

石墨烯改性白炭黑填料对天然橡胶性能的影响

郭竞泽¹, 谭双美¹, 李昱彤¹, 刘致华¹, 李嵩¹, 辛振祥¹, 赵帅^{1,2}, 李琳^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 建新赵氏科技股份有限公司, 浙江 宁波 315600)

摘要:白炭黑(主要成分为纳米 SiO_2 , nano- SiO_2) 由于易于制取、绿色环保等优点, 现被广泛用于橡胶补强中, 但是白炭黑因为结构上的特点, 导致其在橡胶中的分散性和补强能力比炭黑差。利用硅烷偶联剂改善白炭黑在橡胶中的分散性, 并研究改性白炭黑和石墨烯(GE)的协同补强作用对天然橡胶(NR)的影响。使用助分散剂单宁酸(TA)修饰的石墨烯与使用硅烷偶联剂 KH570 改性的白炭黑通过迈克尔加成反应得到杂化填料(KS-TGE), 与天然橡胶充分混合制得 KS-TGE/NR 复合材料。经过测试, 白炭黑经过改性后不仅改善了其在橡胶中的分散性, 并且其与石墨烯制得的杂化填料与天然橡胶共混后, 天然橡胶的力学性能得到提升。与未改性的 nano- SiO_2 /NR 相比, 改性后的复合材料拉伸强度最高提升 36.3%, 断裂伸长率最高提升 79.5%, 此外 KS-TGE/NR 仍能保持优异的弹性和动态力学性能。

关键词:白炭黑; 石墨烯; 天然橡胶; 硅烷偶联剂; 杂化填料; 力学性能

中图分类号: TQ332.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-4026(2024)01-0069-11

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Effect of graphene-modified silica filler on the properties of natural rubber

GUO Jingze¹, TAN Shuangmei¹, LI Yutong¹, LIU Zhihua¹, LI Song¹,
XIN Zhenxiang¹, ZHAO Shuai^{1,2}, LI Lin^{1*}

(1. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Jianxin Zhao's Technology Co., Ltd., Ningbo 315600, China)

Abstract: Silica (mainly comprising nano- SiO_2) is widely used in rubber reinforcement owing to its advantages of easy preparation and environmental protection. However, owing to its structural characteristics, silica has poorer dispersion and reinforcement ability than carbon black. The purpose of this paper is to present a proposal to improve the dispersion of silica in rubber using a silane coupling agent and to study the effect of synergistic reinforcement of modified silica and graphene on natural rubber. The hybrid filler KS-TGE was obtained through a Michael addition reaction between graphene modified by dispersant tannic acid and silica (KS) modified by the silane coupling agent KH570. Subsequently, the KS-TGE/NR composites were prepared by mixing KS-TGE with natural rubber. Test results showed that the modified silica improves the dispersion in rubber and the mechanical properties of natural rubber after blending with the hybrid filler

收稿日期: 2023-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603111, 51703111); 山东省自然科学基金面上项目(ZR2021ME107); 中国博士后科学基金项目(2022M721903, 2021M700553, 2020M672014); 建新赵氏科技股份有限公司博士后项目。

作者简介: 郭竞泽(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为白炭黑改性方法以及对橡胶基体的影响。E-mail: g921474559@163.com

* 通信作者, 李琳, 女, 副教授, 研究方向为石墨烯的低成本绿色宏量制备及其在功能性橡胶/弹性体材料中的应用。E-mail: qustlilin@163.com

prepared using graphene and natural rubber. Compared with unmodified nano-SiO₂/NR, the tensile strength of the modified composites increased by 36.3% and the elongation at break increased by 79.5%. In addition, KS-TGE/NR can maintain excellent elastic and dynamic mechanical properties.

Key words : silica; graphene; natural rubber; silane coupling agent; hybrid filler; mechanical properties

在过去的十年中,石墨烯已成为一种非常受欢迎的二维材料^[1-5]。石墨烯具有平面六方晶格结构,且具有杂化的 sp²键,它显示一个单 π 轨道和 3 个垂直于平面的 σ 键,强的面内 σ 键作为六边形刚性骨架结构,而面外 π 键控制不同石墨烯层之间的相互作用^[6]。这些独特的结构和特征赋予石墨烯优异的电、机械和热性能^[7-12]。但是,石墨烯本身具有较弱的催化活性,目前已经提出了各种方法来改善其催化性能,包括掺杂原子、化学修饰和自组装纳米结构等^[13-15]。

纯天然橡胶(NR)的力学性能较差,通过填充增强填料可以改善 NR 的力学性能。炭黑和白炭黑是橡胶工业中的两种增强填料,两种填料都可以在橡胶化合物^[16-19]中形成聚集体。虽然炭黑与白炭黑都具有橡胶补强作用,但是炭黑受限于有限的化石燃料以及易造成环境污染,在一定程度上被白炭黑取代。

