

· 综述 ·

石墨烯/橡胶纳米复合材料*

唐征海¹ 郭宝春^{1**} 张立群^{2**} 贾德民¹

(¹华南理工大学 材料科学与工程学院高分子系 广州 510640)

(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 石墨烯具有极高的力学性质和导电/导热性质,在橡胶复合材料中具有广阔的应用前景. 本文首先简要综述了石墨烯的制备和功能化,而后重点介绍了石墨烯/橡胶复合材料的制备方法、性能及相关的结构-性能关系研究的现状,并对石墨烯/橡胶复合材料研究的挑战和机遇进行了展望.

关键词 橡胶, 石墨烯, 纳米复合材料

橡胶在室温下具有独特的高弹性,其作为一种重要的战略性物资,广泛应用于国民经济、高新技术和国防军工等领域. 然而,未补强的橡胶强度低、模量低、耐磨差、抗疲劳差,没有实用性,因此对于绝大多数橡胶都需要填充补强. 目前,炭黑(CB)和白炭黑(SiO_2)作为橡胶主要的补强剂,广泛使用于各种橡胶制品中. 在橡胶补强的同时,由于橡胶材料固有的黏弹滞后损耗和橡胶内部的填料-填料、填料-大分子链以及大分子链之间的摩擦,动态环境下使用的橡胶制品会产生大量的热量,产生的热量不能及时地传导出将导致橡胶内部急剧升温,使其性能劣化,因此需要提高橡胶制品的导热性来提高其动态使用下的使用性能和使用寿命. 同时,随着橡胶制品的多样化,很多应用领域如防过电流/过热元件、开关、传感器、密封器件等需要橡胶制品具有抗静电、导电性或气体阻隔性等. 面对橡胶制品的功能性需求,发展低填料含量和高增强效率(降低生热),同时具有功能性的纳米填料(黏土、碳纳米管(CNTs)、石墨烯等)/橡胶复合材料的制备与研究显得尤为重要^[1-3]. 如Zhang等通过溶液共混法制备有机改性黏土/丁基橡胶(IIR)复合材料,加入8 vol%有机改性黏土时,复合材料的300%定伸强度和拉伸强度分别提高约1.2和2.3倍,氮气渗透性下降22%^[4]. 对比炭黑,CNTs填充的丁苯橡胶(SBR)具有更高的强度,更高的导热率和电导率^[5].

石墨烯是由单层碳原子通过 sp^2 杂化紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的一种新炭材料,它也是构建其它维度碳质材料(如零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨)的基本单元. 石墨烯具有超高的力学性能(模量约1100 GPa,断裂强度约130 GPa)、低密度(约 2.2 g/cm^3)、高导热性能且高度各向异性(面内 5000 W/(m K) ,面外 2 W/(m K))、高电子迁移率(高达 $2 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ (V S)}$)、高比表面积(极限值可达 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$)和高阻隔性能等^[6-8]. 石墨烯表现出来的独特物理和电子特性,使其在纳米器件、复合材料、传感器、锂电池、储氢材料等领域有着巨大的应用前景^[9-12]. 与其他填料如CB、 SiO_2 、CNTs、黏土等相比,石墨烯作为橡胶纳米填料,具有更高的比表面积、强度、弹性、热导率和电导率等. 目前,多种石墨烯/橡胶复合材料被广泛研究,包括天然橡胶(NR)^[13,14]、丁腈橡胶(NBR)^[15]、乙丙橡胶(EPDM)^[16]、SBR^[17]、IIR^[18]、热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)^[19]等. 石墨烯不仅能明显提高复合材料的物理机械性能,同时赋予其功能性^[8]. 本文将综述石墨烯/橡胶复合材料的制备与设计、结构和性能的研究进展.

1 石墨烯及其衍生物的制备与功能化

1.1 石墨烯制备

目前,石墨烯的制备方法主要包括机械剥离

* 石墨烯/高分子复合材料专辑;2014-03-18 收稿,2014-04-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 51222301)和北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室开放基金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: psbguo@scut.edu.cn; zhanglq@mail.buct.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14083

法^[6]、溶液液相剥离法^[20,21]、外延生长法^[22]、化学气相沉积法^[23]和还原氧化石墨烯法^[24]. 这些制备方法有着各自的优缺点,如机械剥离法简单,可获得高品质的石墨烯,但重复性差、产量和产率很低;溶液液相剥离法制备过程简单且未破坏石墨烯面内原子结构,但该方法效率低,而且单片层和多层石墨烯共存,很难将单片层石墨烯分离出来;外延生长法可制备得到大面积的单层石墨烯,但是该方法制备条件苛刻,需要高温和高真空,且石墨烯难从衬底上转移出来;化学气相沉积法制备的石墨烯具有较完整的晶体结构,石墨烯面积大,在透明电极和电子设备等领域表现出很明显的优势,但存在产量较低,成本偏高,石墨烯难转移等缺点.

对比上述方法,还原氧化石墨烯法是指先将石墨在强酸和强氧化剂作用下进行氧化,制备氧化石墨烯(GO),然后再还原除去含氧官能团制备石墨烯^[24]. 尽管还原氧化石墨烯法制备的石墨烯不能完全消除含氧官能团,制备的石墨烯存在缺陷和导电性差等缺点,但是其宏量和廉价制备为其在聚合物复合材料等宏量应用研究中提供了机会.

