

氧化石墨烯对炭黑/天然橡胶复合材料耐疲劳性能的影响

张松波¹, 周竞发², 刘月星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. 内蒙古一机集团力克橡塑制品有限公司, 内蒙古 包头 014032)

摘要: 研究氧化石墨烯 (GO) 对炭黑/天然橡胶复合材料性能的影响。结果表明: 加入少量 GO, 可以明显增强复合材料的填料网络结构, 提高物理性能和高撕裂能下的耐疲劳性能; 对于经历不同疲劳程度后的复合材料, 在疲劳前期 GO 的加入促进了填料的分散, 从而减小复合材料的裂纹扩展速率, 提高耐疲劳性能。

关键词: 氧化石墨烯; 炭黑; 天然橡胶; 复合材料; 耐疲劳性能

中图分类号: TQ330.38; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)11-0000-05

橡胶疲劳破坏过程漫长且初始产生的裂纹十分微小, 很容易被人们忽视, 而橡胶材料往往是由于疲劳破坏而最终丧失使用性能^[1]。橡胶本身的耐磨性能和强度等较低, 不能满足许多行业的要求, 通常需要添加填料来补强, 如传统填料炭黑和白炭黑等, 因此前期人们对传统填料在橡胶复合材料中的耐疲劳机理研究较为充分。例如, J. B. L. Cam 等^[2]在对炭黑/天然橡胶 (NR) 复合材料的疲劳性能研究过程中发现, 橡胶复合材料微裂纹的产生主要是由于氧化锌与橡胶基体之间的相容性较差引起的。肖建斌^[3]研究发现, 炭黑粒径对橡胶复合材料的耐疲劳性能有影响, 炭黑粒径越小, 复合材料内部潜在缺陷越小, 但裂纹扩展速度越快, 疲劳寿命越短。周文敏等^[4]对炭黑/NR 复合材料疲劳过程中的微观结构进行了研究, 发现复合材料的疲劳寿命与炭黑用量几乎呈线性关系, 未疲劳硫化胶中炭黑聚集体呈球状排列, 疲劳后炭黑聚集体垂直于拉伸方向的平面呈链状排列。

基金项目: 国家“973”计划项目 (2015CB654700, 2015CB674705); 国家自然科学基金资助项目 (51573007); 中央高校基本科研业务费资助项目 (JD1705&1805); 北京市科技计划课题 (Z171100002217033)

作者简介: 张松波 (1992—), 男, 河南柘城人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事橡胶疲劳的研究。

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

石墨烯为一种新型二维碳质材料, 在平面内有重复的周期结构, 在垂直于平面的方向只有纳米尺度, 可以看作是具有宏观尺寸的纳米材料。石墨烯具有高比表面积、优异的力学性能和大的纵横比, 这预示着石墨烯在对橡胶材料高效补强方面具有潜在优势^[5]。同时, 相比传统的球形填料炭黑, 石墨烯的片状结构在阻碍裂纹扩展方面更具优势。

本工作以氧化石墨烯 (GO) /NR 复合物为母胶, 再添加炭黑制备 GO/炭黑/NR 复合材料, 研究 GO 对复合材料性能的影响以及抗裂纹扩展机理。

1 实验

1.1 原材料

GO, 自制; 天然胶乳, 泰国黄春发有限公司产品; 炭黑、氧化锌和硬脂酸等其他助剂均为市售品。

1.2 试验配方

NR 100, 炭黑 N330 30, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 防老剂 4010NA 2, 硫黄 2, 促进剂 DM 1.2, GO 变量。

1.3 试样制备

首先将 GO 水溶液与天然胶乳按一定比例混合, 机械搅拌 20 min 后加入絮凝剂, 得到絮凝产物; 将絮凝产物多次冲洗后干燥, 得到 GO/NR 母

胶^[6-8];按试验配方在JIC-725型两辊开炼机(广州湛江橡塑机械制造厂产品)上将此絮凝母胶与炭黑等各种配合剂混炼;混炼胶在XQLB-350×350平板硫化机(上海橡胶机械制造厂产品)上硫化,硫化条件为143℃× t_{90} 。