通常认为,填料-填料和填料-橡胶的相互作用是影响橡胶复合材料最终性能的两个关键因素^[20]。白炭黑的表面存在着大量羟基,且比表面积大,这些结构上的因素使得其表面极性较高,分子间作用力强,从而使其出现严重的纳米团聚,导致其在橡胶中的分散性和相容性变差。此外,白炭黑表面的硅羟基,还极易对碱性促进剂和硫黄产生吸附等作用,进而影响胶料加工性能和硫化特性^[21]。如何对白炭黑进行改性,改善它的分散性和相容性,以提高橡胶的性能成为白炭黑在橡胶领域应用的关键。通过化学改性纳米 SiO₂的方法通常有两种:一种是采用接枝聚合或乳液聚合的方法通过聚合物对纳米 SiO₂粒子进行包覆改性^[22];另一种是采用醇、酸、表面活性剂、偶联剂等有机低分子化合物对纳米 SiO₂进行接枝改性。例如,Natarajan 等^[23]利用连续 RAFT(可逆加成-断裂链转移)聚合技术将双峰聚苯乙烯接枝到纳米 SiO₂上,以此来改善有机聚合物基质与高表面能无机纳米材料的焓不相容性以及纳米材料的分散性,但是这种方法必须精准控制,既要提高聚合物在无机纳米材料上的接枝密度,又要提高接枝的分子量,才能有效改善无机纳米材料的综合性能。Apinya Tunlert 等^[24]使用苯基三乙氧基硅烷(PhTES)对纳米 SiO₂改性,并将改性后的纳米 SiO₂与天然橡胶反应,结果硅烷偶联剂不仅改善了纳米 SiO₂的分散性和与橡胶基体的相容性,并且改性纳米 SiO₂填充 NR 的力学性能和热稳定性能也得到显著提高。相比于其他改性方法,硅烷偶联剂是一种将官能团引入颗粒表面的简单方法^[25],操作相对容易,改性效果较好。硅烷偶联剂在一个分子中同时包含有机官能团和烷氧基,有机官能团与聚合物相互作用,硅烷醇基与无机表面形成共价键,有望改善无机/聚合物界面的附着力^[26-27]。

基于以上研究成果,以天然橡胶作为基料,改性后的白炭黑和石墨烯作为填料。使用助分散剂 TA(主要成分为单宁酸)对石墨烯(GE)进行功能化处理,得到的功能化石墨烯(TGE)通过迈克尔加成反应与使用 KH570 改性后的白炭黑(KH570@SiO₂,简称 KS)进行反应,得到杂化填料 KS-TGE,再将杂化填料与天然橡胶充分共混,研究杂化填料在天然橡胶中分散性的改善程度,以及对天然橡胶性能的影响程度。如图 1 所示,KH570 水解后与纳米 SiO₂表面的—OH 发生缩聚反应形成化学键,从而防止了纳米 SiO₂之间的团聚;TA 上的酚羟基与 GE 的端基结合形成氢键,产物为 TGE,起到功能化石墨烯的作用。杂化填料与天然橡胶混合,在橡胶基体中发生交联反应,形成致密的交联网络,从而得到改性补强后的复合材料 KS-TGE/NR。

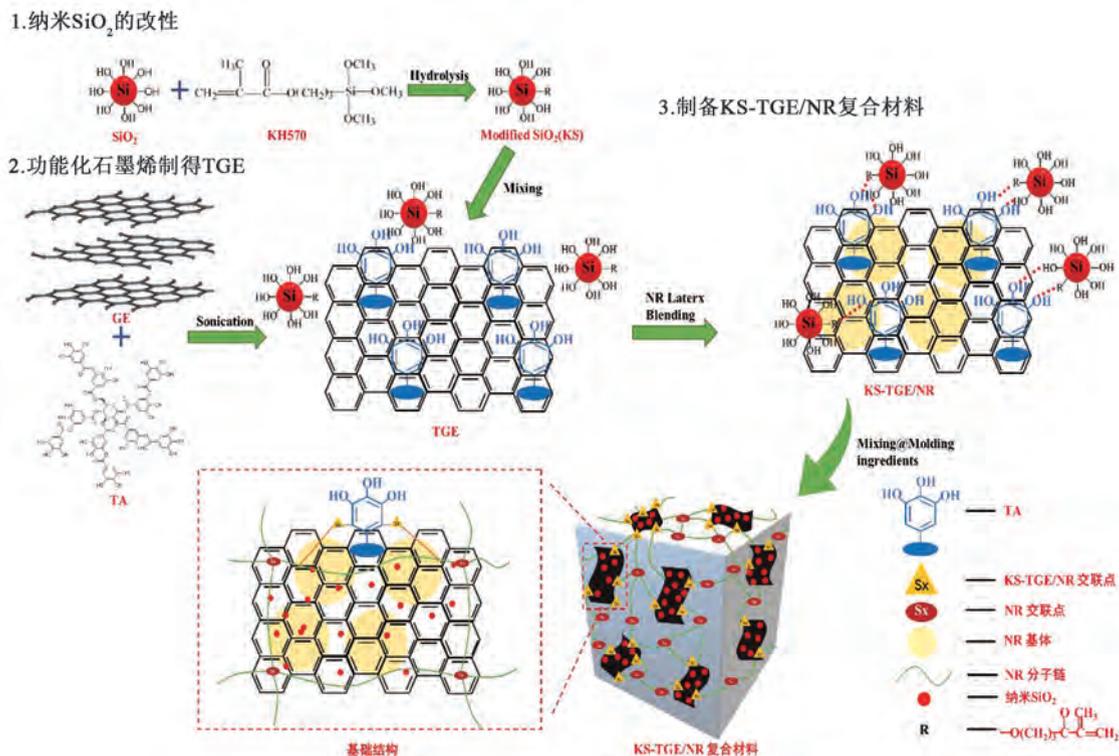


图 1 KS-TGE/NR 复合材料的合成机理

Fig.1 Synthesis mechanism of KS-TGE/NR composites

1 实验部分

1.1 材料

天然橡胶,牌号 SMR20,由伊克斯达(青岛)控股有限公司提供;石墨烯由第六元素(常州)材料科技有限公司(中国)提供;白炭黑,牌号 ZQ336,由株洲兴隆化工实业有限公司提供;助分散剂 TA、氧化锌(ZnO)、硬脂酸、硫磺、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、2,2-二苯并噻唑二硫化物(DM)均为市售工业级。

1.2 配方

NR 100 份,白炭黑 20 份,TGE 分别添加 1、0.4 份,硬脂酸 3 份,氧化锌 5 份,防老剂 4010NA 3 份,硫黄 2.8 份,促进剂 DM 0.1 份,促进剂 CZ 1.4 份,偶联剂 KH570 分别添加 0、1、2、3 份。