1.2 氧化石墨烯的还原

GO 因面内的共轭结构断裂而失去石墨烯一些独特的性质,如导电性,导热性等. 通过还原,GO 会发生脱氧并修复共轭结构,在一定程度上恢复石墨烯性质. 目前,一般的还原方法分为热

还原和化学还原,如图 1 所示^[25].

热还原是指 GO 在高温下脱除表面的含氧基团并释放大 量 气 体, 从 而 还 原 并 剥 离 GO. Ramanathan 将 GO 置于石英管内,在惰性气氛下快速(>2000 K/min)升温到 1050 ℃,制备了热膨胀石墨烯(TEG). 将 TEG 填充到聚甲基丙烯酸甲酯中,发现只加入 0.05 wt% 的 TEG,复合材料的玻璃化转变温度就提高了 30 ℃. 如此显著的提高是由于 TEG 具有大的比表面积(约为 600~800 m²/g),且 TEG 表面含有少量残留的含氧官能团和其具有“皱褶”结构,有利于增加 TEG 与聚合物基体界面作用^[26]. Ma 等研究发现将 GO 置于普通马弗炉中快速升温,且不需要在惰性气氛下也可以获得 TEG,这大大降低了通过热膨胀制备石墨烯的成本^[27]. Yu 等发现在真空下,GO 在很低的温度(135 ℃)下就能热膨胀制备 TEG,且获得的 TEG 比表面积比在高温(1050 ℃)下获得的比表面积更大^[28].

化学还原法是指利用具有还原性的物质对 GO 进行脱氧还原. 水合肼为常用的还原剂,但水合肼有很强的腐蚀性及还原过程中会放出有毒气体^[29]. 最近关于高效、环境友好的还原剂如维生素 C^[30]、葡萄糖^[31]、含硫化合物^[32]、多巴胺^[33]等纷纷被报道. Guo 课题组利用植物单宁一步修饰和还原 GO,获得了浓度高、稳定性好的石墨烯胶体^[34,35]. 这些稳定性极佳和易于宏量制备的功能石墨烯胶体为石墨烯复合材料的制备提供了重要

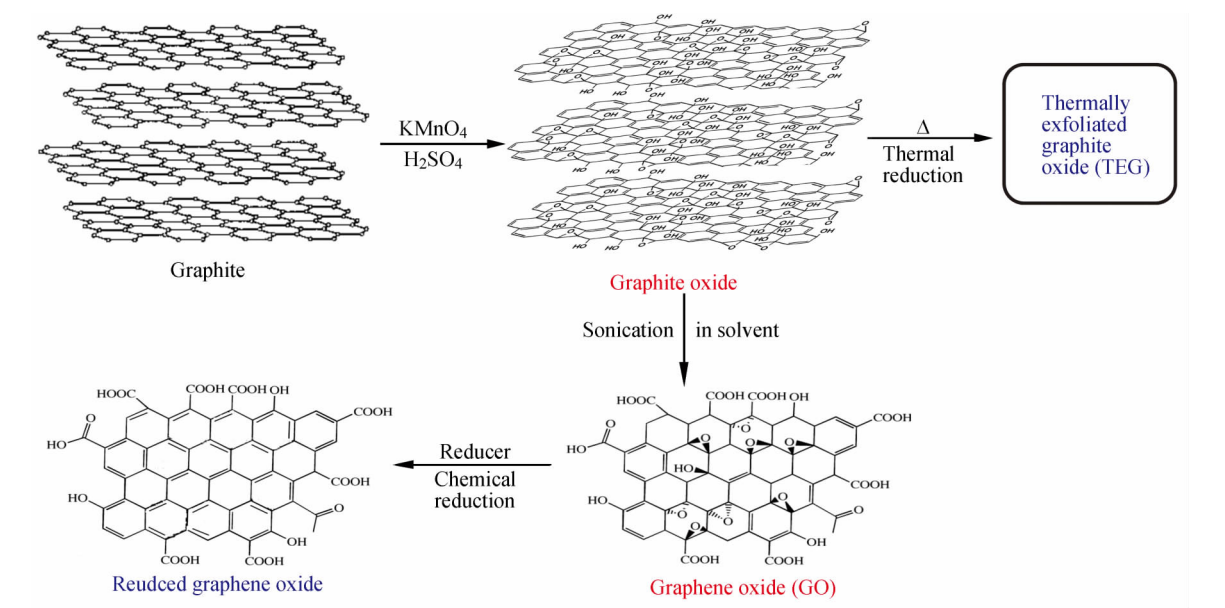


Fig. 1 Schematic showing production routes for graphene-based materials from GO (Reprinted from Ref. [25]; Copyright (2013), with permission from Elsevier)

前提,同时吸附在石墨烯表面的修饰剂分子中的官能团为石墨烯复合材料的结构设计提供了方便。

1.3 石墨烯的功能化

GO 在被还原过程中,随着含氧基团的离去,石墨烯片层间的范德华力将增强,导致不可逆的团聚,从而难以获得单原子层石墨烯。为获取剥离的还原氧化石墨烯,必须先对 GO 进行功能化修饰,然后再还原。此外,由于石墨烯的两憎特性(既疏水又疏油),很难与其他组分复合制备石墨烯复合材料,因此也要求对石墨烯进行改性。

