

石墨烯对天然橡胶/溶聚丁苯橡胶胎面胶性能的影响

林广义, 井源, 王祥, 王权杰, 孔令伟, 赵辉绩

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:采用机械共混法在溶聚丁苯橡胶(SSBR)/天然橡胶(NR)胎面胶中加入石墨烯,研究石墨烯对胎面胶性能的影响。结果表明:随着石墨烯含量增大,混炼胶的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,Payne效应增强,硫化胶的硬度、定伸应力和撕裂强度增大,拉断伸长率和阿克隆磨耗量先增大后减小,抗湿滑性能和滚动阻力降低,石墨烯质量分数为0.03时,滚动阻力最低;硫化胶的石墨烯导电逾渗阈值为0.03。

关键词:石墨烯;胎面胶;天然橡胶;溶聚丁苯橡胶;滚动阻力;导电性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332.6;TQ333.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2017)00-0000-04

随着科技的发展,对轮胎的性能要求已经不仅局限于抗湿滑性能和耐磨性能好、滚动阻力低等,而且要求抗静电性能和导热性能等优异,但是现在的常规填料无法完全满足这些要求。

石墨烯是从石墨材料中剥离出来的由单层碳原子组成的二维晶体。石墨烯具有超高的力学性能、导热性能和阻隔性能,极大的电子迁移率和比表面积^[1-7]。目前石墨烯已广泛应用于橡胶工业,可大幅提高胶料的物理性能、抗静电性能和导热性能等^[8-11],但石墨烯在胎面胶中的应用研究较少。

本工作采用机械共混法在天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)胎面胶中加入石墨烯,研究石墨烯对胎面胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SCR10, 海南中化橡胶有限公司产品;SSBR, 牌号T2000, 中国石化上海高桥石油化工有限公司产品;炭黑N550, 上海卡博特化工有限公司产品,白炭黑,德国赢创德固赛公司产品;石墨烯,青岛华高石墨烯科技股份有限公司产品。

1.2 配方

基本配方:NR 40,SSBR 60,炭黑N550 15,

基金项目:青岛市科技发展计划项目(17-6-3-16-gx);山东省重点研发计划项目(2017GSF17127)

作者简介:林广义(1975—),男,山东平度人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事高分子材料加工技术研究。

白炭黑 35,硬脂酸 1.3,氧化锌 3,硅烷偶联剂 3.5,不饱和聚酯树脂 2.5,橡胶油 5,微晶蜡 2.5,防老剂 3,硫黄 2,促进剂 2。

1[#]—5[#]配方石墨烯质量分数分别为0,0.01,0.02,0.03,0.04。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型橡塑试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;BL-6157型双辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;UM-2050型门尼粘度计和TS 2005b型拉力试验机,优肯科技股份有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪,高铁检测仪器有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,上海六菱仪器厂产品;WML-76型阿克隆磨耗机,东莞科锐仪器科技有限公司产品;SATA861e型动态力学分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为45℃,转子转速为50 r·min⁻¹,混炼工艺为:NR和SSBR(30 s)→小料(30 s)→1/2炭黑和白炭黑(30 s)→剩余1/2炭黑和白炭黑(30 s)→1/2石墨烯(30 s)→剩余1/2石墨烯(30 s)→橡胶油→密炼室温度至145~150℃(60~90 s)→排胶。二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→薄通

8~10次→压片、冷却。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C/10 MPa× t_{90} ×1.3。

1.5 性能测试

(1) 混炼胶应变扫描采用RPA2000橡胶加工分析仪进行,试验条件为:温度 60 °C,频率 10 Hz,应变范围 0.28%~50%。

(2) 硫化胶温度扫描采用动态力学分析仪进行,试验条件为:负荷 5 N,频率 10 Hz,形变 20 μ m,升温速率 2 °C·min⁻¹,温度范围 -70~+65 °C。

(3) 胶料其他性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯对未硫化胶性能的影响

2.1.1 门尼粘度

石墨烯对胶料门尼粘度的影响如表1所示。从表1可以看出,随着石墨烯含量增大,胶料的门尼粘度增大,尤其当石墨烯质量分数达到0.03后,胶料的门尼粘度急剧增大。究其原因,石墨烯比表面积大、表面活性超高,少量石墨烯就能与大量橡胶相互作用形成结合胶,结合胶的增多使得胶料门尼粘度增大;同时,石墨烯密度和粒径都极小,石墨烯易团聚并形成网络结构,尤其是石墨烯质量分数达到0.03,团聚体急增,使得胶料的门尼粘度大幅度增大。