1.4 测试分析

(1) 加工性能。采用RPA2000型橡胶加工分析仪(美国阿尔法科技有限公司产品)进行应变扫描,观察填料的网络结构变化,测试条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~400%。

(2) 动态力学性能。采用DMA300型动态力学分析仪(法国METRA VIB公司产品)测试复合材料的动态力学性能,试验条件为:拉伸模式,温度范围 -80~80℃,升温速率 3℃·min⁻¹,频率 1 Hz。

(3) 物理性能。邵尔A型硬度按照GB/T 531—2008测试;拉伸性能和撕裂强度采用CMT4104型电子拉力机(深圳新三思计量有限公司产品)分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试,撕裂强度试样采用直角形。

(4) 耐疲劳性能。采用DMA+1000型裂纹扩展分析仪(法国METRA VIB公司产品)对复合材料的裂纹扩展进行测试:首先对橡胶复合材料的Mullins效应进行消除;其次对橡胶复合材料在纯剪切过程中的纯剪切位移和对应的撕裂能进行拟合;最后对橡胶复合材料进行预割口,测试不同撕裂能下的裂纹扩展速率。测试条件为:温度 25℃,频率 20 Hz,试样尺寸 2 mm×6 mm×40 mm,预割口深度 1.5 mm。

(5) 微观结构。采用S-4800型电子扫描显微镜(SEM,日本日立公司产品)观察复合材料在不同疲劳程度下的断面结构。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

GO/炭黑/NR胶料的硫化曲线如图1所示。

从图1可以看出:与未加GO的胶料相比,加入GO胶料的焦烧时间延长,这是由于GO表面的官能团吸附促进剂所致;但随着GO用量的增大,胶料的焦烧时间又逐渐缩短,这是因为GO降低了交联

反应所需的活化能^[9-11]。

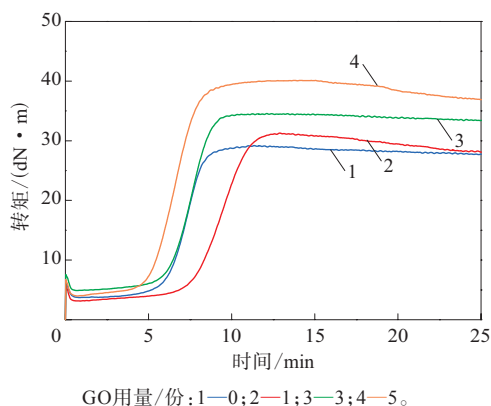


图1 GO/炭黑/NR胶料的硫化曲线

2.2 加工性能

GO/炭黑/NR混炼胶的储能模量(G')-应变(ϵ)曲线如图2所示。

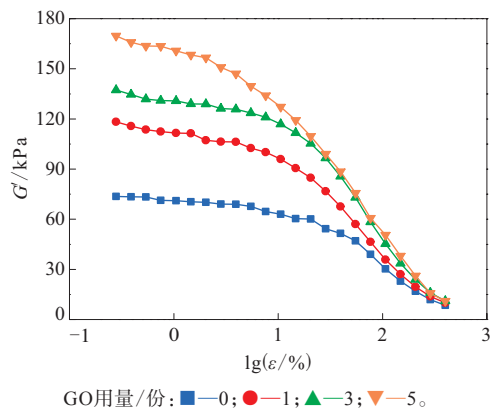


图2 GO/炭黑/NR混炼胶的 G' -lg ϵ 曲线

从图2可以看出,与未加GO的胶料相比,加入GO混炼胶的初始 G' 显著增大,这主要是由于GO具有较大的比表面积,在复合材料内部能够形成刚性较强的网络结构,同时发现复合材料显示出典型的Payne效应,即复合材料在遭受大应变后,其内部的填料网络结构被破坏, G' 迅速下降。