表 1 实验配方

Table 1 Experimental formula

单位:份

试样	配方									
	NR	白炭黑	KH570	TGE	硬脂酸	ZnO	防老剂 4010NA	硫磺	DM	CZ
nano-SiO ₂ /NR	100	20	0	0.0	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-0-1	100	20	0	1.0	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-1-1	100	20	1	1.0	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-2-1	100	20	2	1.0	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-3-1	100	20	3	1.0	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-0-0.4	100	20	0	0.4	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-1-0.4	100	20	1	0.4	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-2-0.4	100	20	2	0.4	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4
KS-TGE/NR-3-0.4	100	20	3	0.4	3.0	5.0	3.0	2.8	0.1	1.4

1.3 实验设备

Q800 型动态机械分析(DMA)仪和 91001 SR 炭黑分散仪,美国 TA 仪器公司产品;BL-6175-BL 型开炼机,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品;XLB-D500X500 型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;Z005 型万能电子拉力试验机,德国 Zwick/Roell 集团产品;GT-7012-A 型阿克隆耐磨试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 样品制备

1.4.1 纳米 SiO₂ 的硅烷化改性

KH570 主要通过两种方式对纳米 SiO₂ 进行改性:第一种是 KH570 的水解反应;第二种是 KH570 表面羟基与纳米 SiO₂ 进行缩合反应。

将 KH570 与纳米 SiO₂ 进行不同比例的混合,研究不同用量的 KH570 对 SiO₂ 的影响,实验中 KH570 与纳米 SiO₂ 的质量比为 0:20、1:20、2:20 和 3:20,每种质量比制作 2 份试样,共制作 8 份。首先,将不同剂量的 KH570 分别添加到装有混合溶剂(含 1 mL 去离子水和 10 mL 乙醇)的 4 个烧杯中,在室温下按 5 000 r/min 剧烈搅拌 30 min,使其发生水解反应。然后,将等量的纳米 SiO₂ (20 g) 依次加入到 4 个烧杯中,并剧烈搅拌 3 h(温度 60 ℃,转速 5 000 r/min)。最后,将被 KH570 改性后的纳米 SiO₂ 用乙醇洗涤 3 次,随后放入离心机中,以 8 000 r/min 离心 6 min,取出后将得到的白色粉末放入真空烘箱中,在 60 ℃ 温度下干燥 48 h,得到改性 SiO₂。根据 KH570 用量的不同,分别将其记作 KS0、KS1、KS2、KS3。

1.4.2 功能化石墨烯的制备

首先,称取 10 g 石墨烯并量取 30 mL 的单宁酸 TA(质量浓度为 0.03 g/mL) 共同添加到装有水溶液的烧杯中,充分混合。然后将混合物放入水浴超声仪中,超声 30 min,得到的产物为 TA 功能化石墨烯(TGE),将其分为 8 组,其中 4 组分别添加 1 份 TGE,另外 4 组分别添加 0.4 份 TGE。

1.4.3 SiO₂-石墨烯杂化填料的制备

分别将 KS0、KS1、KS2、KS3 加入到不同组分的 TGE 溶液中,经过 1 h 的剧烈搅拌(5 000 r/min)后,再放入离心机中离心,随后再将填料放入真空烘箱中,经过 60 ℃ 下干燥 48 h 得到干燥的杂化填料,命名为 KS-TGE,并根据 TGE 和 KH570 添加配比的不同,将填料分为 8 份。

1.5 复合材料的性能测试

(1) 炭黑分散度:按照 GB/T 6030—2006^[28] 采用 91001 SR 炭黑分散仪测量炭黑的分散度,美国 TA 仪器公司产品,试样规格为新鲜断面尺寸要大于 5 mm × 5 mm。

(2) 拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率:按照国标 GB/T 528—2009^[29] 采用德国 Zwick 公司生产的万能材料试验机来测定测试试样的拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率,测试温度为室温,测试速度为 500 mm/min。

(3) 回弹值:按照 GB/T 1681—2009^[30],采用中国台湾高铁仪器检测有限公司生产的 GT-7042-RE 型橡胶弹性试验机进行测试。

(4) 阿克隆(Akron)磨耗:按照 GB/T 1689—2014^[31] 采用高铁科技有限公司生产的 GT-7012-A 型阿克隆耐磨试验机进行测试,试样规格长度(mm)=(轮胶直径+2×试样厚度)×3.14(D+2h)π mm,宽度为(12.7±0.2) mm,厚度为(3.2±0.2) mm。

(5) 橡胶动态力学性能测试:使用 Q800 型动态机械分析仪(DMA)对混炼胶进行拉伸模式测试。测试条件为试样厚度 2 mm,测试温度范围为-60~80 ℃,升温速率为 3 ℃/min,频率 10 Hz,得到 E'、E'' 和 tan δ 与温度的关系曲线^[32]。

2 结果与讨论

2.1 KS-TGE/NR 复合材料的物理性能

对 KS-TGE/NR 复合材料的物理性能进行测试,得到的结果如表 2 所示。可以得知,首先在添加 1 份

TGE 的复合材料中,与未添加 KH570 的 KS-TGE/NR-0-1 相比,随着 KH570 用量的增加,材料的拉伸强度和定伸应力得到明显的提高,KS-TGE/NR-3-1 与未添加 KH570 的 KS-TGE/NR-0-1 相比,拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力、500%定伸应力分别提升了 31.1%、21.4%、44.7%、26.8%,其中 300%定伸应力的提升幅度最大。但随着 KH570 添加份数的增加,断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势。造成这些现象的原因主要是:改性的后石墨烯与杂化后的白炭黑相互穿插结合,有效的抑制了石墨烯片层之间的堆叠和白炭黑中纳米 SiO₂ 的团聚,提高了两者在胶料中的分散性,杂化填料与橡胶的相容性得到改善,使得橡胶的分子间作用力增强,从而表现出更好的拉伸性能。

