

原材料·配方

氧化石墨烯对绿色轮胎胎面胶用复合材料结构与性能的影响

张瑞, 郑龙, 许宗超, 刘力*, 温世鹏*

(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: 研究氧化石墨烯(GO)对绿色轮胎胎面胶用复合材料[GO/天然橡胶(NR)/溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料]微观结构及动静态性能的影响。结果表明: 添加适量GO有利于白炭黑在橡胶基体中的分散; 随着GO用量的增大, GO/NR/SSBR复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度逐渐增大, 当GO用量为4份时GO/NR/SSBR复合材料的物理性能最佳, 当GO用量为2份时GO/NR/SSBR复合材料的动态力学性能最佳。

关键词: 氧化石墨烯; 天然橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 绿色轮胎; 胎面胶; 物理性能; 动态力学性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ332; TQ333.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)11-0827-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.11.0827



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

当前中国经济迅猛增长, 汽车工业也得到了飞速发展。轮胎作为汽车的关键配件, 其性能受到了更多关注。而轮胎的性能好坏, 宏观上主要取决于“魔三角”性能, 即耐磨性能、滚动阻力和抗湿滑性能的平衡; 微观上主要取决于橡胶分子链网络结构以及填料网络结构。绿色轮胎要求具有更低的滚动阻力和更好的耐磨性能。S. UHRLANDT等^[1]通过配方设计, 使轮胎的滚动阻力降低22%~35%, 油耗减小3%~8%, 但耐磨性能有一定程度的下降, 而耐磨性能的下降直接影响轮胎的使用寿命, 并且胎面胶中PM_{2.5}(直径小于2.5 μm的颗粒物)的形成与轮胎的耐磨性能下降相关。郑骏驰^[2]致力于对白炭黑进行改性, 以改善白炭黑在天然橡胶(NR)中的分散性, 增强橡胶分子链与填料间的界面相互作用, 从而提升白炭黑/NR复合材料的性能。

氧化石墨烯(GO)是一种二维纳米填料, 具有高强度(130 GPa)、高模量(1.02 TPa)、大比表面

积(2 630 m²·g⁻¹)以及表面含有丰富的含氧官能团等优点, 是理想的补强填料^[3-4]。在 高分子材料中添加少量GO即可提高定伸应力、拉伸强度和抗撕裂性能。杨春影等^[5]将磺化石墨烯引入胎面胶中, 解决了石墨烯的分散问题, 但随着磺化石墨烯用量的增大, 胶料的动态疲劳性能、抗湿滑性能以及滚动阻力变化不大。林广义等^[6]将石墨烯与短纤维并用填充到顺丁橡胶/NR胎面胶中, 随着石墨烯/短纤维并用量的增大, 虽然胶料的静态力学性能提高, 但抗湿滑性能却降低。

目前的研究主要针对的是轮胎“魔三角”性能中单项性能的提升, 而对轮胎整体性能改善的研究亟待推进。本工作将GO引入以溶聚丁苯橡胶(SSBR)/NR为基体的绿色轮胎胎面胶中, 通过水相絮凝法, 先将GO引入NR中以获得良好的预分散, 再将GO/NR母胶与SSBR及其他助剂混合制得胎面胶用GO/NR/SSBR复合材料, 重点研究该复合材料的微观结构及动静态性能。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFE0126800); 国家自然科学基金资助项目(51790504)

作者简介: 张瑞(1997—), 男, 河北张家口人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶复合材料的研究。

*通信联系人(liul@mail.buct.edu.cn; wensp@mail.buct.edu.cn)

引用本文: 张瑞, 郑龙, 许宗超, 等. 氧化石墨烯对绿色轮胎胎面胶用复合材料结构与性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(11): 827-831.

Citation: ZHANG Rui, ZHENG Long, XU Zongchao, et al. Effect of graphene oxide on structure and properties of green tire tread composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(11): 827-831.

