

氧化石墨烯/炭黑/乳聚丁苯橡胶纳米复合材料的性能研究

崔隽雷^{1,2}, 刘力^{1,2*}, 毛迎燕^{1,2}, 温世鹏^{1,2}, 张立群^{1,2}

(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. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:利用乳液插层复合法制备氧化石墨烯/乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合胶,研究其在工程机械轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入氧化石墨烯,氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的 t_{90} 延长;剪切储能模量和储能模量增大,玻璃化温度变化不大,损耗因子峰值减小;主要物理性能和耐磨性能提高。

关键词:氧化石墨烯;炭黑;乳聚丁苯橡胶;纳米复合材料;胎面胶;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38;TQ333.1;U463.341⁺.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)08-0453-05

石墨烯是目前地球上发现的强度最大的材料,因其具有优异的力学、电学以及其他特性而成为材料及物理领域研究的热点^[1-4]。氧化石墨烯是石墨烯的衍生物,与石墨烯相比,其表面有大量的羟基、羧基和环氧基等官能团^[5-6]。这些含氧官能团使氧化石墨烯具有亲水性,在水中能够很好地分散。

实现氧化石墨烯在橡胶基体中的均匀分散是制备氧化石墨烯/橡胶纳米复合材料的关键性问题。传统的机械共混法虽然工艺简单,但分散效果较差。溶液共混法能够实现氧化石墨烯的均匀分散,但去除溶剂需要增加成本且容易对环境造成污染,不适合在工厂的大规模应用^[7]。张立群提出的乳液插层复合法成功地制备出粘土/橡胶纳米复合材料^[8],其工艺既简单又不污染环境,适合在工厂应用。

本工作利用乳液插层复合法制备氧化石墨烯/乳聚丁苯橡胶(ESBR)复合胶,并应用于工程机械轮胎胎面胶配方中,研究其对胎面胶性能的

影响,以为石墨烯在轮胎中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

ESBR, 牌号 1502, 中国石油吉林石化公司产品;炭黑 N220, 德国德固赛公司产品;氧化石墨烯/ESBR 复合胶, 实验室自制。

1.2 试样制备

ESBR 混炼胶配方为山东玲珑轮胎股份有限公司提供的工程机械轮胎胎面胶配方。以氧化石墨烯(7份)/ESBR 复合胶替代工程机械轮胎胎面胶配方中的部分 ESBR, 调整后氧化石墨烯在体系中的填充量分别为 0, 0.7, 1.4, 2.1 和 3.2 份, 炭黑总量保持在 60 份。

胶料采用北京环峰化工机械实验厂生产的 LH-2 型硫化仪测定 t_{90} , 在上海橡胶机械制造厂生产的 XQLB-350×350 型平板硫化机上硫化, 硫化条件为 150℃× t_{90} 。

1.3 测试分析

(1)透射电子显微镜(TEM)分析。采用日本日立公司生产的 H-800 型 TEM 观察氧化石墨烯/ESBR 复合胶的形态结构, 试样经冷冻超薄切片。

(2)加工性能。采用美国阿尔法科技有限公司生产的 RPA2000 型橡胶加工分析仪对混炼胶

基金项目: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(JD1407);北京市英才计划项目(YETP0493);北京市优秀人才计划项目(2013D009016000003)

作者简介:崔隽雷(1988—),男,河南安阳人,硕士,主要从事石墨烯/橡胶复合材料的基础性能研究。

* 通信联系人

进行应变扫描,测试条件为:温度 60℃,频率 1 Hz,应变范围 0.28%~400%。

(3)动态力学性能。采用法国 01dB-Metra-vib 公司生产的 VA3000 型动态力学分析仪进行测试,测试条件为:拉伸模式,应变 0.1%,频率 10 Hz,温度范围 -80~+100℃,升温速率 3℃·min⁻¹。

(4)物理性能。拉伸性能和撕裂强度采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的 CMT4104 型电子拉力机分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,撕裂强度试样采用直角形。

(5)耐磨性能。采用江苏明珠试验机械有限公司生产的 MZ-4061 型磨耗试验机按 GB/T 1689—1998《硫化胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯/ESBR 复合胶的形态结构