2.3 动态力学性能

GO/炭黑/NR复合材料的温度扫描曲线如图3所示,其中 G'' 为损耗模量。

从图3可以看出,随着GO用量的增大,复合材料的 G' 和 G'' 在橡胶态区(-45~100℃)逐渐增大。分析认为:随着GO用量的增大,复合材料内部的填料网络结构逐渐增强,主要是由于GO的比表面积较大,具有很强的储能效应,从而造成

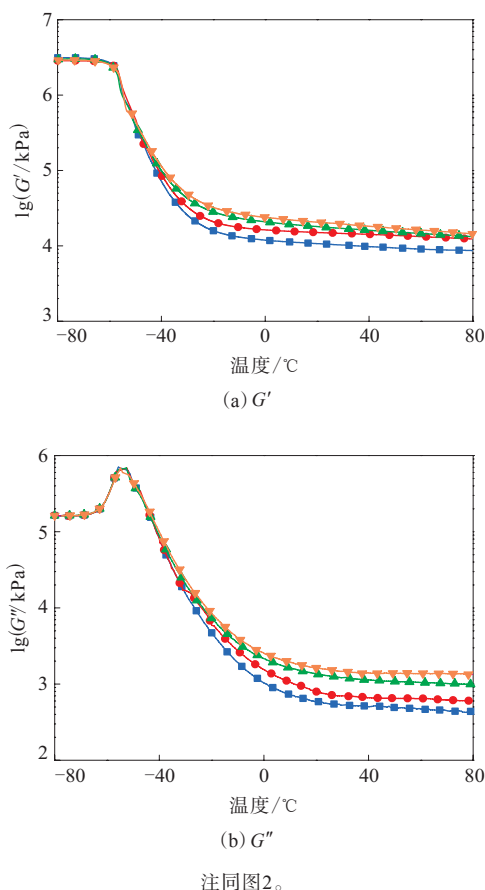


图3 GO/炭黑/NR复合材料的温度扫描曲线

橡胶态区的模量增大;同时由于GO刚性较大,在动态形变过程中存在着与分子链的相互摩擦,且随着GO用量的增大,这种相互摩擦更多,带来的损耗也更大,进而造成 G'' 增大。

2.4 结合胶含量

橡胶复合材料疲劳的发生往往是由于填料与橡胶基体之间界面作用差造成的^[2]。基于此,对制备的NR复合材料进行结合胶含量测试。GO用量分别为0, 1, 3和5份时,炭黑/NR复合材料的结合胶质量分数分别为0.318, 0.336, 0.357和0.378。可以看出,炭黑与NR之间形成了结合胶,且随着GO用量的增大,结合胶含量也逐渐增大,即GO与NR之间的界面作用良好。

2.5 物理性能

GO用量对炭黑/NR复合材料物理性能的影响如表1所示。

从表1可以看出,随着GO用量的增大,复合材料的硬度、定伸应力和撕裂强度均增大,说明加入

表1 GO用量对炭黑/NR复合材料物理性能的影响

项 目	GO用量/份			
	0	1	3	5
邵尔A型硬度/度	64	67	73	78
100%定伸应力/MPa	3.2	4.3	4.6	5.0
300%定伸应力/MPa	16.0	17.9	18.8	20.1
拉伸强度/MPa	23.2	25.8	25.8	25.1
拉断伸长率/%	392	416	387	375
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	50	62	68	73