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号6270, 充油量为37.5份, 韩国锦湖石化有限公司产品; 天然胶乳(NRL), 泰国三叶橡树有限公司产品; 氧化锌和硬脂酸, 泰国Lysagh有限公司产品; 促进剂TBBS和白炭黑, 东新化工有限公司产品。

1.2 基本配方

SSBR 96.25, NRL(以干胶计) 30, 白炭黑 65, 硅烷偶联剂Si75 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 2, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1.8。

1[#]—5[#]配方中GO用量分别为0, 1, 2, 3和4份。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型两辊开炼机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品; Rheomix 600p型密炼机, 哈普电器技术有限公司产品; XLB-H035N型平板硫化机, 浙江湖州东方机械有限公司产品; M-3000FA型硫化仪、AL-7000S1型拉力试验机、RH-2000N型橡胶压缩生热试验机和GT-7012-D型DIN磨耗仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; BS61型硬度计, 北京瑞达宇辰仪器有限公司产品; RPA2000橡胶加工分析仪(RPA), 美国阿尔法科技有限公司产品; DMA1型动态力学分析(DMA)仪, 瑞士梅特勒-托利多公司产品。

1.4 试样制备

(1) 将GO浆液进行搅拌、超声, 得到浓度为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的均匀分散液; 将GO分散液与NRL进行共混, 搅拌10 min, 得到混合乳液; 将质量分数为0.02的无水氯化钙溶液加入混合乳液中以进行破乳, 制得NR/GO母胶; 将NR/GO母胶放入60℃的烘箱中烘干至恒质量。

(2) 将NR/GO母胶与SSBR及小料(除硫化体系外)在密炼机(80℃)中混炼, 得到密炼胶, 之后在两辊开炼机上将密炼胶与硫化体系混炼均匀, 薄通出片。

(3) 混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$ 。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性。采用硫化仪对混炼胶的硫化特性进行测试, 测试温度为150℃。

(2) RPA分析。采用RPA对混炼胶和硫化胶

进行应变扫描, 混炼胶测试条件为: 温度 60℃, 频率 1 Hz, 应变范围 0.28%~200%; 硫化胶测试条件为: 温度 60℃, 频率 10 Hz, 应变范围 0~40%。

(3) 物理性能。采用拉力试验机, 按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸强度的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》分别对硫化胶的拉伸性能和撕裂强度进行测试。

(4) 动态力学性能。采用DMA仪对硫化胶进行DMA分析, 采用拉伸模式, 温度范围 $-60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 频率 10 Hz, 应变 0.3%。

(5) 压缩疲劳生热。采用橡胶压缩生热试验机, 按照GB/T 1687.3—2016《硫化橡胶在屈挠实验中温升和耐疲劳性能的测定 第3部分: 压缩屈挠试验(恒应变型)》对硫化胶的压缩疲劳生热进行测试, 加载频率为30 Hz, 冲程为4.45 mm, 预应力为1 MPa, 恒温器温度为 $(55\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对每一配方测3个试样, 取平均值。

(6) 耐磨性能。采用DIN磨耗仪, 按照GB/T 9867—2008《橡胶与热塑性橡胶耐磨性能的测定》对硫化胶的DIN磨耗量进行测试。对每一配方测3个试样, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

GO/NR/SSBR复合材料的硫化特性见表1。

表1 GO/NR/SSBR复合材料的硫化特性
Tab. 1 Vulcanization characteristics of GO/NR/SSBR composites

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
t_{10}/min	4.57	2.90	2.50	2.46	2.59
t_{90}/min	17.61	16.25	14.26	13.69	15.97
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	1.86	1.64	2.06	2.21	2.40
$F_{\text{max}}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.39	11.97	12.48	12.90	14.02
$F_{\text{max}}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.53	10.33	10.42	10.69	11.62

从表1可以看出, 随着GO用量的增大, GO/NR/SSBR复合材料的 t_{90} 先缩短后延长, $F_{\text{max}}-F_L$ (与交联密度相关^[2])先减小后增大。这是由于GO表面含有丰富的含氧官能团^[7], 在高温硫化过程中, GO发生少许热还原^[8], GO的导热性能得到一定程度的恢复, 可促进热量的传递; 在GO发生还

原的条件下,其含氧官能团也随之减少,其含氧基团对促进剂的吸附作用减弱^[9],从而缩短了混炼胶的 t_{90} ,也减小了交联密度。加入4份GO的复合材料的 t_{90} 延长和交联密度增大的原因是:相比低用量的GO,用量为4份的GO在母胶中更容易产生团聚^[10],从而使复合材料中GO的导热性能有所下降且被还原的含氧官能团减少,导致热量传递较慢,被含氧官能团吸附的促进剂增多。