氧化石墨烯/ESBR 复合胶的 TEM 照片如图 1 所示。图中深色线条为氧化石墨烯片层,浅色背景为 ESBR。从图 1 可以看出,氧化石墨烯大多以数十纳米左右的颗粒均匀地分散在 ESBR 基体中,没有较大颗粒存在,说明氧化石墨烯/ESBR 复合胶为纳米复合材料。

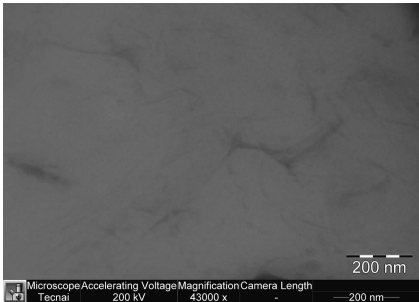


图 1 氧化石墨烯/ESBR 复合胶的 TEM 照片

2.2 氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的性能

2.2.1 硫化特性

氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的硫化特性如表 1 所示。

表 1 氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的硫化特性(150℃)

项 目	氧化石墨烯用量/份				
	0	0.7	1.4	2.1	3.2
t_{10}/min	5.9	4.6	6.6	6.9	7.6
t_{90}/min	11.4	11.7	14.2	15.0	16.9
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.68	19.38	17.14	22.14	23.02
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	46.33	58.19	49.38	53.61	55.05
$\Delta M/(\text{dN}\cdot\text{m})$	32.65	38.81	32.24	31.47	32.03

从表 1 可以看出,随着氧化石墨烯用量的增大,复合材料的 t_{90} 逐渐延长,这是由于氧化石墨烯表面含有大量的羟基、羧基、环氧基^[9-10]等官能团,具有吸附促进剂的功能,因此延长了 t_{90} 。另外,石墨烯的片层结构也有阻碍硫化的效果。

2.2.2 加工性能

氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的剪切储能模量(G')-应变(ϵ)关系曲线如图 2 所示。

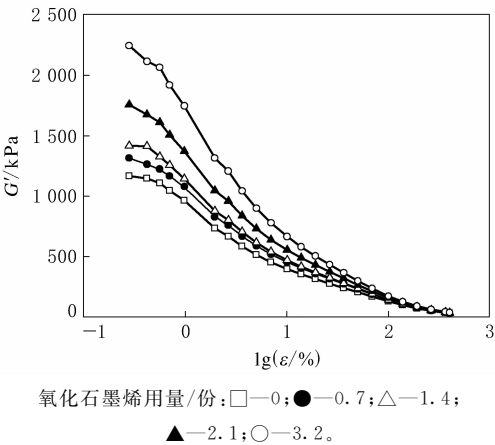


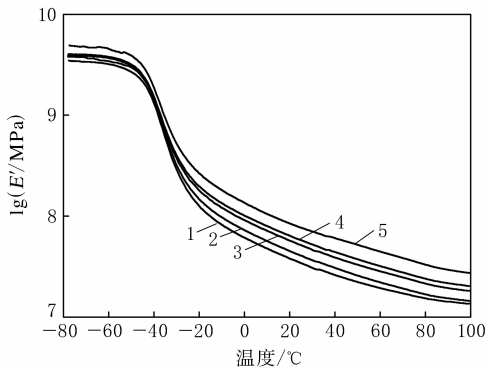
图 2 氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的 G' -lg ϵ 曲线

相对于未填充胶,加入填料的复合材料 G' 大幅度提高(约 1~2 个数量级),但当其所受应变很小时, G' 急剧下降,而所受应变较大时, G' 会在几个数量级范围内出现更大幅度的下降,并逐渐与未填充胶接近^[11],这就是所谓的 Payne 效应。

从图 2 可以看出,氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的 G' 大于炭黑/ESBR 混炼胶,且随着氧化石墨烯用量的增大, G' 逐渐增大,Payne 效应逐渐增强。这是由于氧化石墨烯具有很大的比表面积和长径比,在体系中很容易形成较强的填料网络结构,因此它的加入使填料网络结构进一步增强。