表1 石墨烯含量对胶料门尼粘度影响

石墨烯质量分数	门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]	石墨烯质量分数	门尼粘度[ML (1+4) 100 °C]
0	38	0.03	76
0.01	45	0.04	94
0.02	54		

2.1.2 硫化特性

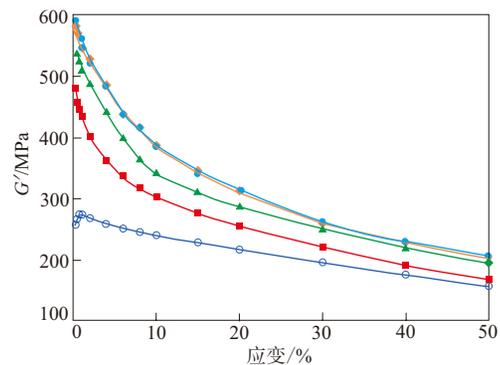
石墨烯对胶料硫化特性的影响如表2所示。从表2可以看出:随着石墨烯含量增大,胶料的 F_L 和 F_{max} 增大,原因是石墨烯形成了网络结构,因而石墨烯与橡胶分子的结合点增多,胶料的流动性降低;胶料的 t_{10} 和 t_{90} 呈缩短趋势,原因是结合胶含量增大,导致未结合胶中硫黄和促进剂含量增大。

2.1.3 应变扫描曲线

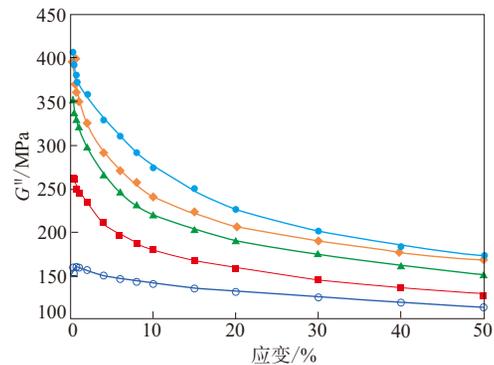
胶料的应变扫描曲线如图1所示(G' 和 G'' 分别

表2 石墨烯对胶料硫化特性(150 °C)的影响

项目	石墨烯质量分数				
	0	0.01	0.02	0.03	0.04
F_L /(dN·m)	1.62	2.29	2.81	4.44	6.44
F_{max} /(dN·m)	15.07	19.06	20.52	24.77	27.82
t_{s1} /min	4.45	0.48	0.36	0.20	0.22
t_{10} /min	6.05	0.90	0.62	0.38	0.40
t_{50} /min	11.50	8.55	8.17	7.23	6.20
t_{90} /min	16.38	15.58	13.17	12.75	12.57



(a) G' -应变曲线



(b) G'' -应变曲线

石墨烯质量分数: ○—0; ■—0.01; ▲—0.02;
◆—0.03; ●—0.04。

图1 胶料的应变扫描曲线

为弹性模量和粘性模量)。从图1(a)可以看出:随着应变增大,胶料的 G' 减小,胶料表现出Payne效应;随着石墨烯含量增大,胶料的 G' 对应变的依赖性增强,Payne效应更明显,这说明胶料中填料网络化程度提高。

从图1(b)可以看出:随着应变增大,胶料的 G'' 减小;在同一应变,随着石墨烯含量增大,胶料的 G'' 增大,这是填料网络结构增多造成的。 G'' 还可以反应胶料的动态粘度, G'' 越大,胶料的动态粘度越大,即 G'' 的变化趋势与门尼粘度的变化

