

石墨烯对天然橡胶硫化胶性能的影响

陈 利¹, 庞秀江², 赵 健¹, 于广水¹

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 化学与分子科学工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:采用少量石墨烯部分替代NR胶料中的炭黑,通过熔融混炼法制得石墨烯/NR胶料。试验结果表明,3份石墨烯虽然降低了NR的加工安全性、硫化速度、交联密度和撕裂强度,但却提高了胶料的拉伸强度、定伸应力、硬度和耐磨性能,同时也降低了胶料的压缩疲劳温升和压缩永久变形,并使NR硫化胶有较好的耐热老化性能和耐伸张疲劳性能、一定的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。

关键词:石墨烯;天然橡胶;复合材料;耐磨性能;滚动阻力;抗湿滑性能

中图分类号:TQ330.7;TQ332.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)11-0000-04

天然橡胶(NR)是国民经济和高科技领域不可缺少、不可替代的关键材料之一,广泛用于制造轮胎等重要产品。在轮胎使用过程中,如何进一步提高轮胎的强度、耐磨性能和抗湿滑性能并降低滚动阻力,对于提高燃油效率、改善全球环境有非常重大的意义。

石墨烯是最新发展的新型碳基材料,是由 sp^2 杂化碳原子组成的具有蜂窝状晶格的单原子厚度二维纳米碳材料,具有大 π 电子结构。缺陷少的石墨烯具有优异的物理性能,例如气相沉积法制备的原始石墨烯的杨氏模量可达1 TPa,极限强度则可以达到130 GPa。此外,石墨烯具有极佳的面内导电能力和优异的导热性能,因此,以石墨烯改性橡胶的技术成为最引人关注的前瞻性技术之一。研究表明,石墨烯可赋予丁苯橡胶、丁基橡胶等通用橡胶和氟橡胶、硅橡胶等特种橡胶高导电、高导热、高抗冲击性能、低填充量、低介电损耗等优异特性,对橡胶制品性能的提升具有划时代的意义^[1-9]。

本工作以3份石墨烯部分替代NR体系中的炭

黑制得石墨烯/NR硫化胶,并研究石墨烯对胶料的硫化特性、力学性能、耐磨性能、疲劳性能和热空气老化等性能的影响,旨在为开发含石墨烯的NR基高性能胎面胶提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,1号标准胶,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;炭黑N234,青岛德固萨炭黑有限公司产品;石墨烯,牌号SE1430,常州第六元素材料科技股份有限公司产品;偶联剂Si69,杭州中策橡胶有限公司提供。

1.2 试验配方

参比胶:NR 100,炭黑N234 55,白炭黑 15,氧化锌 4,硬脂酸 2,偶联剂Si69 2,微晶蜡 1.5,防老剂4020 3,防老剂RD 2.5,硫黄 1.5,促进剂NOBS 1。

石墨烯填充胶:NR 80,炭黑N234 52,石墨烯 3,白炭黑 15,氧化锌 4,硬脂酸 2,偶联剂Si69 2,微晶蜡 1.5,防老剂4020 3,防老剂RD 2.5,硫黄 1.5,促进剂NOBS 1。

1.3 主要设备和仪器

SK-160B型双辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XSS-300型HAAKE密炼机,上海科创橡塑机械公司产品;XLZ-25T型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国

基金项目:山东省青岛科技大学绿色轮胎与橡胶协同创新中心开放课题(2015GTR0021);青岛科技大学化学学部开放课题(QUSTHX201815);山东省高校科研计划项目(J18KA098);山东省自然科学基金资助项目(ZR20187060363);山东省重点研发计划项目(2017GGX32);国家自然科学基金资助项目(51873096)

作者简介:陈利(1972—),男,河北张家口人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事聚合物纳米复合材料的研究。

