氮掺杂石墨烯/白炭黑/溶聚丁苯橡胶复合材料的制备与性能研究

李亚思,许宗超,温世鹏,刘　力*

(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)

摘要:以尿素和氧化石墨烯(GO)为原料,通过直接研磨负载和在氮气保护气氛下煅烧的方法制备出氮掺杂石墨烯[石墨相氮化碳(g-C_3N_4)/还原GO(rGO)],通过机械共混制备g-C_3N_4/rGO/白炭黑/溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:g-C_3N_4/rGO与白炭黑两种填料在橡胶基体中能够实现相互分散;g-C_3N_4/rGO等量部分替代白炭黑可以改善复合材料的物理性能和动态力学性能,在g-C_3N_4/rGO用量为5份时,复合材料的综合物理性能最佳,压缩生热和滚动阻力最低。

关键词:氮掺杂石墨烯;白炭黑;溶聚丁苯橡胶;动态力学性能

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38$^+$3　　**文章编号**:1000-890X(2019)01-0013-05

文献标志码:A　　**DOI**:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0013

溶聚丁苯橡胶(SSBR)由于具有耐磨性能好、滚动阻力低及抗湿滑性能好等优点,在轮胎胎面胶中有着广泛的应用[1]。随着环境的日益恶化及能源的枯竭,人们越来越关注车辆的节能减排,并对环境友好型轮胎提出了更高的要求。用于低滚动阻力轮胎胎面胶的白炭黑表面羟基多、极性大,而SSBR是一种非极性橡胶,二者亲和性差,白炭黑在SSBR中的分散性不好[2]。

氧化石墨烯(GO)具有大的比表面积、高的模量及良好的溶剂分散性,可作为新型的橡胶补强填料使用[3-5]。石墨烯的单层碳原子网状结构和sp^2杂化结构,使其适合与石墨相氮化碳(g-C_3N_4)通过化学键合和物理氢键作用形成氮掺杂石墨烯[g-C_3N_4/还原GO(rGO)][6-7]。研究[8-9]表明,通过g-C_3N_4的前驱物与GO溶液混合处理,然后高温煅烧的方式可以得到g-C_3N_4/rGO。目前对于g-C_3N_4/rGO在橡胶中应用的相关研究较少。

本工作以尿素和GO为原材料,通过直接研磨负载和在氮气保护气氛下煅烧的方法制备g-C_3N_4/rGO,并研究其等量部分替代白炭黑在SSBR复合材料中的应用。

1　实验

1.1　主要原材料

SSBR,牌号5025,充37.5份油,德国朗盛公司产品;GO,实验室自制;白炭黑,牌号VN3,赢创工业集团产品;偶联剂Si69,南京道宁化工有限公司产品。

1.2　配方

SSBR　137.5,白炭黑和g-C_3N_4/rGO　70,偶联剂Si69　6,氧化锌　3.5,硬脂酸　2,防老剂4010NA　1.3,石蜡　1.5,硫黄　1.4,促进剂D　2,促进剂CZ　2.5。

1.3　主要设备和仪器

JIC-725型Φ160 mm×320 mm两辊开炼机,湛江橡塑机械厂产品;XQLB-350×350型平板硫化机,北京环峰化工机械实验厂产品;Tensor27型傅里叶转变红外光谱(FTIR)仪,德国Bruker公司产品;D/Max2500VB2+/pc型X射线衍射(XRD)仪,日本理学株式会社产品;ESCALAB MK Ⅱ型

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51503004,51573007);国家重点基础研究发展计划"973"计划项目[2015CB654700(2015CB674705)];中央高校基本科研业务费资助项目(JD1805)

作者简介:李亚思(1993—),女,河北沙河人,北京化工大学硕士研究生,主要从事石墨烯/橡胶复合材料的制备与性能研究。

*通信联系人(liul2001cn@163.com)

光电子能谱分析(XPS)仪,美国Thermo Scientific公司产品;RPA2000橡胶加工分析(RPA)仪,美国阿尔法科技有限公司产品;VA3000型动态力学分析(DMA)仪,法国01dB-Metravib公司产品;CMT4104型万能电子拉力机和MZ-4601型阿克隆磨耗试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品;RH-2000型压缩生热试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 g-C_3N_4/rGO的制备

球磨混合:将GO和尿素按质量比1∶10(分别为5和50 g)置于聚氨酯罐中,加入无水乙醇(做助磨剂),将混合物放入行星球磨机内,在转速为400 r·min^{-1}的条件下球磨4 h,使两种物质混合均匀。将球磨结束后的混合物置于60 ℃烘箱中干燥2 h,采用筛孔尺寸为0.600 mm的筛子筛得细粉产物。