其次在添加 0.4 份石墨烯的 KS-TGE/NR 复合材料中,添加 3 份 KH570 的 KS-TGE/NR-3-0.4 与未添加 KH570 的 KS-TGE/NR-0-0.4 相比,拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力、500%定伸应力分别提升了 3.3%、0%、15.9%、5.3%,断裂伸长率同样呈现先上升后下降的趋势。当 TGE 用量为 0.4 份时,由于石墨烯用量的降低,复合材料的 100%定伸应力、300%定伸应力、500%定伸应力皆低于添加 1 份石墨烯的 KS-TGE/NR 复合材料;但拉伸强度比添加 1 份 TGE 的 KS-TGE/NR 复合材料高,并且断裂伸长率均高于添加 1 份 TGE 的 KS-TGE/NR 复合材料,这是因为天然橡胶带有自补强性,当 KH570 用量低时对白炭黑的分散性改善并不明显,添加石墨烯后,石墨烯与白炭黑的双重作用使得材料刚性基团增多,复合材料中橡胶的分子链占绝大部分,这就导致拉伸强度提高;填料中石墨烯用量减少,使得复合材料的断裂伸长率提高。然而不论是添加 1 份还是添加 0.4 份 TGE 的复合材料,当 KH570 用量为 3 份时,断裂伸长率会降低,这是因为 KH570 添加过多后,会使纳米 SiO₂ 发生团聚,白炭黑在橡胶中的分散性变差,补强效果下降。

表 2 KS-TGE/NR 复合材料的物理性能

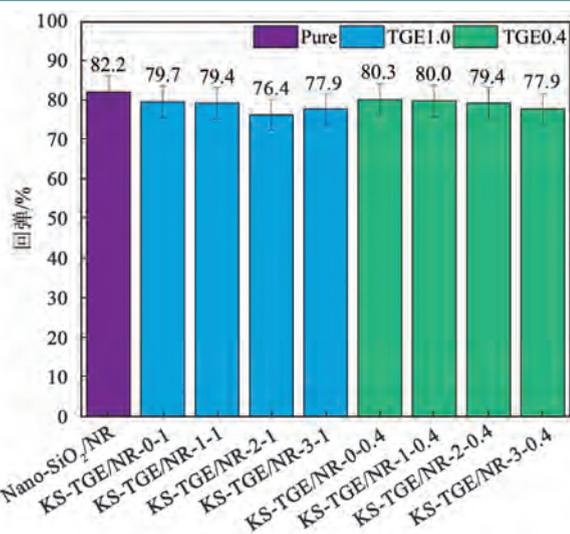
Table 2 Physical properties of KS-TGE/NR composites

试样	拉伸强度/ MPa	100%定伸 应力/MPa	300%定伸 应力/MPa	500%定伸 应力/MPa	断裂伸长 率/%	力最大 值/N	回弹/%
KS-TGE/NR-0-1	21.20	1.40	4.70	15.30	585.78	209.20	79.70
KS-TGE/NR-1-1	22.40	1.50	5.70	17.50	570.37	183.50	79.40
KS-TGE/NR-2-1	27.20	1.70	5.60	16.60	630.49	222.70	76.40
KS-TGE/NR-3-1	27.80	1.70	6.80	19.40	590.37	220.00	77.90
KS-TGE/NR-0-0.4	26.80	1.40	4.40	15.00	621.81	220.10	80.30
KS-TGE/NR-1-0.4	28.90	1.40	4.60	14.80	627.97	234.70	80.00
KS-TGE/NR-2-0.4	27.20	1.40	4.90	14.30	665.33	220.10	79.40
KS-TGE/NR-3-0.4	27.70	1.40	5.10	15.80	634.01	223.10	79.40

值得注意的是,随着 KH570 用量的增加,材料的回弹降低(图 2),一是由于水解所生成的—OH 的极性作用,胶料分子间作用力增大,化学键刚性增加;二是因为 KH570 成功使杂化填料均匀分散在胶料中,并成功与天然橡胶发生交联,使得白炭黑和石墨烯起到有效的补强作用,所以材料的回弹降低。当石墨烯用量相对较少时,复合材料的弹性也会有些许提高。

2.2 KS-TGE/NR 复合材料中白炭黑的分散状况

将添加不同组分 KH570 的复合材料放入炭黑分散仪中以观察白炭黑在复合材料中的分散情况。从图 3 中,我们可以非常直观地看到复合材料中白炭黑的分散状况,结合表 3 来看,KS-TGE/NR 复合材料添加 1 份 TGE 时白炭黑平均聚集体尺寸随着 KH570 的添加先减小后增大,但均小于未改性的 NR,添加 1 份 KH570 时平均聚集体尺寸最小为 8.5 μm,白炭黑的分

