烯接枝防老剂的合成及在天然橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42 (2) : 131-136.

FAN Z, ZHOU J J, ZHENG J, et al. Preparation of grafted graphene oxide antioxidant and its application in natural rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2019, 42 (2) : 131-136.

[5] 赵敏. 羧基改性氧化石墨烯改性橡胶沥青混合料及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (11) : 1213.

ZHAO M. Carboxyl modified graphene oxide modified rubber asphalt mixture and its preparation method[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (11) : 1213.

[6] 杨波. 低生热天然橡胶复合材料的性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.

YANG B. Study on properties of natural rubber composites with low heat build-up[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.

[7] 李花婷,陈名行,蔡尚脉. 绿色轮胎用橡胶材料功能化的研究概况[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (7) : 483-488.

LI H T, CHEN M X, CAI S M, et al. Research situation of functionalization of rubber material for green tire[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (7) : 483-488.

[8] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45: 1558-1565.

[9] LIN Y, LIU S Q, PENG J, et al. The filler-rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: a quantitative correlation with the constrained region[J]. Composites. Part A: Applied Science and manufacturing, 2016, 86A: 19-30.

[10] 王梦蛟. 聚合物-填料和填料-填料相互作用对填充硫化胶动态力学性能的影响(续2)[J]. 轮胎工业, 2000, 20 (12) : 737-744.

WANG M J. Effects of polymer-filler and filler-filler interaction on dynamic mechanical properties of filled vulcanizates (continued 2)[J]. Tire Industry, 2000, 20 (12) : 737-744.

[11] ZHU H, WANG Z, HUANG X, et al. Enhanced comprehensive performance of SSBR/BR with self-assembly reduced graphene oxide/silica nanocomposites[J]. Composites, 2019, 175 (10) :

- 107027.1-107027.9.
- [12] SARKAR P, BHOWMICK A K. Terpene based sustainable elastomer for low rolling resistance and improved wet grip application: synthesis, characterization and properties of poly (styrene-co-myrcene) [J]. ACS Sustainable Chemistry, 2016, 4(10):5462-5474.
- [13] 孙茂忠,李红卫,刘华侨,等.白炭黑分散剂FNS-22W在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2020,40(6):350-353.
- SUN M Z, LI H W, LIU H Q, et al. Application of silica dispersant FNS-22W in tread compound of steel-belted radial tire[J]. Tire Industry, 2020, 40(6):350-353.
- [14] 李雯,张小冬,任衍峰.稻壳源白炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2019,39(10):602-606.
- LI W, ZHANG X D, REN Y F. Application of silica from rice husk ash in tread compound of steel-belted radial tire[J]. Tire Industry, 2019, 39(10):602-606.
- [15] 杨波,刘亚青,赵贵哲,等.改性白炭黑/氧化石墨烯协同补强天然橡胶的研究[J].橡胶工业,2020,67(4):272-275.
- YANG B, LIU Y Q, ZHAO G Z, et al. Study on synergistic reinforcement of NR with modified silica/graphene oxide[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(4):272-275.

收稿日期:2020-12-01

Preparation and Performance of Functional Graphene/NR Composites for Green Tires

ZHANG Lizhao, LIU Yaqing, ZHAO Guizhe, ZHANG Zhiyi

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was first modified with accelerator CBS, then reduced with hydrazine hydrate to prepare hydrazine hydrate and accelerator CBS co-modified GO (H-C-GO), and the properties of functional graphene/natural rubber (NR) composites for green tires were studied. The results showed that, H-C-GO co-modified by hydrazine hydrate and accelerator CBS could have significantly reduced agglomeration and improved compatibility with rubber, and the H-C-GO/NR composites had higher tensile strength, better wet skid resistance and lower rolling resistance than the GO/NR composites and hydrazine hydrate reduced GO/NR composites.

Key words: modified graphene oxide; functionalization; NR; composite; green tire; tensile strength; wet skid resistance; rolling resistance

专利2则

一种耐热硅橡胶绝缘电缆 由王社兵申请的专利(公布号 CN 111961345A, 公布日期 2020-11-20)“一种耐热硅橡胶绝缘电缆”,涉及的耐热硅橡胶配方为:甲基乙基硅橡胶 40~80,聚丙烯树脂 20~30,乙烯-醋酸乙烯酯 10~15,苯乙烯系弹性体 5~12,气相法白炭黑 10~25,沉淀法白炭黑 15~30,改性埃洛石纳米管 80~160,柠檬酸三丁酯 5~10,2,2-二噻吩基乙醇酸甲酯 1~3,结构控制剂 8~15,绝缘剂 8~14,促进剂MBTS 1~3。该硅橡胶稳定的硅氧化学结构赋予其独特的性能,具有优异的耐高温性能、耐化学介质性能、机械电气性能,且呈透明或半透明,可用于绝缘电缆耐热层。

一种汽车空调橡胶管及其制备方法 由遂宁森帝汽配制造有限责任公司申请的专利(公布号 CN 111925571A, 公布日期 2020-11-13)“一种汽车空调橡胶管及其制备方法”,涉及的汽车空调橡胶管胶料配方为:丁腈橡胶 30~40,苯乙烯系热塑性弹性体 20~30,炭黑 10~20,聚磷腈 5~15,马来酸酐接枝聚苯醚 5~15,促进剂 1~5。其制备方法为:将苯乙烯系热塑性弹性体、丁腈橡胶和促进剂加入混炼机中塑炼,再依次加入炭黑、聚磷腈和马来酸酐接枝聚苯醚混炼,混炼均匀得到混炼胶;混炼胶经挤出机挤出,再经热炼、成型、硫化,制得胶管。该汽车空调橡胶管的拉伸强度高,耐高温性能、耐热冲击性能及耐老化性能优异。

(本刊编辑部 赵敏)