橡胶/石墨烯复合材料的研究进展

燕鹏华，李　波，梁　滔，郑红兵
（中国石油兰州化工研究中心，甘肃　兰州　730060）

摘要：简述石墨烯的制备方法，概述天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶、顺丁橡胶和丁基橡胶与石墨烯复合材料的研究进展。橡胶/石墨烯复合材料的物理性能、导电性能、导热性能、气密性能、热稳定性能优异，生产成本高和生产效率低制约了石墨烯的发展，建议将石墨烯与其他常规填料配合使用。

关键词：石墨烯；橡胶；复合材料；导电性能；导热性能
中图分类号：TQ330.38^{+}3　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**2095-5448(2018)04-05-04

石墨烯是一种碳原子以sp^2杂化排列的单原子层二维晶体结构的新型碳材料，因其优异的物理性能、电性能、热性能、光学性能和较大的比表面积被誉为“改变21世纪的神奇材料”“万能材料”[1-2]，近年来成为国内外研究的热点。自2004年英国曼彻斯特大学Andre Geim课题组首次剥离得到石墨烯片层以来，石墨烯研究的高潮掀起，石墨烯在电子、航天、军工、新能源、新材料等领域的潜在应用陆续被挖掘[3-5]。10多年来，国家自然科学基金委员会、科学技术部和中国科学院对石墨烯项目的累计资助经费已经超过5.5亿元，许多地方政府也积极引导石墨烯产业快速形成生产力，并给予大力扶持。

从石墨烯技术发展趋势来看，最有可能实现石墨烯工业化应用的下游行业是复合材料领域。橡胶一般没有自补强性，为满足各种条件下的使用要求，橡胶在实际应用时需加入填料进行补强。作为一种新型碳材料，石墨烯具备补强弹性体的特性[6]。研究表明[7-9]，将石墨烯添加到橡胶、塑料、树脂等高分子材料基体中，可以大幅提高产品的性能，如强度、柔韧性、导电性能和传热性能等。

本文介绍石墨烯的制备以及橡胶/石墨烯复合材料的研究进展，为石墨烯在橡胶中的应用提供借鉴。

1　石墨烯制备方法

石墨烯作为一种具有巨大潜力的新型材料，国内外众多学者都专注其制备方法的研究，其制备方法越来越多，生产规模越来越大，生产成本逐渐降低。目前石墨烯制备的主要方法为微机械剥离法、化学气相沉积法、外延生长法、化学合成法和氧化-还原法等[10]，氧化-还原法是实验室制备石墨烯最常用的方法。

首先是石墨的氧化。根据反应条件和氧化剂不同，石墨氧化的3种常用方法为Brodie法、Staudenmaier法和Hummers法，这3种方法均采用强酸和强氧化剂处理石墨[11]。

然后是氧化石墨的剥离。氧化石墨的剥离常采用热膨胀法和超声分散法。热膨胀法是利用迅速升温过程中小分子的蒸发，使氧化石墨的内应力急剧上升，从而使氧化石墨片层克服范德华力而剥离。超声分散法虽然不会影响氧化石墨表面的化学组成，但超声作用会使石墨片层发生一定程度的破裂，造成结构缺陷。

最后是氧化石墨的还原。还原方法包括化学还原法、热溶液还原法、热膨胀还原法、光催化还原法、电化学还原法和紫外辅助还原法等。

2　橡胶/石墨烯复合材料研究进展

石墨烯作为新型碳基填料，已成功应用于橡胶的纳米改性和补强。制备橡胶/石墨烯复合材

基金项目：国家重点研发计划项目(2017YFB0307100)
作者简介：燕鹏华(1982—)，男，甘肃庆阳人，中国石油兰州化工研究中心高级工程师，博士，主要从事高分子材料的合成与应用研究。

料通常采用胶乳共混法、溶液共混法和机械混炼法3种方法。

2.1 天然橡胶(NR)/石墨烯复合材料

N. Yan等[12]研究了石墨烯对NR在不同应变下抗裂纹扩展能力的影响。结果表明:在低应变下,石墨烯加速NR裂纹扩展;在高应变下,石墨烯阻碍NR裂纹扩展。

刑旺等[13]采用乳液共混法制备了NR/石墨烯纳米复合材料并研究其微观结构。结果表明:氧化石墨烯被高度还原为石墨烯;石墨烯在NR基体中分散均匀,与NR作用力较强,添加少量石墨烯就可大幅度提高复合材料的物理性能。

廖振斐[14]用超声分散的氧化石墨烯与NR胶乳共沉淀,使氧化石墨烯均匀分散在NR基体中,并与炭黑一起混炼,制备了NR/氧化石墨烯/炭黑复合材料,加入茶多酚可以改善橡胶-填料和填料-填料的相互作用。