共价键改性是利用 GO 片层上可反应官能团(如羧基、羟基和环氧基)与特定小分子或聚合物反应,增加石墨烯的分散性。以 GO 边缘羧基为活性中心的反应包括酰化和酯化反应^[36,37]。GO 面内的环氧基很容易与端氨基分子发生亲核开环反应^[38]。利用 GO 面内的羟基,可采用异氰酸酯修饰 GO^[39]。GO 面内的非共轭双键可以作为反应活性点参与自由基聚合反应^[40]。另外石墨烯面内的芳环可参与重氮盐反应^[41]。

共价键改性一般会破坏石墨烯面内结构,损坏其内在性质,反应过程复杂,且需要用到大量有机溶剂。非共价键改性是指利用石墨烯与改性剂之间相互作用如 π - π 、氢键、疏水作用来实现对石墨烯的修饰^[42,43],制备方法简单有效。Guo 和 Zhang 等发现廉价、工业可用的染料^[44]、荧光增白剂^[45]、表面活性剂如脱氧胆酸钠^[46]和腐殖酸^[47]等可以高效稳定石墨烯。石墨烯分散浓度可达 30 mg/mL,如此高的浓度为石墨烯复合材料的制备提供了前提。Liu 等以碳纳米管^[48]、黏土^[49]等纳米粒子为“纳米稳定剂”,也可有效地修饰和稳定石墨烯。

2 橡胶/石墨烯复合材料制备方法

由于石墨烯优异的性质以及低的成本,石墨烯作为橡胶纳米填料被广泛报道。为了获得优异性能的石墨烯/橡胶复合材料,首先要保证石墨烯在橡胶基体中均匀分散。石墨烯的分散与复合材料的制备方法、石墨烯表面化学、橡胶种类以及石墨烯-橡胶界面关系有着密切关系。石墨烯/橡胶复合材料的制备方法主要有溶液共混、直接加工和胶乳共混 3 种方法。

2.1 溶液共混法

溶液共混法是指将石墨烯和橡胶分散在溶剂

中,在搅拌或超声作用下进行共混,然后挥发溶剂或加入非溶剂进行共沉淀,再硫化制备复合材料的方法。通过溶液共混制备复合材料的关键是将石墨烯及其衍生物均匀分散在能溶解橡胶的溶剂中。由于 GO 表面含有很多含氧官能团,在超声作用下,GO 能够稳定分散在一些极性有机溶剂如 DMF 和 THF 中,这为制备 GO 复合材料提供了重要前提。对于化学还原或热还原的石墨烯而言,很难将其直接分散在溶剂中,因此需要进行改性处理。

Zhang 等先将 GO 分散在 DMF 中,再加入氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)进行溶液共混,通过挥发溶剂、硫化制备了 GO/HXNBR 复合材料。当只加入 0.44 vol% GO 时,复合材料的拉伸强度和 200% 定伸强度分别提高了 50% 和 100%。这是由于 GO 表面的含氧官能团如羟基、羧基与 HXNBR 分子链的羧基发生氢键作用,增强了 GO 与 HXNBR 界面作用,有利于应力传递^[50]。

Guo 等利用溴化十六烷基三甲铵改性 GO,将改性后的 GO 加入 IIR 的己烷溶液中进行溶液共混,再利用甲醇絮凝,制备了 GO/IIR 复合材料(如下图 2 所示)。研究结果显示,改性后的 GO 能均匀分散在 IIR 基体中,当加入 10 wt% 的改性 GO 时,复合材料的模量比纯 IIR 的提高了 16 倍,这是由于 GO 改性后增加了与 IIR 的相容性^[18]。考虑到 IIR 的生产(淤浆法和溶液法)是在有机溶剂中进行,因此,通过溶剂共混法制备 GO/IIR 复合材料具有很好的应用前景。

Liao 等采用茶多酚一步修饰并还原 GO,制备了茶多酚修饰的石墨烯(TPG)。接着利用 TPG 表面的邻苯二醌基团与聚醚胺(Jeffamine 2070)之间的 Mannich 反应,将聚醚胺接枝到 TPG 上,获得了在多种有机溶剂中具有优异分散性的 JTPG。再以丙酮为溶剂,通过溶液共混法,制备了 JTPG/NBR 复合材料。由于 JTPG 在 NBR 中均匀分散,复合材料的导电阈值只有 0.23 vol%^[51]。

采用溶剂共混制备的石墨烯/橡胶复合材料中,石墨烯能剥离并均匀分散在橡胶基体中,但该方法有着很多局限性,如石墨烯及其衍生物一般不能分散在与橡胶的共同溶剂如三氯甲烷、甲苯等中,因此需要进行改性处理;大量使用有机溶剂造成环境污染且成本大;橡胶硫化配合剂很难通过溶液共混加入;另外,Barroso-Bujans 等研究表明,当溶剂分子进入并吸附到石墨烯片层间,很难