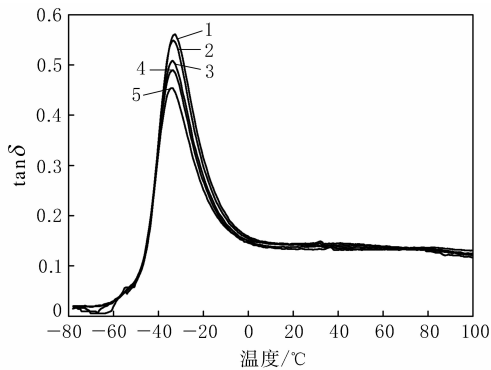
2.2.3 动态力学性能

氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的储能模量(E')-温度曲线和损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线分别如图 3 和 4 所示。



氧化石墨烯用量/份: 1—0; 2—0.7; 3—1.4; 4—2.1; 5—3.2。

图 3 氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的 $\lg E'$ -温度曲线



注同图 3。

图 4 氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的 $\tan\delta$ -温度曲线

从图 3 可以看出:在玻璃态下,纳米复合材料的 E' 变化不大;而在橡胶态下,随着氧化石墨烯用量的增大,纳米复合材料的 E' 增大,说明氧化石墨烯在 ESBR 中形成了一定的网络结构。

从图 4 可以看出,随着氧化石墨烯用量的增大,纳米复合材料的玻璃化温度(T_g)基本保持不变,但 $\tan\delta$ 峰值降低,这是由于在橡胶体系中,有更多的橡胶分子链搭载在氧化石墨烯片层上,氧化石墨烯片层对橡胶分子链起到支撑的作用,增大了体系的刚度,因此降低了橡胶分子在玻璃化转变过程中的内耗。

2.2.4 物理性能

氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的物

理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着氧化石墨烯用量的增大,纳米复合材料的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力和 300%定伸应力均呈增大趋势,拉断伸长率呈减小趋势。分析认为,由于氧化石墨烯自身密度很低,因此填充到 ESBR 中的体积效应显著,可以明显提高复合材料的定伸应力。另外,氧化石墨烯的加入会对橡胶分子链及链段起到限制作用,加入量越大,限制越强,整个体系刚性也越强,从而降低拉断伸长率。撕裂强度在氧化石墨烯用量较大(3.2 份)时有了一定提高,但整体变化不大。这可能是由于氧化石墨烯的片层结构具有一定的抵抗裂纹扩展的能力,有助于提高复合材料的撕裂强度,但体系中炭黑用量较大(60 份),对橡胶有很好的补强效果,而且炭黑用量过大会影响氧化石墨烯的分散效果,因此少量氧化石墨烯的加入对撕裂强度的提高作用不明显。

表 2 氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的物理性能

项 目	氧化石墨烯用量/份				
	0	0.7	1.4	2.1	3.2
邵尔 A 型硬度/度	76	78	80	82	85
100%定伸应力/MPa	2.3	2.8	3.2	3.7	4.0
300%定伸应力/MPa	10.8	12.7	14.3	16.7	16.4
拉伸强度/MPa	21.4	23.7	23.4	24.1	23.5
拉断伸长率/%	528	541	489	445	459
拉断永久变形/%	16	16	16	20	20
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	67	67	66	67	69

2.2.5 耐磨性能

氧化石墨烯用量分别为 0, 0.7, 1.4, 2.1 和 3.2 份,相应的氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的阿克隆磨耗量分别为 0.129, 0.117, 0.096, 0.112 和 0.113 cm^3 。可以看出,氧化石墨烯/炭黑/ESBR 纳米复合材料的耐磨性能比炭黑/ESBR 复合材料提高了 9%~25%,当氧化石墨烯用量为 1.4 份时复合材料的耐磨性能最优。

橡胶磨耗是一个相当复杂的过程,与橡胶的诸多物理性能,如硬度、定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、滞后性能、弹性模量、疲劳性能和摩擦性能等都有密切关系^[12-16]。定伸应力和撕裂强度是比较重要的两个影响因素。材料的撕裂强度高,抗裂纹增长能力强,可减少分子链断裂与脱落,宏观上即表现为磨耗体积小,耐磨性能好;而材料的定

伸应力较高时,在受到相同应力时变形较小,与摩擦面的接触面积较小,因此磨耗量减小。从物理性能测试结果可以看出,随着氧化石墨烯用量的增大,复合材料的定伸应力增大,撕裂强度也有所改善,因此少量氧化石墨烯的加入可使复合材料的耐磨性能得到提高。由于橡胶磨耗不仅受到填料形状因数的影响,而且也受磨耗过程中的热积累影响^[17],因此复合材料的磨耗量并未一直呈减小趋势,在氧化石墨烯用量较大时反而增大。