高温处理:将尿素和GO球磨后的产物转移到带盖的坩埚中,然后放入氮气气氛保护程控管式炉中,按3 ℃·min^{-1}的升温速率加热到550 ℃,并保温2 h,最终得到g-C_3N_4/rGO。

1.4.2 g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的制备

SSBR在开炼机上进行塑炼后,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂和石蜡,再加入混有偶联剂Si69的白炭黑和g-C_3N_4/rGO,混炼均匀后,置于150 ℃的热辊开炼机上热处理3 min,排胶至冷辊开炼机,出薄片,冷却2 h,然后在冷辊开炼机上返炼并依次加入促进剂CZ、促进剂D和硫黄,打三角包,混炼均匀,下片。

将混炼胶静置12 h以上,使用无转子硫化仪测试胶料硫化特性,测试温度为150 ℃,采用平板硫化机制备硫化胶胶片,硫化条件为150 ℃/15 MPa×t_{90}。

1.5 测试分析

(1)FTIR分析。将g-C_3N_4/rGO与溴化钾研磨压片,在400～4 000 cm^{-1}波数范围内对试样进行FTIR分析。

(2)XRD分析。g-C_3N_4/rGO的XRD谱测试条件:2θ范围 5°～70°,扫描速率 3 (°)·min^{-1}。

(3)XPS分析。g-C_3N_4/rGO的XPS分析采用非单色化的Mg靶,Kα射线(1 253.6 eV)为激发源。

(4)RPA分析。对混炼胶试样进行应变(ε)扫描,试验条件:ε扫描范围 0.28%～400%,温度60 ℃,频率 1 Hz。

(5)DMA分析。硫化胶的DMA分析采用拉伸模式,温度范围 -60～100 ℃,升温速率 3 ℃·min^{-1},频率 10 Hz,应变 0.1%。

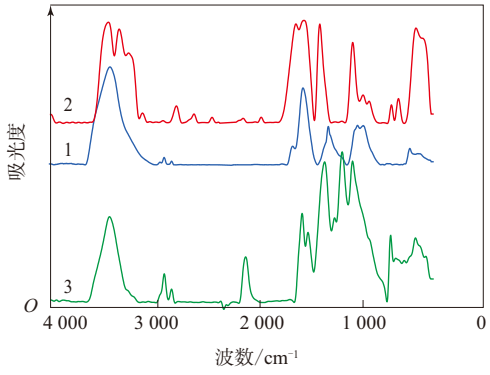
(6)物理性能。硫化胶的物理性能按国家标准测试,采用万能电子拉力机测试试样的拉伸性能和撕裂性能(直角形试样);采用压缩生热试验机在一定频率下对圆柱形试样进行压缩试验,时间 25 min,冲程 4.45 mm,负荷 1.01 MPa,温度 55 ℃,测得试样两个底面的生热。

2 结果与讨论

2.1 g-C_3N_4/rGO的表征

2.1.1 FTIR分析

GO、尿素和g-C_3N_4/rGO的FTIR谱见图1。



1—GO;2—尿素;3—g-C_3N_4/rGO。

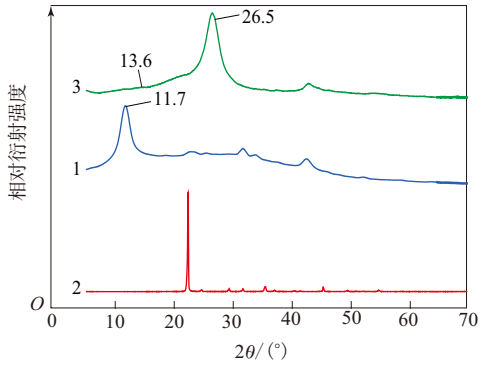
图1 GO、尿素和g-C_3N_4/rGO的FTIR谱

从图1可以看出,GO、尿素和g-C_3N_4/rGO在不同波数处出现不同的特征吸收峰。GO在1 042,1 110,1 619和1 735 cm^{-1}处的特征吸收峰分别对应C—O伸缩振动、C—O—C振动、边缘—COOH基团中的C═C骨架振动和O═C—OH伸缩振动,3 200～3 700 cm^{-1}处较宽的特征吸收峰是GO边缘处的—OH伸缩振动吸收峰,包括水分子中的—OH振动吸收峰。g-C_3N_4/rGO在804 cm^{-1}处的特征吸收峰为g-C_3N_4三嗪环的骨架振动吸收峰,在1 154,1 256和1 567 cm^{-1}处的特征吸收峰分别