2.2 RPA分析

GO/NR/SSBR复合材料(混炼胶)的弹性模量(G')与应变的关系曲线如图1所示。

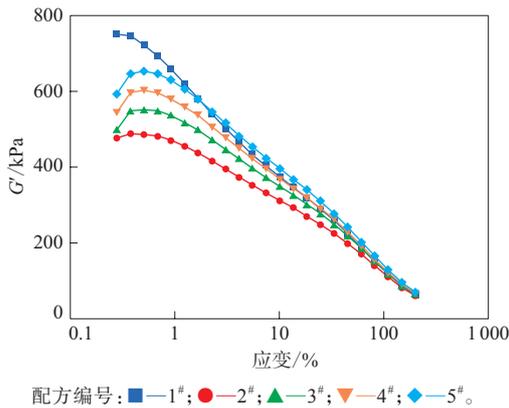


图1 GO/NR/SSBR混炼胶的 G' 与应变的关系曲线
Fig. 1 Relationship curves between G' and strains of GO/NR/SSBR compounds

从图1可以看出,随着应变的增大,GO/NR/SSBR混炼胶的 G' 呈下降趋势,表现出典型的Payne效应。这是由于在低形变下,橡胶内部的填料网络结构未被破坏,导致混炼胶具有较高的模量。但随着应变的不断增大,会使聚集体产生破碎,填料网络结构也逐渐被破坏,最终导致混炼胶的 G' 下降到相对较低的水平,此时的 G' 反映了橡胶分子链间的相互作用^[11]。

未添加GO的SSBR/NR混炼胶的Payne效应^[12]最强,说明填料的分散性最差,形成了较强的填料自聚集网络。当添加1份GO时,混炼胶的Payne效应最弱,说明由GO与白炭黑组成的填料分散性最好。研究^[9]表明,由于GO具有二维片层结构,在白炭黑体系中加入GO可以起到阻隔白炭黑粒子聚集的作用,并相互促进分散,从而提高GO和白炭黑的分散性。

在低应变条件下,随着GO用量的增大,GO/

SSBR/NR混炼胶的 G' 也逐渐增大。这可能是由于GO本身的团聚以及对白炭黑粒子的阻隔作用减弱,导致填料分散不均匀,使得GO用量大的混炼胶的 G' 增大,Payne效应增强。

GO/NR/SSBR复合材料(硫化胶)的损耗因子($\tan\delta$)与应变的关系曲线如图2所示。

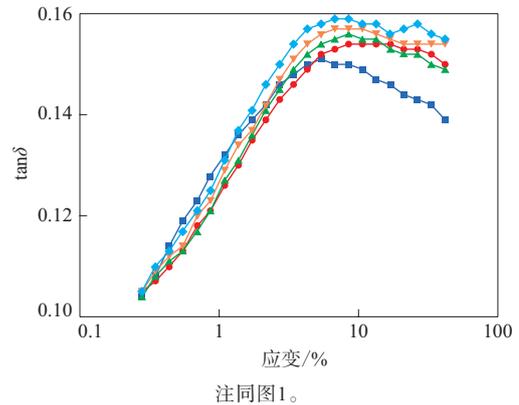


图2 GO/NR/SSBR硫化胶的 $\tan\delta$ 与应变的关系曲线
Fig. 2 Relationship curves between $\tan\delta$ and strains of GO/NR/SSBR vulcanizates

从图2可以看出,在7%应变下,1#—5#配方硫化胶的 $\tan\delta$ 分别为0.151, 0.149, 0.152, 0.154和0.157,即随着GO用量的增大,GO/NR/SSBR硫化胶的 $\tan\delta$ 呈先减小后增大的趋势,当GO用量为1份时,硫化胶的 $\tan\delta$ 最小,这是由于此用量下GO在橡胶中的分散性良好以及其与橡胶分子链的强相互作用所致。

2.3 物理性能

GO/NR/SSBR复合材料的物理性能见表2。

表2 GO/NR/SSBR复合材料的物理性能
Tab. 2 Physical properties of GO/NR/SSBR composites

项 目	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
邵尔A型硬度/度	63	60	62	63	65
100%定伸应力/MPa	2.1	2.1	2.6	2.7	3.2
300%定伸应力/MPa	9.4	11.2	12.9	13.1	15.1
拉伸强度/MPa	19.3	19.6	20.5	20.8	21.1
拉断伸长率/%	538	464	440	438	430
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	35	38	39	43	44

从表2可以看出,随着GO用量的增大,GO/NR/SSBR复合材料的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大,而拉断伸长率减小。这是由于较多的GO大片层结构与橡胶分子链的界面相互作用^[13]更多地限制了橡胶分子链的运动,使复合材料的

拉伸强度和撕裂强度增大。但GO用量过大,GO产生的团聚过多,从而在橡胶基体中产生过多的应力集中点,不利于复合材料的综合性能提高。当GO用量为4份时,复合材料的物理性能最佳,其拉伸强度和撕裂强度分别比未添加GO的复合材料提升了9.3%和25.7%。