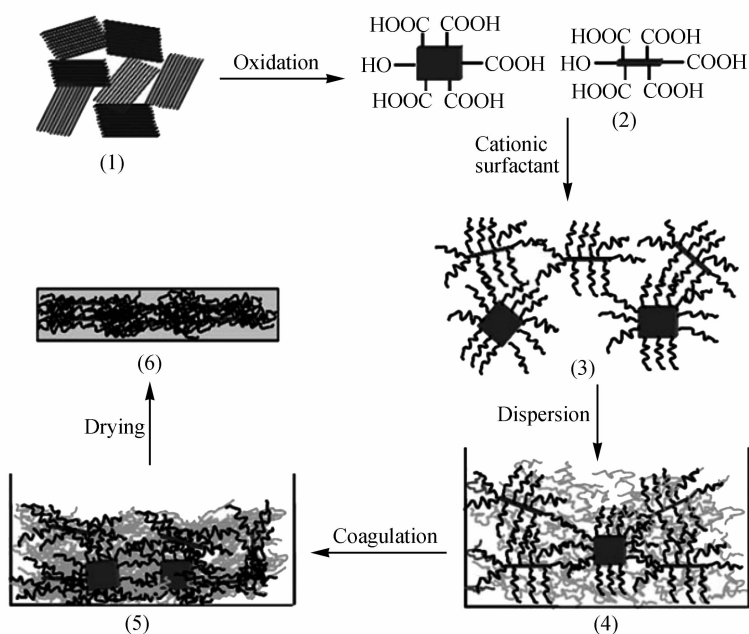


Fig. 2 Schematic representation for the fabrication of GO/IIR composites (Reproduced with permission from Ref. [18]; Copyright 2011, Society of Plastics Engineers)

将其完全脱除,这为通过溶剂共混制备复合材料带来了困难^[52].

2.2 直接共混法

直接共混法也称为机械混合法,是指将石墨烯、橡胶配合剂在开炼机或密炼机中与橡胶进行机械混炼,然后硫化制备石墨烯/橡胶复合材料的方法.该方法在机械剪切力作用下分散填料,工艺流程简单,成本低,是目前工业生产橡胶复合材料的主要方法.

Hernandez 等通过直接共混法制备了 TEG/NR 复合材料.研究表明,由于 TEG 表面具有丰富的缺陷和自由基,且比表面积大,有利于增加 TEG-NR 界面作用,促进橡胶交联反应,增加复合材料机械性能并赋予其导电性^[53].

Ma 等将 TEG 分散在丙酮中,结合超声,制备了厚度约为 3.6 nm 的少层(3~4 层)石墨烯纳米片层(GnPs).然后,直接通过双辊开炼,将 GnPs 加入到 SBR 中制备了 GnPs/SBR 复合材料. TEM 结果显示,尽管有单个 GnPs 分散在复合材料中,但仍然存在大量的团聚体.导电性测试显示,复合材料导电阈值为 16.5 vol%,如此大的阈值也说明了 GnPs 分散并不均匀.当加入 24 vol% GnPs 时,复合材料热导率提高了约 2 倍,同时复合材料拉伸强度、模量和撕裂强度分别提高了 230%、506% 和 445%^[54].最近,该课题小组通过

溶液共混法制备了 GnPs/SBR 复合材料,并对比直接共混和溶液共混对复合材料性能影响.研究表明,溶液共混制备的复合材料具有更高物理机械性能.如复合材料导电阈值从 16.5 vol% 降为 5.3 vol%;加入 24 vol% GnPs 时,复合材料热导率提高了 3 倍;加入 16.7 vol% GnPs 时,复合材料的拉伸强度、模量和撕裂强度分别增加了 413%、782% 和 709%,这是因为在溶液共混法制备的复合材料中 GnPs 分散更均匀^[55].

虽然直接共混法方便,但在混炼过程时,由于橡胶黏度大,加工困难,且石墨烯片层间范德华力强,橡胶和石墨烯的极性相差大,所以石墨烯很难剥离并均匀分散在橡胶中,另外石墨烯表观密度低导致加料困难. You 等用溶液共混法制备了 GO/氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)母料,再通过熔体共混和原位热还原制备了石墨烯/SEBS 复合材料.通过母料法制备的复合材料中石墨烯分散均匀且解决了石墨烯加料难的问题^[56]. Guo 和 Zhang 等最近制备了在室温和无溶剂情况下具有流体性质的石墨烯,这为通过直接共混制备石墨烯/橡胶复合材料提供了可能性^[57~59].

2.3 胶乳共混法

胶乳共混法通常是先将石墨烯及其衍生物分散在水相中,再与橡胶胶乳混合,经过絮凝、烘干、

混炼配合制备复合材料. 由于绝大多数橡胶都存在胶乳, 而且 GO 和改性石墨烯能稳定分散在水中, 因此胶乳共混法为制备石墨烯/橡胶复合材料的制备提供了一种有效和简单的途径. 另外, 胶乳共混法有利于石墨烯在橡胶中均匀分散, 并避免有毒溶剂的使用.