为g-C_3N_4杂环上的C—N振动吸收峰、C═N振动吸收峰和N—H伸缩振动吸收峰，在2 158 cm^{-1}处的特征吸收峰对应R—C≡N基团，说明GO上成功接枝了氮原子。此外，g-C_3N_4/rGO的C—O，C═O和O═C—OH特征吸收峰明显减弱甚至消失，说明GO被还原为rGO。

2.1.2　XRD分析

GO、尿素和g-C_3N_4/rGO的XRD谱见图2。



注同图1。

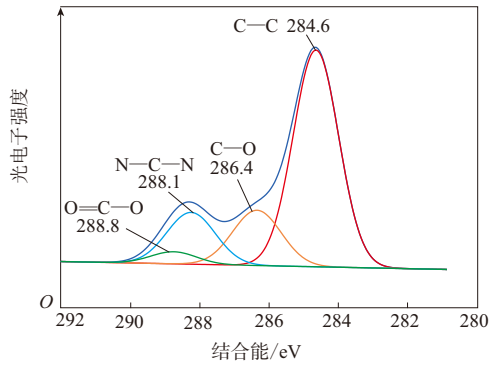
图2　GO、尿素和g-C_3N_4/rGO的XRD谱

从图2可以看出，GO在2θ=11.7°处出现一个较强的衍射峰，对应GO的(001)晶面，是单层石墨烯氧化物平面内的空间特征衍射峰。g-C_3N_4/rGO在2θ=26.5°处有较强的衍射峰，对应g-C_3N_4的(002)晶面，主要由于芳香环的堆垛引起；在2θ=13.6°处的弱峰对应g-C_3N_4的(001)晶面，主要由平面结构内的堆垛单元引起。与GO相比，g-C_3N_4/rGO的特征衍射峰的2θ发生了较大的变化，增大到26.5°，GO的特征衍射峰(11.7°)消失，说明其官能团数量发生改变，进而层间距改变，GO成功发生了还原。层间距减小说明GO脱去部分含氧官能团，这与FTIR分析结果一致。

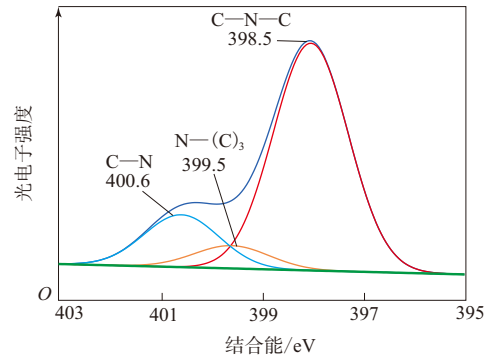
2.1.3　XPS分析

为进一步观察产物氮化碳结构，对g-C_3N_4/rGO试样进行了XPS谱分析，结果见图3。

图3(a)为g-C_3N_4/rGO的C1s高分辨XPS谱，可以看出：g-C_3N_4/rGO在结合能为286.4和288.8 eV处存在光电子峰，分别是以C—O和O═C—O方式结合的碳，主要由GO中的含氧官能团贡献；在结合能为288.1 eV处的光电子峰由C—N—C中的碳所贡献，可能是生成了石墨相氮化碳。图3(b)为g-C_3N_4/rGO的N1s高分辨XPS谱，拟合为



(a) C1s



(b) N1s

图3　g-C_3N_4/rGO的XPS谱

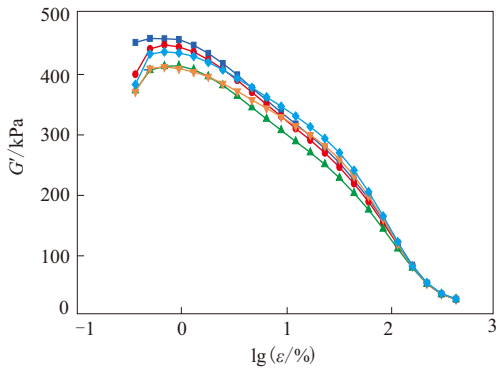
3个峰，398.5和399.5 eV处的光电子峰分别与以C—N—C和N—(C)$_3$形式存在的碳原子有关，而400.6 eV处的光电子峰主要由含氢原子的氨基官能团(C—N—H)中的氮原子贡献，也可能是GO中含氧官能团与g-C_3N_4中的碳发生了化学键合。由图中出现C—N—C结构，且碳和氮的含量也比较接近，说明生成了g-C_3N_4。由氮元素出现不同结合能可知，g-C_3N_4上的氮与GO上的含氧官能团发生了酰化反应。