E-mail:chl5590@163.com

阿尔法科技有限公司产品;Gotech AI-7000M型万能试验机、GT-7102-A型阿克隆磨耗试验机和Gotech RH-2000N型压缩生热试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;DMA Q800型动态机械热分析仪(DMA),美国TA公司产品。

1.4 试验制备

将NR、硬脂酸、氧化锌、微晶蜡、防老剂、促进剂、偶联剂Si69、白炭黑、石墨烯、炭黑N234等依次加入HAAKE密炼机中混炼10~12 min,然后在开炼机中加入硫黄开炼,胶料混炼均匀后下片为4 mm厚的薄片,最后用平板硫化机进行硫化,硫化条件为155 °C/10 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996进行测试,温度为155 °C,测试时间为20 min;;邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按GB/T 528—2009进行测试;伸张疲劳按GB/T 1688—2008进行测试,应变为100%,频率为5 Hz,伸张25万次;阿克隆磨耗性能按GB/T 1689—2014进行测试;热空气老化试验按GB/T 3512—2001进行测试,老化条件为100 °C $\times$ 24 h;压缩疲劳升温试验按GB/T 1687.3—2016进行测试,温度为55 °C,冲程为4.45 mm,负荷为1.0 MPa,压缩频率为30 Hz;静压缩永久形变试验按GB/T 7759.1—2015进行测试,压缩时间为24和96 h;DMA测试条件为:频率 10 Hz,升温速率 3 °C $\cdot$ min⁻¹,温度范围 -90~100 °C,最大动态负荷 2 N,最大振幅 120 μ m,采用双悬臂梁形变模式。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

石墨烯对混炼胶硫化特性的影响如表1所示。

从表1可以看出,加入3份石墨烯后, F_L 增大,焦烧时间 t_{s1} 明显缩短, t_{90} 明显延长, $F_{max}-F_L$ 减小,这说明加入石墨烯后NR混炼胶粘度增大,NR的加工安全性降低,硫化过程延缓,交联密度降低。

2.2 物理性能

石墨烯对硫化胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出,加入3份石墨烯后,硫化胶的拉断伸长率和撕裂强度分别降低4%和49.5%,硬度、100%和300%定伸应力以及拉伸强度则分别提

表1 石墨烯对混炼胶硫化特性的影响

项 目	参比胶	石墨烯填充胶
门尼焦烧时间 t_{s1} (155 °C)/min	0.88	0.40
硫化仪数据(155 °C)		
F_L /(dN $\cdot$ m)	5.07	6.67
F_{max} /(dN $\cdot$ m)	30.96	29.60
$F_{max}-F_L$ /(dN $\cdot$ m)	25.89	22.93
t_{90} /min	12.68	16.48

表2 石墨烯对硫化胶物理性能的影响

项 目	参比胶	石墨烯填充胶
邵尔A型硬度/度	64	74
100%定伸应力/MPa	2.2	4.0
300%定伸应力/MPa	11.0	16.5
拉伸强度/MPa	21.2	25.4
拉断伸长率/%	514	493
撕裂强度/(kN $\cdot$ m ⁻¹)	109	55
100 °C $\times$ 24 h老化后		
100%定伸应力/MPa	3.1	5.4
300%定伸应力/MPa	14.6	19.0
拉伸强度/MPa	24.2	25.9
拉断伸长率/%	523	485

高15.6%、81.8%、50%和19.8%。这是因为石墨烯是有较大长径比和比表面积的片层结构,与粘土类似,其形成的填料网络强度和数量均大于炭黑^[10],有较好的补强作用;另外,由于部分石墨烯团聚体在NR基体内形成了一些应力集中点,因而NR/石墨烯硫化胶的撕裂强度下降较多。