四川大学 Xia 等将 GO 水分散液与 NR 胶乳共混, 加入水合肼原位还原 GO, 制备了石墨烯/NR 复合材料. 在还原过程中, 由于 NR 胶乳粒子吸附在 GO 片层表面, 有效阻止石墨烯的团聚, 使得石墨烯均匀分散在橡胶复合材料中^[60].

Kim 等通过 GO 热剥离制备了多层石墨烯片 (MLGS), 接着分别对 MLGSs 进行羧基化改性和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性, 分别获得了未改性 MLGS, 羧基化 MLGS 和 CTAB-MLGS. 通过胶乳共混, 将 3 种不同表面特性的 MLGS 分散液与 SBR 胶乳复合, 再经过絮凝、升温杂化处理得到 MLGS/SBR 复合材料. 研究结果表明, CTAB-MLGS 在 SBR 基体中的分散性最好, 这是由于带正电的 CTAB-MLGS 能够更有效的吸附在带负电的 SBR 胶乳粒子上^[61].

Ruoff 等分别通过直接共混和胶乳共混法制备了 TEG/NR 复合材料, 对比了制备方法对 TEG 分散和复合材料性能的影响. 通过 TEM 定量计算发现, 在直接共混法制备的复合材料中, TEG 片层平均厚度和横向尺寸分别为 5.7 nm 和 194 nm; 而在胶乳共混制备的复合材料中, TEG 片层平均厚度和横向尺寸分别为 2.2 nm 和 77.6 nm. 虽然它们具有相近的纵横比, 但 TEG 在乳液共混制备的复合材料中具有更大的比表面积, 且分散更均匀, 所以通过胶乳共混法制备的复合材料具有更高的机械性能、电导率和热导率^[25].

Tian 等也比较了直接共混和胶乳共混对 TEG 在 NBR 中的分散影响. 结果显示, 在胶乳共混制备的复合材料中, TEG 以纳米尺寸分散; 而在直接共混法制备的复合材料中, TEG 以微米尺寸分散^[62]. 由于 TEG 分散均匀, 通过胶乳共混制备的复合材料具有更高的力学性能、更低的磨损率、更高的气体阻隔性和导电性^[63].

3 石墨烯/橡胶复合材料性能

3.1 机械性能

石墨烯被认为是目前最硬、强度最高的材料, 拥有超高的比表面积, 加入非常少量石墨烯就能

明显提橡胶复合材料性能. 图 3 对比了几种纳米填料对橡胶增强效率, 可以看到石墨烯具有更显著的增强效果.

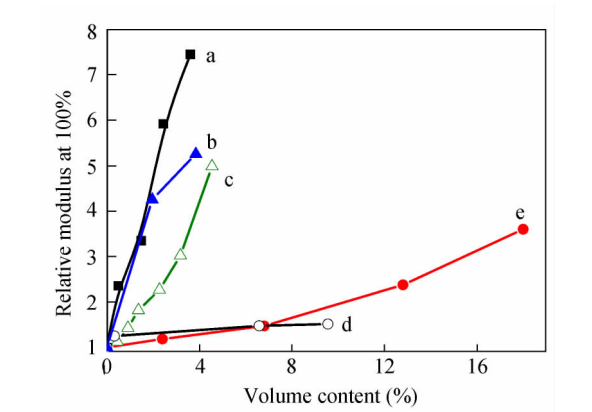


Fig. 3 Comparison on the reinforcing efficiency of various fillers towards rubber: (a) graphene^[64], (b) clay^[65], (c) CNTs^[2], (d) silica^[66] and (e) CB N330^[67]

在石墨烯/橡胶复合材料中, 石墨烯的分散和石墨烯-橡胶界面作用是决定复合材料性能的两个重要因素. 由于 GO 表面含有很多含氧官能团, 有利于其对极性橡胶的增强. 如 Kang 等加入 1.9 vol% GO 于羧基丁腈橡胶 (XNBR) 中, 使得复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别提升 357% 和 117%. 如此高的增强效率是由于 GO 与 XNBR 强的氢键界面作用, 有利于应力传递^[68].

对比 GO, 石墨烯对非极性橡胶的增强效率更显著. Li 等研究结果显示, GO 和石墨烯都可以促进 NR 的应变诱导结晶, 实现对 NR 的增强; 但石墨烯比 GO 具有更高的增强效应, 这是因为 NR 与石墨烯界面结合更好, 在拉伸过程中具有更低的变形熵, 更有利于 NR 的应变诱导结晶^[69]. Ozbas 等的研究也发现石墨烯能显著降低 NR 复合材料出现拉伸结晶时的应变. 加入 1 wt% 和 4 wt% 石墨烯时, NR 复合材料出现拉伸结晶的应变分别为 125% 和 75%, 这明显低于纯 NR 的 225%, 而加入 16 wt% CB 对 NR 复合材料的拉伸结晶没有影响. 作者认为这是因为石墨烯具有大的比表面积和与橡胶强的界面作用, 有利于橡胶分子链取向^[70].