2.2　g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的性能

2.2.1　RPA分析

g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的RPA曲线如图4所示，G'为储能模量。

从图4可以看出：g-C_3N_4/rGO用量对g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的G'影响不大，复合材料的Payne效应均较小；与未添加g-C_3N_4/rGO的复合材料相比，采用g-C_3N_4/rGO等量部分替代白炭黑的复合材料的Payne效应有一定程度地减弱，说明未添加g-C_3N_4/rGO时，白炭黑在混炼胶中出



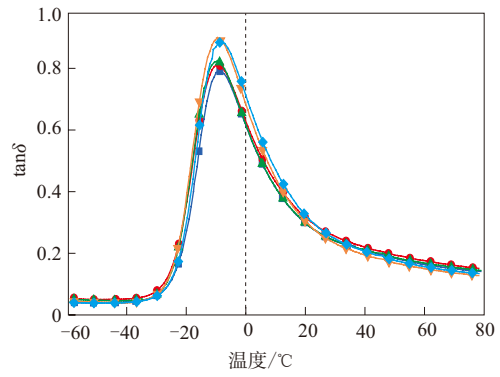
g-C_3N_4/rGO用量/份：■—0；●—1；▲—3；▼—5；◆—7。

图4 g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的RPA曲线

现一定程度的聚集，加入g-C_3N_4/rGO后，石墨烯边缘处的含氮基团与白炭黑相互作用加强，更利于填料的分散，表现为当g-C_3N_4/rGO用量为3和5份时，复合材料的G'起始值较低。

2.2.2 DMA分析

g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的DMA曲线如图5所示，tanδ为损耗因子。



注同图4。

图5 g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的DMA曲线

从图5可以看出，采用g-C_3N_4/rGO等量部分替代白炭黑后，g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的tanδ峰值均有所增大，这主要是因为在没有添加g-C_3N_4/rGO时，白炭黑部分团聚，橡胶分子有效链段运动减少，使得tanδ较小，加入g-C_3N_4/rGO后，其氮元素与白炭黑、橡胶发生氢键作用，减少了白炭黑的团聚，橡胶分子有效链段运动增多，从而导致复合材料的tanδ峰值增大。

g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料0和60 ℃的tanδ如表1所示。

从表1可以看出：在g-C_3N_4/rGO用量为7份时，

表1 g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料0和60 ℃时的tanδ

温度/℃	g-C_3N_4/rGO用量/份				
	0	1	3	5	7
0	0.611	0.622	0.611	0.679	0.705
60	0.164	0.177	0.169	0.152	0.158

g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料0 ℃时的tanδ最大，具有最佳的抗湿滑性能；在g-C_3N_4/rGO用量为5份时，复合材料60 ℃时的tanδ最小，其滚动阻力最小。

2.2.3 物理性能

g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的物理性能如表2所示。

表2 g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的物理性能

项 目	g-C_3N_4/rGO用量/份				
	0	1	3	5	7
邵尔A型硬度/度	59	56	57	56	55
100%定伸应力/MPa	1.7	1.3	1.5	1.6	1.8
300%定伸应力/MPa	7.9	5.1	6.3	7.5	7.8
拉伸强度/MPa	15.5	17.1	18.2	17.8	17.5
拉断伸长率/%	482	700	644	561	547
拉断永久变形/%	16	20	25	12	16
撕裂强度/(kN·m^{-1})	34	37	38	42	39
压缩疲劳性能					
温升/℃	21.1	23.4	20.3	20.2	22.6
永久变形/%	4.6	8.4	4.2	4.0	5.5

从表2可以看出：随着g-C_3N_4/rGO用量的增大，g-C_3N_4/rGO/白炭黑/SSBR复合材料的物理性能呈现出先提高后降低的趋势。在g-C_3N_4/rGO用量为5份时复合材料综合性能最优，拉伸强度从未添加g-C_3N_4/rGO时的15.5 MPa增大到17.8 MPa，提高了14.8%；撕裂强度从未添加g-C_3N_4/rGO时的34 kN·m^{-1}增大到42 kN·m^{-1}，提高了23.5%，同时，压缩疲劳温升最低和压缩永久变形最小。