3 结论

(1)利用乳液插层复合法制备的氧化石墨烯/ESBR 复合胶为纳米复合材料。

(2)加入氧化石墨烯可延长炭黑/ESBR 复合材料的 t_{90} ,且 t_{90} 随着氧化石墨烯用量的增大而逐渐延长。

(3)氧化石墨烯的加入增强了炭黑/ESBR 复合材料的填料网络结构,对 T_g 影响不大;随着氧化石墨烯用量的增大,纳米复合材料的 G' 和 E' 增大, $\tan\delta$ 峰值减小。

(4)氧化石墨烯的加入改善了炭黑/ESBR 复合材料的主要物理性能和耐磨性能,当氧化石墨烯用量为 1.4 份时耐磨性能最优。

参考文献:

- [1] Service R F. Carbon Sheets an Atom Thick Give Rise to Grapheme Dreams[J]. Science, 2009, 324(5929): 875-877.
- [2] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes [J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.
- [3] Brumfiel G. Graphene Gets Ready for the Big Time[J]. Nature, 2009, 458(7237): 390-391.
- [4] Yan Jun, Wei Tong, Shao Bo, et al. Preparation of a Graphene Nanosheet/Polyaniline Composite with High Specific Capacitance[J]. Carbon, 2010, 48(2): 487-493.

- [5] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of Graphite Oxide Revisited[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(23): 4477-4482.
- [6] Gao W, Alemany L B, Ci L, et al. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide[J]. Nature Chemistry, 2009, 1(5): 403-408.
- [7] Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. Scientific Reports, 2013 (3): 2508.
- [8] He S J, Wang Y Q, Wu Y P, et al. Preparation, Structure, Performance, Industrialization and Application of Advanced Rubber/Clay Nanocomposites Based on Latex Compounding Method[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2010, 39(1): 33-42.
- [9] 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.
- [10] He H Y, Klinowski J, Forster M, et al. A New Structural Model for Graphite Oxide[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 287: 53-56.
- [11] Allegra G, Raos G, Vacatello M. Theories and Simulations of Polymer-based Nanocomposites; From Chain Statistics to Reinforcement[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33 (7): 683-731.
- [12] Zhang S W. State-of-the-Art of Polymer Tribology[J]. Tribology International, 1998, 31(1): 49-60.
- [13] Muhr A H, Roberts A D. Rubber Abrasion and Wear[J]. Wear, 1992, 158: 213-228.
- [14] Thavamani P, Bhowmick A K. Wear of Natural Rubber and Styrene Butadiene Rubber Vulcanizates at Elevated Temperature[J]. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1993, 20(4): 239-247.
- [15] Amino N, Uchiyama Y. Relationships between the Friction and Viscoelastic Properties of Rubber[J]. Tire Science and Technology, 2000, 28(3): 178-195.
- [16] 胡波, 孙举涛, 张萍, 等. 炭黑对丁苯橡胶磨耗性能的影响 [J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(2): 20-23.
- [17] 何少剑, 吴友平. 工程轮胎胎面胶用黏土/炭黑/天然橡胶纳米复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(3): 215-218.

收稿日期: 2015-02-21

Properties of Graphene Oxide/Carbon Black/ESBR Nanocomposite

CUI Jun-lei, LIU Li, MAO Ying-yan, WEN Shi-peng, ZHANG Li-qun
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The graphene oxide/ESBR nanocomposite was prepared by emulsion intercalation method, and its application in the tread compound of off-the-road tire was investigated. The results showed that, by adding graphene oxide in the tread compound, the t_{90} of graphene oxide/carbon black/ESBR nanocomposite was extended, the shear storage modulus and storage modulus increased, the

glass transition temperature changed little, and the loss peak decreased. The main physical properties and wear resistance were improved.