离子液体是室温下呈液态的熔融盐,由于具有不易挥发、热稳定性高、可灵活设计、溶解性好等特点,已经得到广泛应用[15]。王经逸等[16]研究了离子液体改性氧化石墨烯对NR性能的影响。结果表明:离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)可以插入氧化石墨烯片层中,离子液体-氧化石墨烯使NR胶料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度显著提高,储能模量和玻璃化温度降低,导热性能提高;离子液体-氧化石墨烯用量为0.5份时,NR胶料的物理性能最佳。

石墨烯具有优异的电性能,NR是制备导电橡胶制品的基础材料,导电NR/石墨烯复合材料研究具有非常好的前景[17]。C. He等[18]用乳液共混法制备了含隔离石墨烯网络的环氧化天然橡胶(ENR)/石墨烯复合材料。扫描电子显微镜可以观察到隔离石墨烯网络具有明显的褶皱。石墨烯网络对ENR/石墨烯复合材料的粘弹性能和导电性能都有重要影响。因为石墨烯片层的运动范围远大于ENR分子链,ENR分子链的远程摆动被石墨烯片层束缚。石墨烯用量越大,ENR分子链的运动越受抑制。

2.2 丁苯橡胶(SBR)/石墨烯复合材料

石墨烯与橡胶共混时,石墨烯在橡胶基体中总是趋于团聚以降低界面能量,研究学者提出了很多解决这一问题的橡胶/石墨烯复合材料制备方法,如原位聚合法、液相混合法、共沉淀法等,但均不太理想。H. Zhang等[19]制备了炭黑/还原石墨烯杂化填料,并通过混炼将其填充到SBR中。从炭黑/还原石墨烯杂化填料的微观结构可以看出,少量炭黑吸附到石墨烯表面,炭黑可以防止石墨烯再次团聚。与SBR/炭黑复合材料相比,SBR/炭黑/还原石墨烯复合材料的玻璃化温度和强伸性能提高,体积电阻率下降,热稳定性能相当,说明还原石墨烯与SBR具有很强的界面作用力。

2.3 丁腈橡胶(NBR)/石墨烯复合材料

NBR主要用于制备密封制品,尤其是汽车的密封制品,摩擦性能是NBR密封制品的重要性能。N. Agrawal等[20]研究了石墨和石墨烯补强NBR的摩擦性能。结果表明,添加石墨和石墨烯的NBR复合材料滑动磨损系数明显提高,NBR/石墨/石墨烯复合材料的摩擦系数比NBR/石墨复合材料更小,硬度、拉伸强度和耐磨性能均提高。这可能是由于石墨烯在橡胶基体中均匀分散,增强了自润滑作用。

2.4 三元乙丙橡胶(EPDM)/石墨烯复合材料

陈碧燕[21]采用溶液共混和机械共混相结合的方法,制备了EPDM/石油树脂/氧化石墨烯复合材料。结果表明,添加5份氧化石墨烯的复合材料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率明显提高,阻尼性能改善。

R. K. De Castro等[22]用EPDM和聚苯胺的复合物作主体材料,添加化学气相沉积法石墨烯,制备了一种透明、导电的复合电极材料。结果表明:EPDM/聚苯胺/石墨烯复合材料具有导电性能,可以直接在有机电化学体系中应用,不需要脱除和清洗环节;EPDM/聚苯胺/石墨烯薄膜的导电性能优于传统的甲基丙烯酸甲酯/石墨烯薄膜[23]。

2.5 氟橡胶(FKM)/石墨烯复合材料

FKM是合成橡胶中综合性能较好的胶种,具有优异的耐油性能、耐高温性能、耐化学药品性能,优良的物理性能、耐候性能、抗辐射性能、电绝缘性能等。但FKM耐低温性能、弹性和加工性能差也限制了其应用范围。万里[24]通过溶液共混法制备了FKM/氧化石墨烯复合材料,利用二段硫化热还原氧化石墨烯,可以制得FKM/石墨烯复合材

料。结果表明，与FKM胶料相比，添加1份氧化石墨烯的FKM/氧化石墨烯复合材料的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和储能模量显著提高。

2.6 顺丁橡胶(BR)/石墨烯复合材料

万里[24]通过在开炼机上直接加入石墨烯的方式制备BR/石墨烯复合材料，探讨石墨烯对复合材料性能的影响。结果表明：随着石墨烯用量增大，胶料的物理性能提高；添加2份石墨烯的BR胶料的物理性能与添加4份炭黑的BR胶料相当，与炭黑相比，添加较小用量石墨烯就使BR胶料具有较好的物理性能。