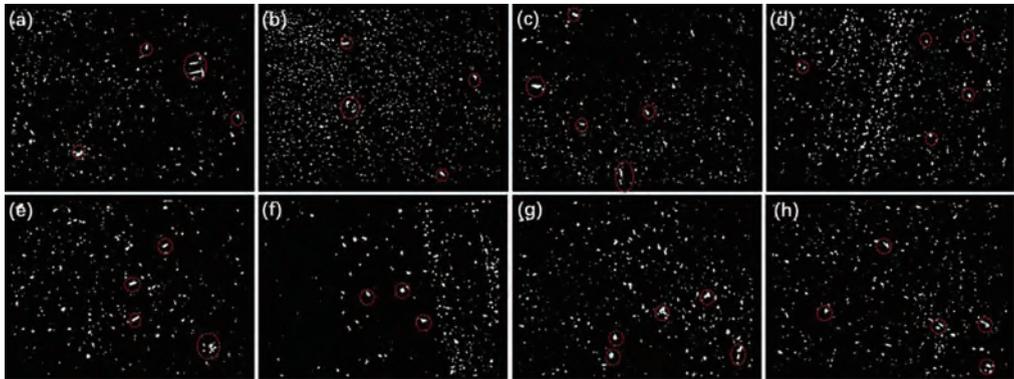


注:回弹实验每组制样 2 个,每个测试 3 次。

图 2 KS-TGE/NR 复合材料的回弹

Fig.2 Rebound of KS-TGE/NR composites

散度随着 KH570 的添加先降低后增加再降低,且均低于未改性的 NR;当添加 0.4 份 TGE 时,白炭黑平均聚集体尺寸随着 KH570 的添加呈现先增大后减小的趋势,白炭黑的分散度也有同样的变化趋势,添加 1 份 KH570 时分散度最高为 96.9%。通过这些数据可以发现,添加 KH570 后白炭黑平均聚集体尺寸明显下降,说明 KH570 能有效防止纳米 SiO_2 的团聚,改善白炭黑在橡胶中的分散性。但是随着 KH570 用量的逐渐增加,白炭黑平均聚集体尺寸也随之增大。这应该是因为当 KH570 加入量过多,会在纳米 SiO_2 粒子表面形成多层化学或物理键合形式的包覆,导致 KH570 的亲油基团相互结合,促使纳米 SiO_2 粒子间产生团聚^[33],因此白炭黑平均聚集体尺寸增大。



注:(a)、(b)、(c)、(d)为添加 1 份 TGE 的试样;(e)、(f)、(g)、(h)为添加 0.4 份 TGE 的试样。

图 3 KS-TGE/NR 复合材料中白炭黑的分散情况

Fig.3 The dispersion of silica in KS-TGE/NR composites

表 3 复合材料中白炭黑的聚集体尺寸和分散度

Table 3 Aggregate size and dispersion of silica in composite materials

试样	平均聚集体尺寸/ μm	分散度/%
KS-TGE/NR-0-1	9.3	95.5
KS-TGE/NR-1-1	8.5	92.0
KS-TGE/NR-2-1	9.4	93.9
KS-TGE/NR-3-1	10.0	90.9
KS-TGE/NR-0-0.4	10.6	95.6
KS-TGE/NR-1-0.4	11.3	96.9
KS-TGE/NR-2-0.4	11.4	92.9
KS-TGE/NR-3-0.4	10.7	93.1
nano- SiO_2 /NR	13.6	96.9

值得注意的是,添加的 TGE 份数不同,KS-TGE/NR 复合材料中白炭黑平均聚集体尺寸和分散度也大不相同。这是因为 TGE 与使用 KH570 改性的白炭黑之间强的填料-填料相互作用形成化学键,导致容易团聚和促进剂吸附^[34],KH570 添加过多也会导致纳米 SiO_2 的团聚,两种效果的叠加使得分散度有所下降,而当添加的 TGE 份数较少时,TGE 中助分散剂 TA 的相对含量较少,因此使得白炭黑的平均聚集体尺寸和分散度略大于添加 1 份 TGE 时的复合材料。

2.3 动态力学性能

图 4 为不同 KH570 用量及不同 TGE 用量的损耗因子-温度曲线。损耗因子代表了胶料再产生运动变形情况下的能量损失,一般受到橡胶基体本身的性质、填料在基体中的分散效果以及填料-橡胶基体间的相互作用等因素的影响^[35]。从图 4 中可以看出,当温度较低时,链段处于冻结状态,链段运动能力较差,因此损耗因子 $\tan \delta$ 较低。随着温度的逐渐升高,当温度达到材料的玻璃化转变温度 T_g 时,橡胶分子链发生解冻,链段运动能力虽然提高,但运动状态跟不上外场的变化,当链段之间发生运动时,内摩擦较大,损耗因子

$\tan \delta$ 因此增大。随着温度进一步升高,分子链整链开始运动,且运动状态能够跟得上外场的变化,内摩擦较小。此外,具有表面官能团的石墨烯可以吸附和限制橡胶链的流动性,起到物理交联点的作用,促进橡胶链的缠结^[36],因此损耗因子 $\tan \delta$ 随之减小,最终达到稳定状态。在图 4 中可以观察到,随着 KH570 用量的增加,复合材料损耗因子的峰值降低。