Ma 等通过直接共混法制备 GnPs/EPDM 复合材料, 研究 GnPs 对 EPDM 增强的影响. 加入 26.7 vol% GnPs, 复合材料模量和拉伸强度分别提高 710% 和 404%. 作者根据复合材料模量的

增加量,通过 Guth 和 Halpin-Tsai 模型计算得到 GnPs 的径厚比为 8. 但理论计算得出的 GnPs 在复合材料中的径厚比明显小于 GnPs 实际的径厚比,作者认为这是因为 GnPs 在复合材料中形成团聚体,且在共混过程中高的剪切力降低了 GnPs 横向尺寸^[16]. Zhang 等发现石墨烯对硅橡胶(SR)的增强效率明显低于理论计算值. 作者认为这主要是因为石墨烯片层的“褶皱”结构降低了其有效比表面积,且在加工过程中石墨烯被打碎成更小的片层^[71].

通过表面改性,可以有效增加石墨烯及其衍生物与橡胶的界面作用,提高填料的分散. 如

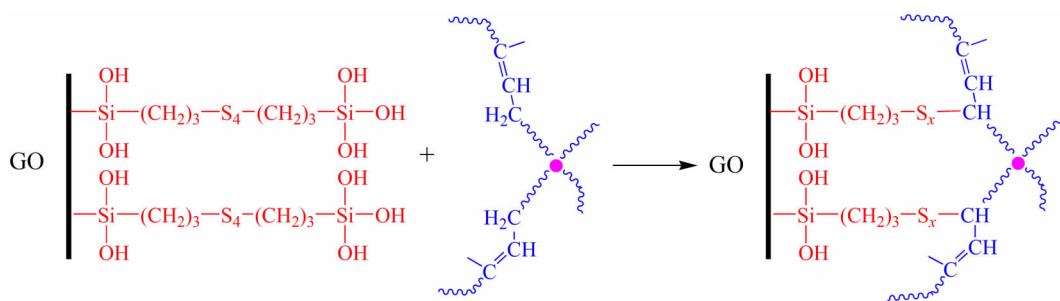


Fig. 4 Schematic representation of the reaction of the polysulfide groups of Si69 with the allyl positions of double bonds in the rubber composites (Reprinted from Ref. [72]; Copyright (2013), with permission from Elsevier)

Tang 等采用胶乳共混和原位界面裁剪,通过选用盐酸和氯化钙为絮凝剂,利用 GO 表面的含氧基团与丁苯吡橡胶(VPR)分子链吡啶环中 N 原子之间的相互作用,分别制备了具有离子键界面(HVPR)和氢键界面(CaVPR)结构的 GO/VPR 复合材料,接着比较了界面作用对复合材料力学性能和气体阻隔性的影响. 研究表明,相比于 CaVPR, HVPR 具有更优异的力学性能和气体阻隔性^[64]. 宽频介电谱研究结果显示, CaVPR 的本体链段运动与 GO 含量无关; HVPR 本体链段运动在 GO 含量大于 1.5 vol% 时变慢. 另外, CaVPR 的界面松弛明显快于 HVPR 的界面松弛,说明 HVPR 具有更强的界面作用^[74].

Guo 等在 XNBR/硫磺/氧化镁(MgO)共硫化体系中加入腐殖酸修饰的石墨烯(SHG),通过调节 SHG 含量,利用 SHG 与 MgO 之间的反应性,有效控制复合材料中离子簇的含量与形态,制备了高强度、低模量和高伸长率的石墨烯/XNBR 复合材料^[47].

虽然纳米填料对聚合物有着非常高的增强效率(加入少量份数即带来强度、模量等大幅度提

Huang 等利用橡胶工业生产中常用的硅烷偶联剂(Si69, 双-(γ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物)改性 GO(SGO), 制备 SGO/NR 复合材料. 对比 GO/NR 复合材料, SGO 在 NR 中以单片层均匀的分散, 且 SGO 在硫化过程中接枝到 NR 分子链上, 明显增强 SGO 与 NR 界面作用, 接枝反应示意图如图 4 所示. 当只加入 0.3 wt% 的 SGO, 复合材料拉伸强度和模量即分别提升 100% 和 66%^[72]. Malas 等利用异氰酸酯改性 TRG, 改性后也可以显著提高 TRG 分散和增加其与 SBR 的界面结合^[73].

升), 但当加入较多份数时(如大于 10 wt%), 纳米填料容易发生严重聚集, 反而导致复合材料性能下降^[75,76]. 为了充分发挥不同形状、形态和性质的纳米填料的各自优势, 将两种不同维度的纳米填料进行杂化(杂化填料)并加入到聚合物中, 对提高聚合物复合材料的机械性能和导电(热)性表现出显著的协同效应^[77,78]. 如 Tang 从填料间特定基团之间相互作用力出发, 制备了单宁酸修饰石墨烯(TAG)与埃洛石纳米管(HNTs)杂化填料, 并研究了其对 SBR 的协同增强效应. 由于 TAG 表面的邻苯二酚与 HNTs 表面的铝羟基之间强的配位键作用, HNTs 与 TAG 在 SBR 基体中互相搭接形成稳定的杂化填料网络. 通过复合材料应变扫描和 Mooney Rivlin 模拟表明, 更稳定和完善的 3D 杂化网络结构在 SBR 复合材料中形成, 能有效“包埋”橡胶分子, 增加流体力学体积效应. 因此, 杂化填料填充的复合材料的拉伸强度和模量高于单一填料组分填充的复合材料, 甚至大于 HNTs 和 TAG 单独贡献之和^[79]. Xie 等以 Cu^{2+} 为配合剂连接酸化 CNTs 和化学还原石墨烯, 促使 CNTs 和石墨烯在 SBS 中直接互连形成

网络结构,这对提高复合材料模量和电导率具有显著协同效应^[80]. 基于石墨烯的其他杂化填料体系如 CB-石墨烯^[81]、SiO₂-石墨烯^[82]、CNTs-石墨烯^[83,84]也纷纷被报道. 杂化填料体系对提高橡胶的物理机械性能具有显著的协同效应,为橡胶的高性能化开辟了一条全新途径.