2.7 丁基橡胶(IIR)/石墨烯复合材料

刘欣等[25]利用十八烷基胺对氧化石墨烯进行改性，再通过溶液共混法制备了溴化丁基橡胶(BIIR)/氧化石墨烯接枝十八胺复合材料。结果表明，与未添加石墨烯的BIIR胶料相比，添加1.5份改性石墨烯的BIIR胶料的拉伸强度从2.89 MPa增大到6.67 MPa，拉断伸长率从680%增大到1 074%，改性石墨烯BIIR胶料的物理性能明显提高。

3 结语

石墨烯是最薄的二维晶体，也是炙手可热的新型填料，但它并没有脱离碳填料的基本属性，橡胶/石墨烯复合材料的性能也是在炭黑、碳纳米管填充橡胶材料性能基础上的提升和突破[26]。因此，橡胶/石墨烯复合材料的性能依然取决于橡胶的性能。石墨烯在橡胶中的分散、橡胶-石墨烯的作用力、橡胶的交联密度等都对橡胶/石墨烯复合材料的物理性能有一定影响[27]。石墨烯电导率较高，径厚比和表面积较大，与其他碳填料相比，较小用量石墨烯即可使橡胶复合材料达到相同的电导率[28]。此外，石墨烯还可以提高IIR和卤化丁基橡胶(XIIR)的气体阻隔性能[29]，并在一定程度上提高橡胶的导热性能和热稳定性能[30]。

目前，降低生产成本、提高生产效率仍是制约石墨烯商业化应用的瓶颈。受成本制约，石墨烯在橡胶领域的应用短期内依然很难大规模推广。将石墨烯与其他常规填料配合使用，既能发挥石墨烯的优势又能够降低原材料成本，是石墨烯/橡胶复合材料值得研究的方向。

参考文献：

[1] Rasool H I, Song E B, Allen M J, et al.Continuity of Graphene on Polycrystalline Copper[J].Nano Letter,2010,11(1):251-256.

[2] Sadasivuni K K, Ponnamma D, Thomas S, et al. Evolution from Graphite to Graphene Elastomer Composites[J]. Progress in Polymer Science,2014,39(4):749-780.

[3] Wang J, Ye B, An C, et al. Preparation and Properties of Surface-coated HMX with Viton and Craphene Oxide[J]. Journal of Energetic Materials,2016,34(3):235-245.

[4] Moussa H, Girot E, Mozet K, et al. ZnO Rods/Reduced Graphene Oxide Composites Prepared via a Solvothermal Reaction for Efficient Sunlight-driven Photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2016,185:11-21.

[5] Tang J, Shen J, Li N, et al. Facile Synthesis of Layered $MnWO_4$/Reduced Graphene Oxide for Supercapacitor Application[J]. Journal of Alloys and Compounds,2016,666:15-22.

[6] Zhang X, Wang J, Jia H, et al. Multifunctional Nanocomposites between Natural Rubber and Polyvinyl Pyrrolidone Modified Graphene[J]. Composites. Part B:Engineering,2016,84:121-128.

[7] Yuan B H, Bao C L, Song L, et al. Preparatrion of Functionalized Graphene Oxide/Polypropylene Nanocomposite with Significantly Improved Thermal Stability and Studies on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties[J]. Chemical Engineering Journal,2014,237:411-420.

[8] 李全涛,陈文求,易昌凤,等. 原位无规共缩聚制备高性能石墨烯聚酰亚胺纳米复合材料[J]. 高分子学报,2015(12):1402-1413.

[9] 高党国,马宇娟. 氧化石墨烯与聚羧酸减水剂单体共聚物的制备与性能[J]. 精细化工,2015,32(1):103-122.

[10] Ji T,Sun M,Han P. A Review of the Preparation and Applications of Graphene/Semiconductor Composites[J]. New Carbon Materials, 2013,28(6):401-407.

[11] 姜丽丽,鲁雄. 石墨烯制备方法及研究进展[J]. 功能材料,2012,43(23):3185-3193.

[12] Yan N, Xia H, Zhan Y, et al. New Insights into Fatigue Crack Growth in Graphene-filled Natural Rubber Composites by Microfocus Hard-X-Ray Beamline Radiation[J]. Macromolecular materials and Engineering,2013,298(1):38-44.

[13] 刑旺,李瑀天,吴锦荣,等. 乳液共混法制备的天然橡胶/石墨烯纳米复合材料的微观结构研究[J]. 中国科技论文,2014,9(6):669-672.

[14] 廖振斐. 天然橡胶/石墨烯/炭黑复合体系的结构与性能的关系[D]. 广州:华南理工大学,2013.