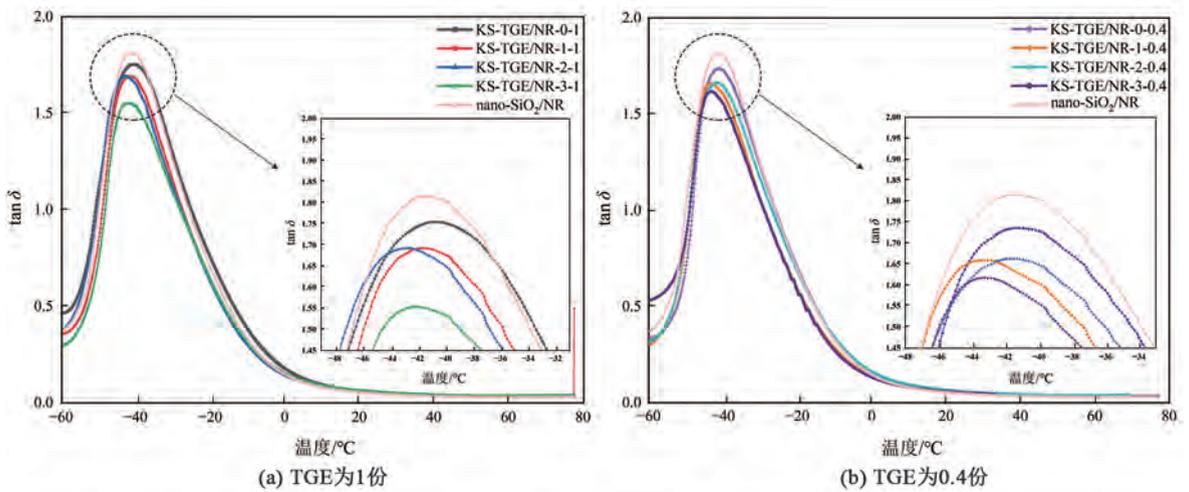


图 4 KS-TGE/NR 复合材料的 DMA 曲线

Fig.4 DMA curves of KS-TGE/NR composites

表 4 分别记录了复合材料的玻璃化转变温度以及 0 °C 和 60 °C 条件下材料的损耗因子。通过这两种温度下损耗因子的变化,可以判断出材料的抗湿滑性能和抗滚动阻力性能。结合图 4 和表 4,可以看出随着 KH570 用量的增加以及 TGE 用量的不同,材料在不同温度下损耗因子的变化也有所不同。在 60 °C 条件下,复合材料的损耗因子逐渐增大,这表明 KH570 的添加使得复合材料的滚动阻力有所增大。在 0 °C 条件下,添加 1 份 TGE 的复合材料中,KS-TGE/NR-0-1 的抗湿滑性能最好;添加 0.4 份 TGE 的复合材料中,KS-TGE/NR-2-0.4 的抗湿滑性能最好,从整体上看,呈现无规律变化,说明 KH570 以及 TGE 的加入对天然橡胶的抗湿滑性能影响不大。

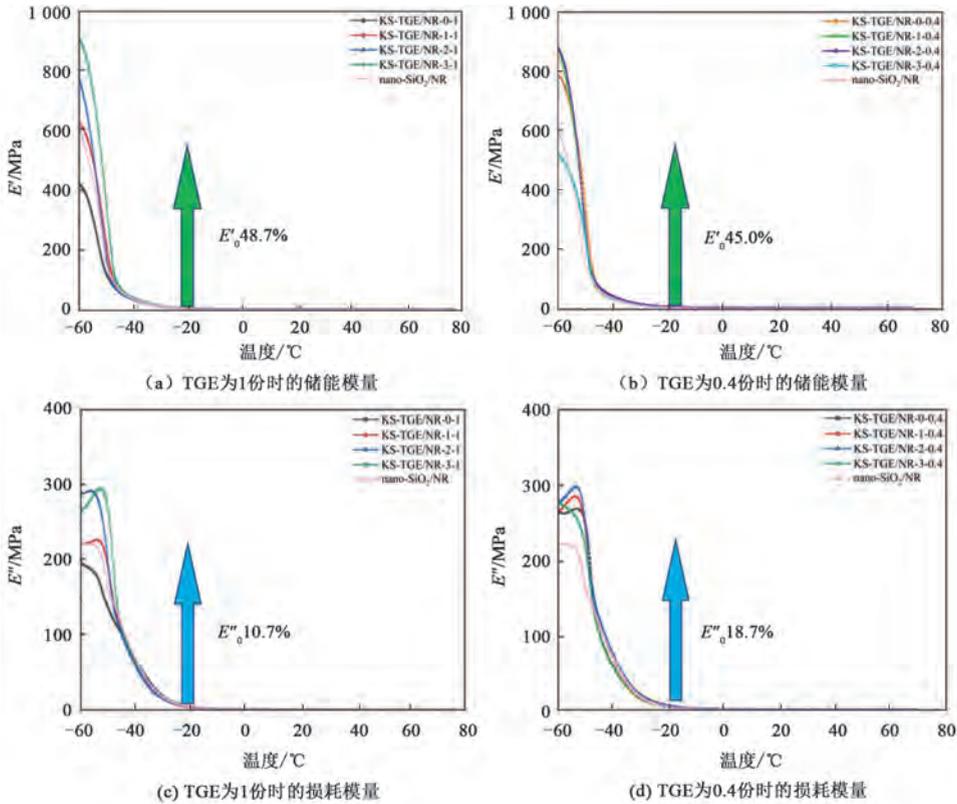
复合材料 DMA 曲线出现的峰值对应的是其玻璃化转变温度 t_g ,从表 4 可以看出,随着 KH570 用量的增加,复合材料的玻璃化转变温度 t_g 降低,其中添加 1 份 TGE 时 KS-TGE/NR-2-1 的玻璃化转变温度最低;添加 0.4 份 TGE 时 KS-TGE/NR-3-0.4 的玻璃化转变温度最低。结合图 4 与表 4 的变化趋势,说明白炭黑添加 KH570 后,改善了其在橡胶中的分散性和与橡胶的相容性,从而使得橡胶分子链运动变得容易,能够跟得上外场的变化,也就使得损耗因子逐渐下降,但随着 KH570 用量逐渐增多,复合材料中极性基团的数量增加,导致复合材料的分子链间距增大,橡胶分子链段运动变得容易,因此玻璃化转变温度下降。

表 4 复合材料的玻璃化转变温度以及不同温度下的损耗因子

Table 4 Glass transition temperature and loss factor of composites at different temperatures

试样	$t_g/^\circ\text{C}$	0 °C 时的 $\tan \delta$	60 °C 时的 $\tan \delta$
nano-SiO ₂ /NR	-41.14	0.148	0.029
KS-TGE/NR-0-1	-40.61	0.177	0.032
KS-TGE/NR-1-1	-41.10	0.148	0.033
KS-TGE/NR-2-1	-42.01	0.147	0.035
KS-TGE/NR-3-1	-41.20	0.156	0.040
KS-TGE/NR-0-0.4	-41.76	0.144	0.032
KS-TGE/NR-1-0.4	-42.24	0.142	0.036
KS-TGE/NR-2-0.4	-40.94	0.168	0.038
KS-TGE/NR-3-0.4	-42.36	0.137	—