Key words: graphene oxide; carbon black; ESRB; nanocomposite; tread compound; wear resistance

山东轮胎企业快步迈向工业 4.0

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

“面对接连不断的贸易壁垒, 山东部分轮胎企业加快结构调整步伐, 在全国制造业中率先实施工业 4.0 战略, 精耕细作, 创新轮胎工业生产模式, 积极谋划和建设智能化工厂和全自动、智能化生产线, 从而扩大企业优势, 切实提高了行业竞争力, 成为全国轮胎企业的领先者。”2015 年 6 月 26 日, 山东省橡胶行业协会会长张洪民说。

青岛森麒麟轮胎有限公司 2014 年年产 500 万条轮胎的工厂正式投产。这一国内第一家真正实现自动化、智能化和信息化的轮胎工厂, 被视为国内轮胎行业当下最具工业 4.0 色彩的工厂之一, 站在了整个中国轮胎行业工业 4.0 战略的前列。该公司引进世界最先进的自动化设备, 并运用独具特色的自动化解决方案完成物料运送, 实现生产全线自动化; 采用一整套生产信息化管理系统, 利用网络实现对生产计划的执行、生产过程的追溯、设备运行状态的及时反馈, 高效利用设备、工艺参数智能输入, 保证产品质量、生产物流运输调配等多个维度的集成管理, 实现生产全线的信息化和智能化。

提前布局工业 4.0 的还有青岛双星轮胎有限公司。该公司正在启动搬迁。双星绿色轮胎智能化生产示范基地和绿色轮胎智能化设备生产基地已处在全面建设阶段。建成后的双星轮胎工业 4.0 样板工厂将具有 4 个标志, 即产品定制化、加工自动化、企业互联化、制造智能化, 既能提高效率, 又能大幅度降低能耗, 达到智能和绿色生产的目标。双星已与具有工业 4.0 技术和智能装备经验的国际伙伴达成战略合作协议, 建立全国轮胎行业的工业 4.0 样板。如果 4.0 样板工厂成功, 双星生产和销售的将不再是同质化的轮胎, 而是高端、高差异化、高附加值的轮胎, 且轮胎制造工业 4.0 方案可以在全省乃至全国快速推广。

赛轮金宇集团股份有限公司针对轮胎生产全过程, 将轮胎制造、自动化、信息技术、管理科学等

多种科学技术进行有机融合, 在行业内率先采用轮胎生产智能管控网络系统, 努力打造国内首家融科研示范基地、培训示范基地、行业技术中心为一体的新型子午线轮胎企业, 建成国内首家轮胎信息化生产示范基地。

赛轮金宇通过应用网络化、智能化的信息技术, 实现了轮胎生产的数字化管理和智能化控制以及对生产设备进行实时监控和对产品质量进行永久追溯。企业先后完成了轮胎数字化制造管控系统、轮胎半成品 RFID 管控网络系统、条码物流系统、CAD 智能参数化设计系统等集成信息化平台, RFID 轮胎电子标签封装、植入技术研究、基于 RFID 的轮胎成品检测网络等技术和系统建设, 两化融合取得了显著成效。

软控股份有限公司则将信息化的重点放在产品研发平台上。通过承建橡胶轮胎行业唯一的国家橡胶与轮胎工程技术研究中心、轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室, 软控股份搭建起产学研有机融合的开放式技术创新平台, 面向全行业提供技术研发支持与创新管理服务, 驱动行业整体升级发展。该公司已开发了涵盖轮胎生产全部工序的世界唯一全系列数字化轮胎成套装备, 每年向轮胎行业输出 500 多台(套), 大幅降低了轮胎企业投资建设成本; 研发的轮胎企业视窗系统使中国轮胎工业的信息化应用水平至少提前了 5 年; 开发的企业能源包整体解决方案可使轮胎企业整厂能耗降低 30%~40%; 在轮胎行业首度系统地引入机器人技术, 实现了轮胎从胎坯成型、硫化、检测、仓储全过程的智能输送; 集成机器人技术、条码识别技术、轮胎企业立体仓储系统, 全面提升了轮胎企业的自动化、智能化水平。

“面对新常态以及美国‘双反’, 山东轮胎企业要在困境中快速崛起, 需要更高层面的创新来推动发展。工业 4.0 战略正当其时, 有助于解决经济转型面临的种种难题, 为山东省轮胎行业提升国内外市场竞争力提供坚实保障。”张洪民表示。

(摘自《中国化工报》, 2015-06-29)