GO后,由于其本身的比表面积较大,与炭黑形成的填料组合的补强效果非常明显。定伸应力和撕裂强度的增大也有利于耐疲劳性能的提高。

2.6 耐疲劳性能

GO/炭黑/NR复合材料在不同撕裂能下的裂纹扩展速率如图4所示。

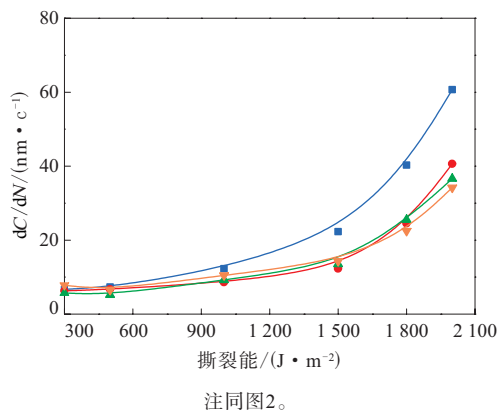


图4 GO/炭黑/NR复合材料在不同撕裂能下的裂纹扩展速率

从图4可以看出,在低撕裂能下复合材料的裂纹扩展速率基本不变,在高撕裂能下复合材料的裂纹扩展速率迅速增大,这与文献^[12]的结论一致。同时也可以看出,加入GO后虽然没有改变裂纹扩展速率的变化规律,但明显降低了复合材料在高撕裂能下的裂纹扩展速率,这主要与GO具有较大的长径比和比表面积有关。

以添加3份GO的NR复合材料为例,进一步研究NR复合材料在经历不同疲劳程度后裂纹扩展速率随撕裂能的变化规律,结果如图5所示。

从图5可以看出,在整个过程中,GO/炭黑/NR复合材料的耐疲劳性能经历了一个先提高后降低的过程。当撕裂能相同时,与未疲劳试样相比,经过20万次纯剪切疲劳后,试样的裂纹扩展速率减小。分析认为:一方面是由于填料之间的表面

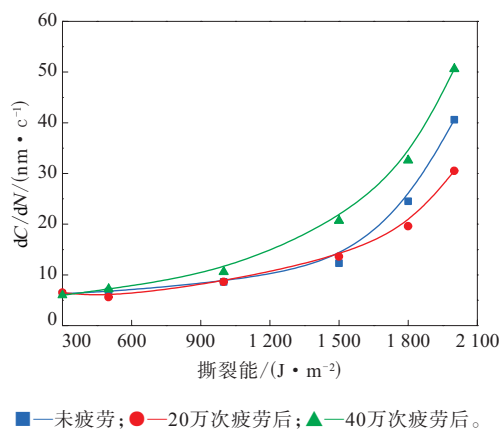


图5 不同疲劳程度后复合材料的裂纹扩展速率
随撕裂能的变化曲线

能,GO和炭黑存在部分团聚现象,在受到纯剪切外力作用并持续一段时间后,填料团聚体解聚并分散;另一方面是由于GO在外力作用下会沿着受力方向发生一定程度的取向甚至完全取向,对裂纹尖端的扩展有非常好的纯化、支化和偏转作用。经过40万次疲劳后,试样的裂纹扩展速率增大,这是由于疲劳周期过长,使复合材料内部的填料网络和交联网络遭到部分破坏,甚至产生微裂纹,从而使耐疲劳性能下降。

2.7 SEM分析

对添加3份GO的NR复合材料疲劳后的断面形貌进行SEM分析,结果如图6所示。

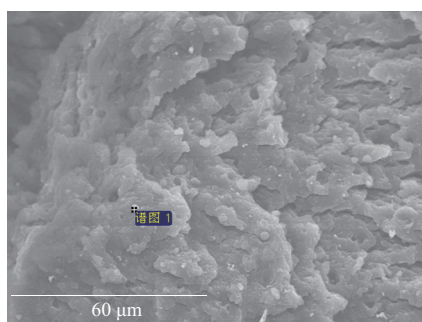


图6 GO/炭黑/NR复合材料断面形貌的SEM照片

从图6可以看出,GO/炭黑/NR复合材料断裂表面存在一些球形颗粒,对其进行能谱元素分析,结果如表2所示。其中的球形填料为无机填料氧化锌,氧化锌与橡胶基体之间的相容性较差,易诱发一些微裂纹的产生^[2]。在本研究中,加入GO后,尽管体系中仍会产生微裂纹,但在微裂纹进一步扩展的过程中,当遇到球形填料时,裂纹