通过观察图 5(a)、(b)可知,随着 KH570 用量的增加,KS-TGE/NR 复合材料在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的储能模量 E' 也随之增加,这表明填料与橡胶基体间产生强相互作用,填料与橡胶分子链形成物理交联点,使得复合材料的交联密度提高。而随着温度的升高,复合材料分子链解冻,链段运动能力增强, E' 因此下降,在玻璃化转变区域呈现台阶状,在达到玻璃化转变温度 t_g 前迅速下降,当温度超过玻璃化转变温度后,储能模量 E' 趋于 0。此外,储能模量 E' 也是刚度的指标,复合材料的刚度随着温度的升高而变小,复合材料的储能模量 E' 值迅速下降。储能模量 E' 还是热性能的一个指标, E' 越大,高温下的热性能越好^[37]。通过观察图 5(c)、(d),可知当复合材料随着温度的升高处于玻璃化转变区时,复合材料的链段解冻开始运动,但一部分链段能随着外场的变化而变化,而另一部分链段运动能力稍弱,跟不上外场的变化,这导致链段运动时相互之间的产生内摩擦,因此损耗模量 E'' 也随之增大,到达峰值后,因为链段运动能力增强,能够跟的上外场的变化,所以损耗模量 E'' 迅速下降。这符合橡胶模量的一般变化规律。



注: E'_0 、 E''_0 为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下复合材料的模量。

图 5 KS-TGE/NR 复合材料的储能模量 E' 、损耗模量 E'' 与温度曲线

Fig.5 The storage modulus E' , loss modulus E'' and temperature curve of KS-TGE/NR composites

2.4 复合材料的耐磨性能

KS-TGE/NR 复合材料经阿克隆磨耗机实验后得到的结果如图 6 所示。从图中可以看到,当杂化填料中的 TGE 为 1 份时,KS-TGE/NR-2-1 的磨耗体积最大,为 0.104 cm^3 ;当杂化填料中的 TGE 为 0.4 份时,KS-TGE/NR-2-0.4 的磨耗体积最大,为 0.105 cm^3 。添加 0.4 份 TGE 的复合材料相比添加 1 份 TGE 的复合材料,耐磨性略差一些。复合材料耐磨性变差应该是杂化填料与橡胶间界面相互作用的改变和石墨烯与纳米 SiO_2 发生团聚所导致的。首先,KH570 添加过多,其水解产生的 $-\text{OH}$ 削弱了填料与橡胶基体之间的界面相互作用,减弱了分子间作用力,分子间距离增大,使得复合材料分子链易断裂;其次,KH570 添加过多,也会对杂化填料的分散起反作用,造成杂化填料与橡胶基体的相容性变差,石墨烯、纳米 SiO_2 由于填料-填料相互作用,在橡胶基体中分散不均发生团聚,补强效果下降,从而导致复合材料耐磨性变差。

这些现象符合 2.1 中断裂伸长率和 2.2 中白炭黑分散状况的变化。

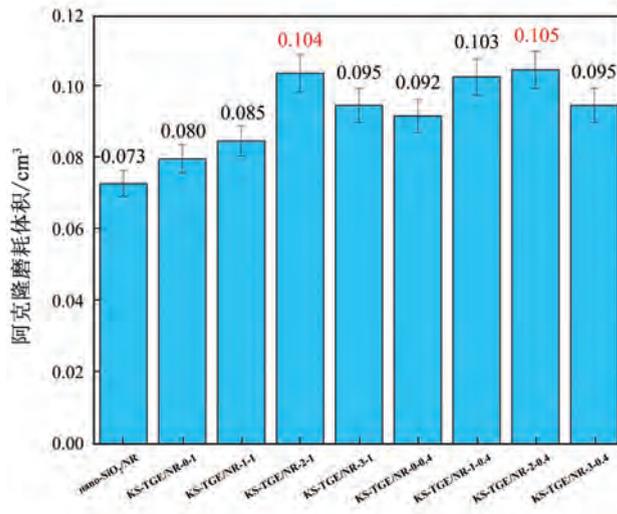


图 6 KS-TGE/NR 复合材料的阿克隆磨耗

Fig.6 Akron abrasion of KS-TGE/NR composites

3 结论

实验成功制备了功能化石墨烯 TGE、用硅烷偶联剂 KH570 改性的白炭黑,通过两者的迈克尔加成反应得到的杂化填料再与天然橡胶 NR 混合,成功制得 KS-TGE/NR 复合材料。经过测试,与未改性的 nano-SiO₂/NR 试样相比,添加不同含量 KH570 的复合材料拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率均提高,回弹下降,阿克隆磨耗增大,其中 KS-TGE/NR-3-1 和 KS-TGE/NR-1-0.4 的拉伸强度最大,分别为 27.8 MPa 和 28.9 MPa;复合材料添加 1 份 TGE 时,KS-TGE/NR-0-1 的抗湿滑性能最好;添加 0.4 份 TGE 时,KS-TGE/NR-2-0.4 的抗湿滑性能最好。白炭黑经过改性后,平均聚集体尺寸明显下降,其中 KS-TGE/NR-1-1 的平均聚集体尺寸最小,仅为 8.5 μm。综合考虑,KS-TGE/NR-1-0.4 不仅白炭黑的分散效果最优,而且力学性能也最优。这些结果表明, KH570 不仅成功改善了白炭黑在橡胶中的分散性,而且为探明改性白炭黑与石墨烯对天然橡胶的协同增强作用起到一定的帮助。

参考文献:

- [1] KHAN A H, GHOSH S, PRADHAN B, et al. Two-dimensional (2D) nanomaterials towards electrochemical nanoarchitectonics in energy-related applications[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2017, 90(6): 627-648. DOI: 10.1246/bcsj.20170043.
- [2] IDA S. Development of light energy conversion materials using two-dimensional inorganic nanosheets[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(12): 1619-1628. DOI: 10.1246/bcsj.20150183.
- [3] GEORGAKILAS V, TIWARI J N, KEMP K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(9): 5464-5519. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00620.
- [4] HIGGINS D, ZAMANI P, YU A P, et al. The application of graphene and its composites in oxygen reduction electrocatalysis: a perspective and review of recent progress [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(2): 357-390. DOI: 10.1039/C5EE02474A.
- [5] JOSHI R K, ALWARAPPAN S, YOSHIMURA M, et al. Graphene oxide: the new membrane material [J]. Applied Materials Today, 2015, 1(1): 1-12. DOI: 10.1016/j.apmt.2015.06.002.
- [6] MBAYACHI V B, NDAYIRAGIJE E, SAMMANI T, et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: a review [J]. Results in Chemistry, 2021, 3: 100163. DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100163.