趋势对应。

2.2 石墨烯对硫化胶性能影响

2.2.1 物理特性

石墨烯对硫化胶物理性能的影响如表3所示。从表3可以看出:随着石墨烯含量增大,硫化胶的硬度、定伸应力和撕裂强度呈增大趋势,原因是石墨烯与橡胶分子链的结合点增多,硫化胶的交联密度提高;硫化胶的拉断伸长率和阿克隆磨耗先增大后减小,原因是石墨烯与橡胶的结合作用增强,石墨烯含量较大时可有效阻止橡胶分子链滑移;硫化胶的拉伸强度变化较大,原因是石墨烯在胶料中易团聚,其分散性波动较大。硫化胶中石墨烯的分散状态如图2所示(石墨烯质量分数为0.03,箭头所指方框是石墨烯聚集体的放大图)。从图2可以看,石墨烯大量团聚,石墨烯的团聚体呈层状结构。

表3 石墨烯对硫化胶物理性能影响

项 目	石墨烯质量分数				
	0	0.01	0.02	0.03	0.04
邵尔A型硬度/度	70	70	72	82	87
100%定伸应力/MPa	3.03	3.17	4.08	7.63	9.27
200%定伸应力/MPa	6.17	6.08	7.33	13.08	15.22
拉伸强度/MPa	18.02	16.61	14.64	19.23	17.82
拉断伸长率/%	548	577	503	368	245
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	70	69	70	76	76
阿克隆磨耗/cm ³	0.174	0.192	0.183	0.173	0.148

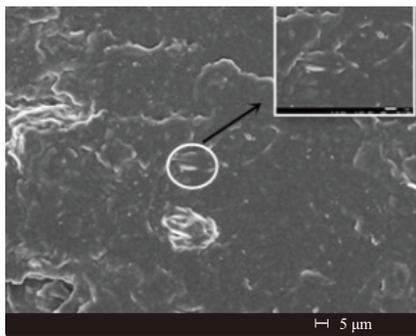
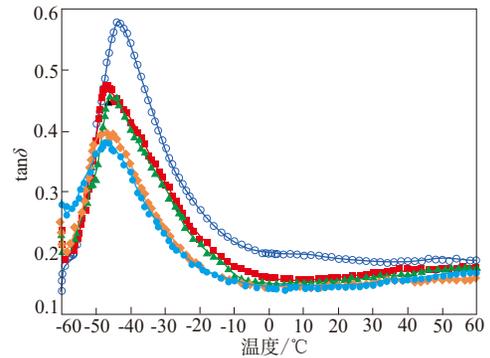


图2 硫化胶截面的扫描电镜照片

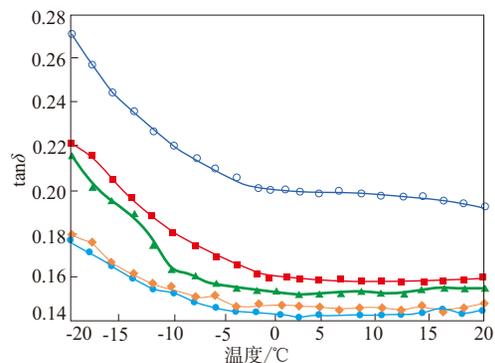
2.2.2 温度扫描曲线

硫化胶的温度扫描曲线如图3所示[$\tan\delta$ 为损耗因子,图3(b)和3(c)是图3(a)的局部放大图]。从图3(b)可以看出,随着石墨烯含量增大,0℃时的 $\tan\delta$ 减小,这说明硫化胶的抗湿滑性能降低。

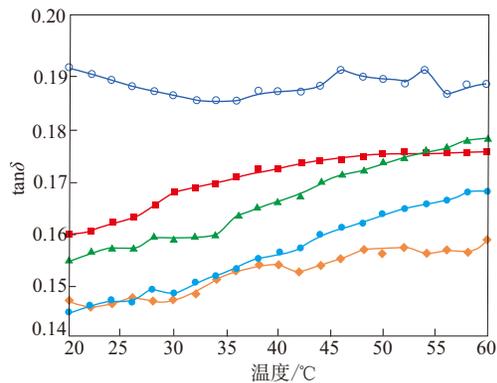
从图3(c)可以看出,石墨烯的加入使得硫化



(a) -60~+60℃



(b) -20~+20℃



(c) 20~60℃

注同图1。

图3 硫化胶的温度扫描曲线

胶60℃附近的 $\tan\delta$ 减小,当石墨烯质量分数为0.03时,60℃时的损耗因子 $\tan\delta$ 最小,这说明石墨烯的加入有助于降低硫化胶的滚动阻力,且石墨烯质量分数为0.03时硫化胶滚动阻力最小。