热空气老化后,参比胶的100%和300%定伸应力、拉伸强度以及拉断伸长率分别提高41%、33%、14%和2%,石墨烯/NR硫化胶的拉断伸长率降低2%,100%和300%定伸应力以及拉伸强度则分别提高35%、15%和2%。与不添加石墨烯的NR硫化胶相比,老化后,石墨烯/NR硫化胶除拉断伸长率下降7.3%以外,100%和300%定伸应力以及拉伸强度分别提高74%、30%和7%,可见,石墨烯/NR硫化胶有较好的耐热老化性能。

2.3 疲劳性能

石墨烯对硫化胶疲劳后物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,伸张疲劳试验后,与参比胶相比,石墨烯/NR硫化胶除拉断伸长率降低16%外,100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度分别提高100%、79%和17%。可见,3份石墨烯使NR硫化胶的定伸应力和拉伸强度均有较大提高,而

表3 石墨烯对硫化胶疲劳后物理性能的影响

项 目	参比胶	石墨烯填充胶
100%定伸应力/MPa	1.8	3.6
300%定伸应力/MPa	8.4	15.0
拉伸强度/MPa	19.1	22.3
拉断伸长率/%	564	475

且有较好的耐伸张疲劳性能。

与疲劳试验之前相应配方胶料相比,参比胶的拉断伸长率提高了9.7%,100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度分别降低18%、24%和9.9%,而加入3份石墨烯的NR硫化胶100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率分别降低10%、9%、8%和4%,说明石墨烯/NR硫化胶有较好的耐伸张疲劳性能,原因是疲劳试验削弱了石墨烯与胶料分子间的相互作用力,从而劣化了NR硫化胶的拉断伸长率。

2.4 DMA分析

硫化胶的DMA分析结果如表4所示。其中 T_g 为玻璃化转变温度, $\tan\delta$ 为损耗因子。

表4 硫化胶DMA分析结果

项 目	参比胶	石墨烯填充胶
$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	-39.0	-40.3
$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	44.2	55.3
$\tan\delta$		
0 $^{\circ}\text{C}$	0.289	0.251
60 $^{\circ}\text{C}$	0.293	0.273

损耗因子反映材料耗能和贮能能力的相对强度,其最大值所对应的温度可比较准确地用来反映聚合物分子链或基团开始运动的转变温度。

从表4可以看出,两种硫化胶的 $\tan\delta$ 随温度的升高均先后出现了2个峰值, T_{g1} 和 T_{g2} 分别对应于硫化胶中的自由胶和结合胶,加入石墨烯后 T_{g1} 稍有减小, T_{g2} 则增大了11 $^{\circ}\text{C}$,说明进一步阻碍了石墨烯与之结合的NR链段的运动;一般认为50~70 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 可以间接反映出轮胎在滚动过程中的能量损失,与轮胎的滚动阻力(或相对油耗)成正比,-10~10 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 可以用来间接表征轮胎在冰面或正常路况下的抗湿滑性能即安全性能^[11]。本工作采用0 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 来表征NR复合材料的湿滑抓着性,采用60 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 表征NR复合材料的滚动阻力,对比发现,石墨烯/NR硫化胶0和60 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 值均比参比胶有所减小,说明3份石墨烯降低了NR

的滚动阻力而抗湿滑性能下降,但是就石墨烯/NR硫化胶而言,其60 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\tan\delta$ 值比0 $^{\circ}\text{C}$ 时高8.8%,比参比胶的相应差值高4%,说明NR/石墨烯硫化胶仍然具有较好的抗湿滑性、较低的滚动阻力,有利于制备安全节油的橡胶产品。

2.5 其他性能

石墨烯对硫化胶其他性能的影响如表5所示。

表5 石墨烯对硫化胶其他性能的影响

项 目	参比胶	石墨烯填充胶
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.165	1.148
磨耗体积/ cm^3	3.243	0.509
压缩疲劳温升/ $^{\circ}\text{C}$	73.4	59.7
永久变形 ¹⁾ /%		
24 h	12.0	9.9
96 h	14.6	14.4