3.2 导电性

石墨烯具有高的比表面积和电导率,研究报道,石墨烯填充的聚合物复合材料拥有高的电导率和更低的导电阈值,这为制备轻质量、高导电性的橡胶复合材料提供了机遇. 石墨烯/橡胶复合材料的电导率主要依赖于石墨烯比表面积、石墨烯含量、石墨烯分散和分布以及石墨烯-橡胶界面结合^[85].

Ozbas 等研究了 TEG 比表面积对 SR 导电性影响. 当 TEG 比表面积为 650 m²/g 时,复合材料导电阈值为 0.8 wt%;当 TEG 比表面积为 400 m²/g 时,复合材料导电阈值为 1.6 wt%^[17]. 比表面积越大说明 TEG 剥离程度越高,更容易分散在橡胶基体中并形成导通网络,因此复合材料导电阈值也就越低.

Xie 等利用 SBS 中苯乙烯链段与石墨烯之间的 π - π 作用剥离天然石墨,制备了在 NMP 中高浓度和稳定分散的石墨烯. 接着通过溶液共混制备了高导电石墨烯/SBS 复合材料,复合材料导电阈值低至约 0.25 vol%,加入 4.5 vol% 石墨烯时,复合材料电导率高达约 13 S/m^[86].

Heinrich 等对比了 TEG, GnPs 和 MWCNTs 填充的 SBR 复合材料的电导率. 研究发现, MWCNTs/SBR 复合材料具有最低的导电阈值和最高的电导率,其次是 GnPs/SBR 复合材料, TEG/SBR 复合材料的导电阈值最大且导电率最低,如图 5(a)所示. 作者认为这是由于 MWNTs 具有更大的比表面积,而 TEG 和 GnPs 分别由多层和少层石墨烯构成,它们的比表面积为 MWNTs > GnPs > TEG;另外,相比 2D 的 TEG 和 GnPs,1D 的 MWNTs 容易相互连接形成导电网络,而 2D 结构的 TEG 或 GnPs 很难彼此连接形成导通结构^[87]. 当将 2D 石墨烯与 1D MWNTs 杂化,更有利于在复合材料中形成导电通路. 如图 5(b)所示,固定 TEG 含量为 20 phr 时,只加入 0.5 phr MWNTs,复合材料的电阻明显降低.

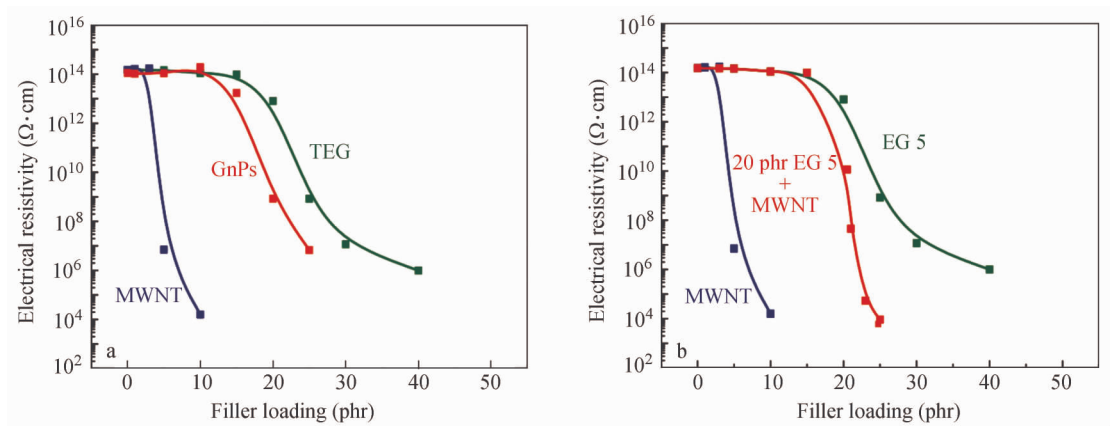


Fig. 5 Electrical conductivity of SBR composites filled with (a) GnPs, TEG, MWNT and (b) 20 phr TEG plus various amount of MWNT (Reprinted from Ref. [87]; Copyright (2012), with permission from Elsevier)

Tang 等以气相生长碳纳米纤维(VGCF)为纳米稳定粒子,通过还原氧化石墨烯法,制备了在 NMP 中稳定分散的碳纳米纤维-石墨烯(VGCF-G)杂化填料. 通过溶液共混法,将 VGCF-G 与生物基弹性体(BE)复合制备了 VGCF-G/BE 复合材料. 在复合材料中, VGCF 和石墨烯相互促进彼此分散,且 1D 的 VGCF 与 2D 的石墨烯相互搭接形成导电通路. 结果显示, VGCF-G 对提高复合材料电导率有着明显的协同效应,如 VGCF/BE 复

合材料导电阈值为 4.5 vol%, 而 VGCF-G/BE 复合材料的导电阈值降为 1.2 vol%;当填料份数固定为 4.8 vol% 时, VGCF-G/BE 复合材料的导电率要比 VGCF/BE 的高出 4 个数量级^[88]. Ponnamm 等制备了 CNTs-石墨烯/NR 复合材料,并根据复合材料在溶剂溶胀过程中电阻的变化制备了高性能溶剂传感器^[89].