2.2.3 导电性能

石墨烯对硫化胶导电性能的影响如表4所示。从表4可以看出:当石墨烯质量分数不超过0.02时,

表4 石墨烯对硫化胶导电性能影响

石墨烯质量分数	体积电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	石墨烯质量分数	体积电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0	9.250×10^{14}	0.03	6.583×10^5
0.01	8.680×10^{14}	0.04	3.251×10^4
0.02	7.537×10^{14}		

硫化胶的体积电阻率在 $7 \times 10^{14} \sim 10 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间;当石墨烯质量分数达到0.03时,硫化胶的体积电阻率急剧下降至 $6.583 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,然后趋于稳定。这表明当石墨烯质量分数未达到0.03时,石墨烯在硫化胶中没有形成导电通道,硫化胶呈现出电绝缘性能;当石墨烯质量分数达到0.03时,石墨烯在硫化胶中形成了导电通道,硫化胶表现出导电性能,也就是说当石墨烯质量分数超过0.03时,石墨烯网络具有隧道效应,即一个石墨烯的电子可以跃迁到另一个不相邻的石墨烯中。硫化胶的石墨烯导电逾渗阈值为0.03。

3 结论

通过研究石墨烯对NR/SBR轮胎胎面胶性能的影响得出以下结论。

(1)随着石墨烯含量增大,胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{\max} 增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,Payne效应增强。

(2)随着石墨烯含量增大,硫化胶的硬度、定伸应力和撕裂强度增大,拉断伸长率和阿克隆磨耗量先增大后减小,抗湿滑性能和滚动阻力降低,当石墨烯质量分数为0.03时,滚动阻力最低。

(3)石墨烯的质量分数为0.03时,硫化胶的体

积电阻率急速下降,即硫化胶的石墨烯导电逾渗阈值为0.03。

参考文献:

- [1] 潘宏丽,杨莹.含石墨烯纳米材料的丁苯橡胶[J].世界橡胶工业,2015,42(10):12-19.
- [2] 唐征海,郭宝春,张立群,等.石墨烯/橡胶纳米复合材料[J].高分子学报,2014(7):865-877.
- [3] 闫璐瑶,周宝珍,曲顺志.石墨烯和碳纳米管在橡胶中的分散[J].高分子学报,2013(9):191-196.
- [4] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene Based Materials: Past, Present and Future[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(8): 1178-1271.
- [5] Kang S, Park S, Kim D, et al. Simultaneous Reduction and Surface Functionalization of Graphene Oxide by Mussel-inspired Chemistry[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(1): 108-112.
- [6] Ambrosi A, Chua C, Bonanni A, et al. Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(12): 2292-2298.
- [7] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, et al. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanaosheet[J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2653-2659.
- [8] Bai S, Shen X. Graphene-inorganic Nanocomposites[J]. RSC Advances, 2012, 2(1): 64-98.
- [9] Zhou M, Wang Y, Zhai Y, et al. Controlled Synthesis of Large-area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films[J]. Chem. Eur. J., 2009, 15(25): 6116-6120.
- [10] 赵志正.填充剂对天然橡胶气密性的影响[J].世界橡胶工业,2003,31(6):2-4.
- [11] 崔隽雷,刘力,毛迎燕,等.氧化石墨烯/炭黑/乳聚丁苯橡胶纳米复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2015,62(8):453-456.

收稿日期:2016-02-19

Effect of Graphene on Properties of NR/SSBR Tread Compound

LIN Guangyi, JING Yuan, WANG Xiang, WANG Quanjie, KONG Lingwei, ZHAO Huiji

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061 China)

Abstract: The graphene was added into NR/SSBR tread compound by mechanical blending method, and the effect of the graphene on the properties of tread compound was studied. The results show that with increasing of the graphene content, Mooney viscosity, F_L and F_{\max} of the compound increased, t_{10} and t_{90} shortened, Payne effect strengthened, the hardness, modulus at elongation and tearing strength of rised up, the elongation at break and Akron abrasion loss increased first and then decreased, the skid resistance and rolling resistance decreased. When the mass fraction of the graphene was 0.03, the rolling resistance of the compound was the lowest. The graphene conductive percolation threshold was 0.03.

Key words: Graphene; tread compound; NR; SSBR; rolling resistance; conductive property