3 结论

(1) GO和尿素进行球磨共混并煅烧的产物在FTIR分析中出现g-C_3N_4杂环上的C—N和C═N的振动吸收峰，GO被还原为rGO，同时层间距变小，成功制备g-C_3N_4/rGO。

(2) RPA分析表明，未添加g-C_3N_4/rGO时，白炭黑在混炼胶中出现一定程度的聚集，采用g-C_3N_4/rGO等量部分替代白炭黑后，石墨烯边缘处的含氮基团与白炭黑相互作用加强，填料分散

效果得到改善。

（3）加入g-C_3N_4/rGO可提升白炭黑/SSBR复合材料的物理性能，主要是由于g-C_3N_4/rGO与白炭黑两种填料实现了在橡胶基体中的良好分散，提高了填料与橡胶的界面结合力。g-C_3N_4/rGO用量为5份时，复合材料的综合物理性能最佳。

参考文献：

[1] 王真，赵素合. 溶聚丁苯橡胶研究进展[J]. 橡胶工业，1999，46（7）：425-430.

[2] 周良玉，尹荔松，周克省，等. 白炭黑的制备、表面改性及应用研究进展[J]. 材料导报，2003，17（11）：56-59.

[3] 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.

[4] Wu Y，Chen L，Li J，et al. Understanding the Mechanical and Tribological Properties of Solution Styrene Butadiene Rubber Composites Based on Partially Graphene Oxide[J]. European Polymer Journal，2017，89：150-161.

[5] Stankovich S，Dikin D A，Dommett G H B，et al. Graphene-based Composite Materials[J]. Nature，2006，442（7100）：282.

[6] Li Y，Zhang H，Liu P，et al. Cross-Linked g-C_3N_4/rGO Nanocomposites with Tunable Band Structure and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity[J]. Small，2013，9（19）：3336-3344.

[7] Yan S C，Li Z S，Zou Z G. Photodegradation Performance of g-C_3N_4 Fabricated by Directly Heating Melamine[J]. Langmuir，2009，25（17）：10397-10401.

[8] Zhang Y，Mori T，Niu L，et al. Non-covalent Doping of Graphitic Carbon Nitride Polymer with Graphene：Controlled Electronic Structure and Eenhanced Optoelectronic Conversion[J]. Energy & Environmental Science，2011，4（11）：4517-4521.

[9] 尹竞，廖高祖，朱冬韵，等. g-C_3N_4/石墨烯复合材料的制备及光催化活性的研究[J]. 中国环境科学，2016，36（3）：735-740.

收稿日期：2018-07-20

Preparation and Properties of Nitrogen-doped Graphene/Silica/SSBR Composites

LI Yasi，*XU Zongchao*，*WEN Shipeng*，*LIU Li*

（Beijing University of Chemical Technology，Beijing　100029，China）

Abstract：Using urea and graphene oxide（GO） as raw material，nitrogen-doped graphene（g-C_3N_4/rGO）was prepared by direct grinding and calcining under nitrogen atmosphere，then the g-C_3N_4/rGO/silica/soluble polystyrene butadiene rubber（SSBR） composites were prepared by mechanical blending and their properties were studied. The results showed that g-C_3N_4/rGO and silica could achieve good dispersion in rubber matrix，and when part of silica was replaced by equal weight of g-C_3N_4/rGO，the physical properties and dynamic mechanical properties of the composites were improved. When the addition level of g-C_3N_4/rGO was 5 phr，the comprehensive physical properties of the composites were the best，and the compression heat build-up and the rolling resistance were the lowest.

Key words：nitrogen-doped graphene；silica；SSBR；dynamic mechanical property

•国内外动态•

普利司通扩大北美轮胎产能　普利司通宣布将扩大旗下普利司通美洲公司设在美国田纳西州的沃伦工厂的全钢载重子午线轮胎（TBR）产能，以满足北美市场对TBR不断增长的需求。

普利司通美洲公司表示，将投资4 000万美元，扩大工厂面积，增加生产设备。预计到2020年年末，工厂的TBR生产能力将由现在的日产9 125条扩大到9 400条。

2018年前3个季度，普利司通在北美市场的TBR销售量同比增长8%。美国轮胎制造商协会指出，包括加拿大市场在内，北美同期的TBR销售量同比增长6%。普利司通的表现优于行业平均增幅。

普利司通表示，今后要根据市场的发展和变化，采取快速灵活的政策予以跟进，生产高质量和具有竞争优势的产品，形成能够及时满足市场需求的供销体制。

（摘自《中国化工报》，2018-11-22）