2.4 动态力学性能

GO/NR/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线如图3所示。

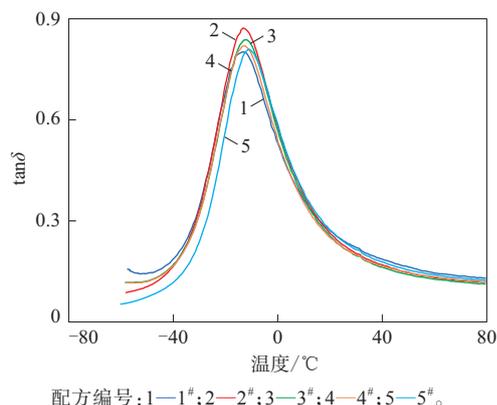


图3 GO/NR/SSBR复合材料的 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线
Fig. 3 Relationship curves between $\tan\delta$ and temperatures of GO/NR/SSBR composites

一般来说,0℃时的 $\tan\delta$ 反映胶料的抗湿滑性能,其大小主要取决于橡胶分子链的运动特性以及填料的分散程度;60℃时的 $\tan\delta$ 反映胶料的滚动阻力,其大小主要取决于橡胶分子链间的摩擦、填料间的摩擦以及填料与橡胶的界面相互作用等^[14]。

GO/NR/SSBR复合材料在0和60℃时的 $\tan\delta$ 如表3所示。

表3 GO/NR/SSBR复合材料的 $\tan\delta$
Tab. 3 The $\tan\delta$ of GO/NR/SSBR composites

温度/℃	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0	0.524	0.573	0.565	0.533	0.571
60	0.145	0.132	0.127	0.134	0.140

从表3可以看出,当GO用量为2份时,GO/NR/SSBR复合材料在0℃时的 $\tan\delta$ 较大,同时在60℃时的 $\tan\delta$ 最小,与未加GO的复合材料相比,其抗湿滑性能提高7.8%,滚动阻力下降12.4%,该复合材料具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。这主要归因于填料分散性的改善,即GO的引入改善了白炭黑在橡胶基体中的分散性,减轻了填料间

的相互摩擦。

2.5 压缩疲劳生热

1[#]—5[#]配方GO/NR/SSBR复合材料的压缩疲劳温升分别为33.1,34.2,35.2,36.4和33.7℃。可以看出,随着GO用量的增大,GO/NR/SSBR复合材料的压缩疲劳温升逐渐升高,但当GO用量为4份时,复合材料的压缩疲劳温升下降到33.7℃。尽管GO的引入改善了白炭黑在橡胶基体中的分散性,且60℃时的 $\tan\delta$ 也出现了不同程度的减小,但是由于GO具有较大的比表面积,其与橡胶分子链的界面摩擦还是引起了复合材料的动态疲劳生热。随着GO用量的增大,填料与橡胶分子链的界面面积增大,其界面摩擦增大,复合材料的动态生热也随之升高。而GO用量超过一定范围(如大于4份)时,GO的聚集体会增加,使得GO片层与橡胶分子链的界面面积减小,复合材料的压缩疲劳温升下降。

2.6 耐磨性能

1[#]—5[#]配方GO/NR/SSBR复合材料的DIN磨耗量分别为0.21,0.19,0.19,0.20和0.21。可以看出,随着GO用量的增大,GO/NR/SSBR复合材料的DIN磨耗量先减小后增大,且当GO用量为1~2份时,复合材料的耐磨性能提升了9.5%。这可能是由于添加少量的GO,有利于填料分散得更加均匀,同时增强了填料与橡胶分子链的界面相互作用,更有利于形成牢固的填料网络结构去固定橡胶分子链,从而改善了复合材料的耐磨性能。对于添加较大用量(4份)的GO,则不利于填料的分散,对填料与橡胶分子链的相互作用产生负面影响,从而导致复合材料的耐磨性能改善不佳。

3 结论

本研究将GO引入NR基体中,进而复合到SSBR中,制得绿色轮胎胎面胶用GO/NR/SSBR复合材料,其中添加适量GO对白炭黑的分散起到明显的促进作用。由于GO与橡胶分子链的强界面作用,使GO/NR/SSBR复合材料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均随着GO用量的增大而逐渐增大,当GO用量为4份时,GO/NR/SSBR复合材料的物理性能最佳,拉伸强度和撕裂强度分别提升了9.7%和25.7%;当GO用量为2份时,GO/NR/

SSBR复合材料的抗湿滑性能提升7.8%,耐磨性能提高9.5%,滚动阻力降低12.4%。

参考文献:

- [1] UHRLANDT S, BLUME A. Silica in green tyres—Processes, products, properties[J]. *Kautschuk Und Gummi Kunststoffe*, 2001, 54(10): 520–527.
- [2] 郑骏驰. 纳米二氧化硅的表面修饰及其对天然橡胶复合材料结构与性能的影响[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
- [3] 刘桂艳. 氧化石墨烯/环氧树脂复合材料特性研究[J]. *塑料科技*, 2020, 48(4): 10–13.
- LIU G Y. Study on properties of graphene oxide/epoxy composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(4): 10–13.
- [4] 任翰, 曲楠楠, 王云娜. 氧化石墨烯增强聚氨酯阻燃及力学性能的研究[J]. *塑料科技*, 2020, 48(5): 19–21.
- REN H, QU N N, WANG Y N. Study on flame retardant and mechanical properties of graphene oxide reinforced polyurethane[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(5): 19–21.
- [5] 杨春影, 岳鹏远, 李楠, 等. 磺化石墨烯在胎面胶中的应用研究[J]. *世界橡胶工业*, 2017, 44(11): 40–44.
- YANG C Y, YUE P Y, LI N, et al. Study on application of sulfonated graphene in tread compound[J]. *World Rubber Industry*, 2017, 44(11): 40–44.
- [6] 林广义, 赵辉绩, 孔令伟, 等. 石墨烯/短纤维填充BR/NR胎面胶性能研究[J]. *特种橡胶制品*, 2017, 38(4): 37–41.
- LIN G Y, ZHAO H J, KONG L W, et al. Study on the properties of graphene/short fiber filled BR/NR tread compound [J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2017, 38(4): 37–41.
- [7] 张雷, 马建中, 张跃宏, 等. 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料研究进展[J]. *精细化工*, 2020, 37(11): 2161–2171.
- ZHANG L, MA J Z, ZHANG Y H, et al. Research progress of polymer-based graphene oxide nanocomposites[J]. *Fine Chemical*, 2020, 37(11): 2161–2171.
- [8] ZHENG L, JERRAMS S, XU Z, et al. Enhanced gas barrier properties of graphene oxide/rubber composites with strong interfaces constructed by graphene oxide and sulfur[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123100.
- [9] 汪传生, 张鲁琦, 方德光, 等. 氧化石墨烯增强天然橡胶复合材料性能[J]. *弹性体*, 2018, 28(6): 56–60.
- WANG C S, ZHANG L Q, FANG D G, et al. Graphene oxide reinforced nature rubber composites [J]. *China Elastomer*, 2018, 28(6): 56–60.
- [10] LUO J, JANG H D, SUN T, et al. Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets[J]. *ACS Nano*, 2013, 5(11): 8943–8949.
- [11] MURPHY L J, KHMELNITSKAIA E, WANG M J, et al. Carbon-silica dual phase filler: Part IV. Surface chemistry[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71(5): 1015–1027.
- [12] HOU F Y, SONG Y H, ZHENG Q. Payne effect of thermo-oxidatively aged isoprene rubber vulcanizates[J]. *Polymer*, 2020, 195: 122432.
- [13] 王强, 王成伟, 李冬冬, 等. 石墨烯对轮胎胎面胶的性能影响及复合机理[J]. *车辆与动力技术*, 2019(2): 6–10.
- WANG Q, WANG C W, LI D D, et al. Performance influence and composite mechanism of graphene interaction tire tread rubber[J]. *Vehicle and Power Technology*, 2019(2): 6–10.
- [14] 孙崇志. 高性能轮胎胎面用橡胶复合材料组成、微观结构与性能间关系的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2019.

收稿日期: 2021-05-23

Effect of Graphene Oxide on Structure and Properties of Green Tire Tread Composites

ZHANG Rui, ZHENG Long, XU Zongchao, LIU Li, WEN Shipeng

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

Abstract: The effect of graphene oxide (GO) on the microstructure and dynamic and static properties of green tire tread compounds [GO/natural rubber (NR)/solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) composites] was studied. The results showed that the addition of an appropriate amount of GO was beneficial to the dispersion of silica in the rubber matrix. As the amount of GO increased, the tensile stress, tensile strength and tear strength of GO/NR/SSBR composites gradually increased. When the amount of GO was 4 phr, the physical properties of GO/NR/SSBR composites were the best, and when the amount of GO was 2 phr, the dynamic mechanical properties of GO/NR/SSBR composites were the best.

Key words: GO; NR; SSBR; green tire; tread compound; physical property; dynamic mechanical property; wear resistance