注:1) 常温。

从表5可以看出,加入3份石墨烯后NR硫化胶的密度减小,磨耗体积降低84.3%,压缩疲劳温升降低13.7 $^{\circ}\text{C}$,常温下对样品施压24和96 h后的永久变形分别降低2.1%和0.2%,这说明石墨烯的加入大大提高了NR硫化胶的耐磨性能,也降低了压缩温升和压缩永久变形,NR硫化胶综合性能的提高有利于节能降耗。

3 结论

以少量石墨烯部分替代NR体系中的炭黑制备石墨烯/NR硫化胶,虽然降低了NR的加工安全性、硫化速度、交联密度和撕裂强度,但却提高了胶料的拉伸强度、定伸应力、硬度和耐磨性能,降低了胶料的密度、压缩疲劳温升和压缩永久变形,并使NR硫化胶有较好的耐热老化性能、耐伸张疲劳性能、一定的抗湿滑性能和较低的滚动阻力,因而,以少量石墨烯部分代替NR胶料中的炭黑有利于制备安全节油的轮胎。

参考文献:

- [1] Gan Lu, Shang Songmin, Yuen Chunwah Marcus, et al. Facile Preparation of Graphene Nanoribbon Filled Silicone Rubber Nanocomposite with Improved Thermal and Mechanical Properties [J]. Composites. Part B, 2015 (69): 237-242.
- [2] Sadasivuni K K, Ponnammam D, Thomas S, et al. Evolution from Graphite to Grapheme Elastomer Composites[J]. Progress in Polymer

- Science, 2014, 39 (4) : 749–780.
- [3] Tang Z H, Zhang L Q, Feng W J, et al. Rational Design of Graphene Surface Chemistry for High-performance Rubber/Graphene Composites[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (24) : 8663–8673.
- [4] Dong B, Liu C, Zhang L Q, et al. Preparation, Fracture and Fatigue of Exfoliated Graphene Oxide/Natural Rubber Composites[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5 : 17140–17148.
- [5] Valentini L, Bolognini A, Alvino A, et al. Pyroshock Testing on Graphene Based EPDM Nanocomposites[J]. *Composites. Part B*, 2014, 60 : 479–484.
- [6] Argby S, Saber N, Ma X, et al. Implication of Multi-walled Carbon Nanotubes on Polymer/Graphene Composites[J]. *Materials and Design*, 2015, 65 : 690–699.
- [7] 补强, 何方方, 夏和生. 石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J]. *高分子学报*, 2014 (6) : 715–723.
- [8] 杨春影, 吴明生. 湿法混炼氧化石墨烯/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2018, 65 (5) : 485–489.
- [9] 贡健, 蔡少雄, 刘锦春. 石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的试验[J]. *橡胶工业*, 2018, 65 (3) : 309–312.
- [10] 吴晓辉, 李伯发, 王益庆, 等. 粘土/天然橡胶纳米复合材料在矿用轮胎胎面胶的应用[J]. *橡胶工业*, 2017, 64 (4) : 223–227.
- [11] 王雁冰, 黄志雄, 张联盟. DMA在高分子材料研究中的应用[J]. *国外建材科技*, 2004, 28 (2) : 25–27.

收稿日期: 2018-07-28

Effects of Graphene on Properties of NR Vulcanizates

CHEN Li¹, PANG Xiujiang², ZHAO Jian¹, YU Guangshui¹

(1. Department of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Department of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: NR vulcanizates were prepared by partially replacing carbon black with some graphene using melt blending method. The results showed that, the processing safety, curing speed, crosslinking density and tear strength of NR vulcanizate were decreased by adding 3 phr graphene, but the tensile strength, modulus, hardness and wear resistance were increased, and the compression temperature rise and compression permanent set were decreased. The NR vulcanizate possessed better thermal-aging resistance, tensile fatigue resistance, certain wet-skid resistance and lower rolling resistance.

Key words: graphene; NR; composite; wear resistance; rolling resistance; wet skid resistance