[15] Xiong X,Wang J Y,Jia H B,et al. Structure Thermal Conductivity, and Thermal Stability of Bromobutyl Bubber Nanocomposites with Ionic Liquid Modified Graphene Oxide[J]. Polymer Degradation and Stability,2013,98(11):2208-2214.

[16] 王经逸,张旭敏,刘鹏章,等. 离子液体改性氧化石墨烯对天然橡胶性能的影响:I. 物理机械性能和导热性能[J]. 合成橡胶工业, 2016,39(1):10-14.

[17] Young R J,Kinloch I A,Gong L,et al. The Mechanics of Graphene Nanocomposites:A review[J]. Composites Science and Technology,2012,72(12):1459-1476.

[18] He C,She X,Peng Z,et al. Graphene Networks and Their Influence on Free-volume Properties of Graphene-epoxidized Natural Rubber Composites with a Segregated Structure: Rheological and Positron Annihilation Studies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2015,17(18):12175-12184.

[19] Zhang H, Wang C, Zhang Y. Preparation and Properties of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Blended with Carbon Black-Graphene Hybrid Filler[J]. Journal of Applied Polymer Science[J]. 2015,132(3):41309.

[20] Agrawal N, Parihar A S, Singh J P, et al. Efficient Nonocomposite Formation of Acyrlo Nitrile Rubber by Incorporation of Graphite and Graphene Layers: Reduction in Friction and Wear Rate[J]. Procedia Materials Science,2015,10:139-148.

[21] 陈碧燕. 丁腈橡胶/石墨烯(三元乙丙橡胶)复合材料的结构与性能研究[D]. 上海:上海交通大学,2012.

[22] De Castro R K,Araujo J R,Valaski R,et al. New Transfer Method of CVD-grown Grapgene Using a Flexible, Transparent and Conducntive Polyaniline-Rubber Thin Film for Organic Electronic Applications[J]. Chemical Engineering Journal,2015,273:509-518.

[23] Kang J, Shin D, Base S, et al. Graphene Transfer: Key for Application[J]. Nanoscale,2012,4(18):5527-5537.

[24] 万里.橡胶/石墨烯纳米复合材料的研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.

[25] 刘欣,梁雷,赵丽芬,等. 改性石墨烯/溴化丁基橡胶纳米复合材料的制备、表征及性能[J]. 合成橡胶工业,2014,37(1):73.

[26] 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.

[27] Wu J,Huang G,Li H,et al. Enhenced Mechanical and Gas Barrier Properties of Rubber Nanocomposites with Surface Functionalized Graphene Oxide at Low Content[J].Polymer,2013,54(7):1930-1937.

[28] Hou Y,Wang D,Zhang X M,et al. Positive Piezoresistive Behavior of Electrically Conductive Alkyl-functionalized Graphene/Polydimethylsilicone Nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry C,2013,1(3):515-521.

[29] Kotal M,Banerjee S S,Bhowmick A K.Functionalized Graphene with Polymer as Unique Strategy in Tailoring the Properties of Bromobutyl Rubber Nanocomposites[J].Polymer, 2016, 82: 121-132.

[30] Kim J S, Yun J H, Kim I, et al. Electrical Properties of Graphene/SBR Nanocomposite Prepared by Latex Heterocoagulation Process at Room Temperature[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2011,17(2):325-330.

收稿日期:2017-09-16

Development of Rubber/Graphene Composite

YAN Penghua,LI Bo,LIANG Tao,ZHENG Hongbing

(CNPC Lanzhou Petrochemical Research Center,Lanzhou 730060,China)

Abstract:The preparation method of graphene was briefly introduced and development status of rubber/graphene composites, such as natural rubber, butadiene styrene rubber, nitrile rubber, ethylene propylene rubber,fluoro rubber,butadiene rubber and butyl rubber,was summarized. Rubber/graphene composites had superior physical properties, electrical conductivity, thermal conductive property, air-tightness and thermal stability. However,the high cost and low efficiency of graphene manufacturing restricted its development. It was recommended that grapheme was used with other common fillers together.

Key words:graphene;rubber;composite;electrical conductivity;thermal conductive property

玲珑轮胎拟投资14.86亿元在泰国建设年产400万套高性能轮胎项目

中图分类号:TQ336.1 **文献标志码**:D

2018年3月12日,山东玲珑轮胎股份有限公司发布公告,拟启动玲珑国际轮胎(泰国)有限公司三期项目。该项目总投资14.86亿元建设年产400万套高性能轮胎,包括300万套半钢子午线轮胎、60万套全钢子午线轮胎、36万套高性能拖车轮胎和4万套特种轮胎的项目,计划于2018年3月开始建设,到2019年8月底竣工。项目建成投产后,预计新增年销售收入17.44亿元,年利润总额4.55亿元,年净利润3.64亿元。

(本刊编辑部)