- [7] BERGER C, SONG Z M, LI T B, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 19912-19916. DOI: 10.1021/jp040650f.
- [8] ZHANG Y, ZHANG L Y, ZHOU C W. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(10): 2329-2339. DOI: 10.1021/ar300203n.
- [9] STANKOVICH S, PINER R D, CHEN X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets *via* the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(2): 155-158. DOI: 10.1039/B512799H.
- [10] PAREDES J I, VILLAR-RODIL S, SOLÍS-FERNÁNDEZ P, et al. Preparation, characterization and fundamental studies on graphenes by liquid-phase processing of graphite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 536: S450-S455. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.10.025.
- [11] DEAN C R, YOUNG A F, MERIC I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 722-726. DOI: 10.1038/nnano.2010.172.
- [12] MAYOROV A S, GORBACHEV R V, MOROZOV S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2396-2399. DOI: 10.1021/nl200758b.
- [13] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308. DOI: 10.1126/science.1156965.
- [14] BISWAS C, LEE Y H. Graphene versus carbon nanotubes in electronic devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(20): 3806-3826. DOI: 10.1002/adfm.201101241.
- [15] LIU H T, LIU Y Q, ZHU D B. Chemical doping of graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(10): 3335-3345. DOI: 10.1039/C0JM02922J.
- [16] DREYER D R, PARK S, BIELAWSKI C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240. DOI: 10.1039/B917103G.
- [17] LI Y, HAN B Y, WEN S P, et al. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, 62: 52-59. DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.03.007.
- [18] YANG G W, LIAO Z F, YANG Z J, et al. Effects of substitution for carbon black with graphene oxide or graphene on the morphology and performance of natural rubber/carbon black composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(15): 41832. DOI: 10.1002/app.41832.
- [19] XU T W, JIA Z X, LUO Y F, et al. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 328: 306-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.12.029.
- [20] CHEN X, GUG J, SOBKOWICZ M J. Role of polymer/filler interactions in the linear viscoelasticity of poly(butylene succinate)/fumed silica nanocomposite[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 95: 8-15. DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.01.025.
- [21] CHOI S S, NAH C, JO B W. Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black: influence of cure accelerator content and filler dispersion[J]. *Polymer International*, 2003, 52(8): 1382-1389. DOI: 10.1002/pi.1232.
- [22] 徐惠, 史建新, 翟钧, 等. 纳米 TiO₂ 表面接枝甲基丙烯酸甲酯的聚合反应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(2): 27-30. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2008.02.007.
- [23] NATARAJAN B, NEELY T, RUNGTA A, et al. Thermomechanical properties of bimodal brush modified nanoparticle composites [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(12): 4909-4918. DOI: 10.1021/ma400553c.
- [24] TUNLERT A, PRASASSARAKICH P, POOMPRADUB S. Effect of modified silica particles with phenyltriethoxysilane on mechanical and thermal properties of natural rubber composites[J]. *Macromolecular Symposia*, 2015, 354(1): 62-68. DOI: 10.1002/masy.201400105.
- [25] WANG L L, JIANG X Y, WANG C L, et al. Titanium dioxide grafted with silane coupling agents and its use in blue light curing ink[J]. *Coloration Technology*, 2020, 136(1): 15-22. DOI: 10.1111/cote.12434.

- [26] RASHID M H, YUAN Y X. Convergence properties of a restricted Newton-type method for generalized equations with metrically regular mappings[J]. *Applicable Analysis*, 2022, 101(1): 14-34. DOI: 10.1080/00036811.2017.1392018.
- [27] AHMED N, FAN H, DUBOIS P, et al. Nano-engineering and micromolecular science of polysilsesquioxane materials and their emerging applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 21577-21604. DOI: 10.1039/C9TA04575A.
- [28] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶中炭黑和炭黑/二氧化硅分散的评估快速比较法: GB/T 6030—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [29] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [30] 全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法标准化分技术委员会. 硫化橡胶回弹性的测定: GB/T 1681—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [31] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分技术委员会. 硫化橡胶 耐磨性能的测定: GB/T 1689—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [32] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 聚合物基复合材料玻璃化转变温度试验方法 动态力学分析法: GB/T 40396—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [33] 张云浩, 翟兰兰, 王彦, 等. 硅烷偶联剂 KH-570 表面改性纳米 SiO₂[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(5): 752-756. DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2012.05.030.
- [34] AHN B, KIM D, KIM K, et al. Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites[J]. *Composite Interfaces*, 2019, 26(7): 585-596. DOI: 10.1080/09276440.2018.1514145.
- [35] 高瑞丰. 氧化石墨烯天然橡胶复合材料的制备与摩擦磨损性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [36] XUE C, GAO H Y, HU G. Viscoelastic and fatigue properties of graphene and carbon black hybrid structure filled natural rubber composites under alternating loading [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 265: 120299. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120299.
- [37] WU W L, WANG J. Effect of KH550 on the preparation and compatibility of carbon fibers reinforced silicone rubber composites [J]. *Silicon*, 2018, 10(5): 1903-1910. DOI: 10.1007/s12633-017-9700-4.