表2 球形填料的元素分析结果 %

元素特征X射线的K线系	质量	原子
C	63.45	70.37
O	35.00	29.14
S	0.78	0.33
Zn	0.77	0.16

注:质量和原子分别代表元素的质量百分比和原子个数比,主要用来表示元素的含量。

易绕过填料继续向前扩展。但是当裂纹遇到大长径比的GO时,裂纹将发生更多的偏转和分裂,消耗更多的撕裂能,降低裂纹扩展速率。

3 结论

本研究制备的GO/炭黑/NR复合材料的试验结果显示,少量GO的加入对填料网络起到了较好的补强作用,同时结合胶含量也随之增大,复合材料的定伸应力和撕裂强度明显增大。疲劳性能研究发现,加入GO后能够有效改善复合材料在较高撕裂能下的抗裂纹扩展特性。通过对不同疲劳程度后的复合材料研究发现,在疲劳过程前期,GO的加入促进了填料的分散,使耐疲劳性能得到有效提高。

参考文献:

- [1] 黄舟,于晓波,吴友平.白炭黑对炭黑/丁苯橡胶复合材料耐疲劳性能的影响[J].橡胶工业,2015,62(2):85-90.
- [2] Cam J B L, Huneau B, Verron E, et al. Mechanism of Fatigue Crack Growth in Carbon Black Filled Natural Rubber[J]. Macromolecules, 2004, 37(13):5011-5017.
- [3] 肖建斌.炭黑补强NR硫化胶疲劳破坏特性的研究[J].橡胶工业, 2006, 53(1):16-19.
- [4] 周文敏,宋新星,赵树高,等.炭黑网络化程度对填充天然橡胶体系伸张疲劳过程中介观结构和动态粘弹性的影响[J].橡胶工业, 2017, 64(2):84-88.
- [5] Malas A, Das C K. Effect of Graphene Oxide on the Physical, Mechanical and Thermo-Mechanical Properties of Neoprene and Chlorosulfonated Polyethylene Vulcanizates[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79:639-648.
- [6] Kang H L, Zuo K H, Wang Z, et al. Using a Green Method to Develop Graphene Oxide/Elastomers Nanocomposites with Combination of High Barrier and Mechanical Performance [J]. Composites Science and Technology, 2014, 92(3):1-8.
- [7] Wang J Y, Jia H B, Tang Y Y, et al. Enhancements of the Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Carboxylated Acrylonitrile Butadiene Rubber with the Addition of Graphene Oxide [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(4):1571-1577.

- [8] He C Z, She X D, Peng Z, et al. Graphene Networks and Their Influence on Free Volume Properties of Grapheme-epoxidized Natural Rubber Composites with a Segregated Structure: Rheological and Positron Annihilation Studies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (18) : 12175–12184.
- [9] 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]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 296 (7) : 590–602.
- [10] Hernandez M, der Mar Bernal M, Verdejo R, et al. Overall Performance of Natural Rubber /Graphene Nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2012, 73 (23) : 40–46.
- [11] Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2508.
- [12] Rivlin R S, Thomas A G. Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing [J]. Journal of Polymer Science, 1953, 10 (3) : 177–188.

收稿日期: 2017-06-28

Effects of Graphene Oxide on Fatigue Resistance of Carbon Black/NR Composites

ZHANG Songbo¹, ZHOU Jingfa², LIU Yuexing¹, XU Zongchao¹, LIU Li¹, WEN Shipeng¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Inner Mongolia Yiji Group Leike Rubber and Plastic Products Co., Ltd., Baotou 014032, China)

Abstract: The effects of graphene oxide (GO) on the fatigue resistance of carbon black/NR composites were investigated. The results showed that, by adding a small amount of GO, the filler network structure of the composite were obviously strengthened, the physical properties and fatigue resistance at high tearing energy were improved. For the composites with different fatigue degree, The addition of GO promoted the dispersion of fillers in the early stage of fatigue, thus the crack growth rate of the composite decreased, and the fatigue resistance improved.

Key words: graphene oxide; carbon black; NR; composite; fatigue resistance