通过控制石墨烯在复合材料中的分布,能有效降低复合材料的导电阈值并提高其导电率.

Xia 等和 Ruoff 等分别报道了将化学还原的石墨烯自组装到 NR 胶乳粒子表面,在不开炼配合的情况下直接静态热压硫化,制备了具有石墨烯“隔离”网络结构的 NR 复合材料(NRLGES).在 NRLGES 中,石墨烯包覆在橡胶粒子表面形成“隔离”网络结构,这种结构可以有效降低复合材料的导电阈值,提高复合材料导电率和热导率.而在经过开炼机共混后,虽然石墨烯在 NR 基体中分散更均匀,但石墨烯“隔离”网络结构被破坏,使得复合材料的导电率反而降低,这是由于在复合材料中未能形成有效的导电通路^[13,90]. Tian 等的研究也表明,在直接絮凝的石墨烯/NBR 复合物中(未硫化),石墨烯均匀分散并包覆在胶乳粒子表面,这有利于填料网络的形成;在剪切力作

用下,胶乳粒子被破坏,石墨烯进入橡胶粒子内,填料网络在一定程度上也被破坏;在接下来的硫化过程中,硫化压力和温度对石墨烯分散也有着显著的影响,低的硫化压力和高的硫化温度有利于石墨烯的分散^[91].

Guo 和 Zhang 等利用 GO 边缘的羧基与 BE 的端羟基之间的酯化反应,将 BE 接枝到石墨烯片层上,然后用 Vitamin C 还原,制备了石墨烯/BE 复合材料.复合材料的导电阈值只有 0.15 vol%. 如此低的导电阈值是由于 BE 分子链两端都含有端羟基,可以与不同石墨烯片层间发生酯化反应,从而使石墨烯片层间相互搭接形成 3D 互连网络结构,如图 6 所示^[37].

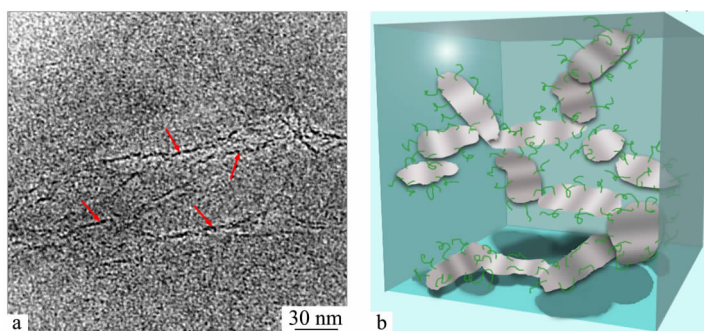


Fig. 6 (a) HRTEM image of the composites containing 0.16 vol% graphene; (b) 3D schematic of the interconnected graphene in the composites (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright (2012) American Chemical Society)

Cheng 等以 Ni 泡沫为模板,通过 CVD 法制备了三维石墨烯泡沫,再将二甲基硅橡胶浇筑到石墨烯泡沫中制备石墨烯/SR 复合材料.当石墨烯含量为 0.5 wt% 时,SR 复合材料电导率高达 1000 S/m. 作者认为复合材料拥有如此高的电导率是因为通过 CVD 法制备的石墨烯具有很高的导电性,且在石墨烯泡沫中,石墨烯相互连接形成有效的导电通路^[92].

3.3 导热性

导热橡胶在电力电子、热管理材料等领域具有广泛应用. 石墨烯具有超高的热导率($5000 \text{ W}/(\text{m K})$),明显高于碳纳米管($3000 \text{ W}/(\text{m K})$),因此石墨烯在制备导热橡胶复合材料中也有巨大的应用前景. 在橡胶复合材料中,热能主要通过声子进行传递,强的填料-填料、填料-橡胶耦合有利于热能的传导^[93]. 因此为了获得具有高热导率的石墨烯/橡胶复合材料,需要降低界面声子损耗,增强石墨烯-橡胶界面作用^[94].

表 1 列出了石墨烯及其衍生物/橡胶复合材料的热导率,很明显,石墨烯能有效提高橡胶复合材料的热导率. 从表 1 中可以看到,石墨烯表面性质对复合材料热导率有很大的影响. Shen 等研究了羧基和氨基功能化的石墨烯对 SR 导热性的影响. 结果显示,氨基化的石墨烯填充的 SR 复合材料具有更高的热导率,这是因为氨基化石墨烯与 SR 有更强界面作用,有效降低界面声子散射,提高石墨烯与 SR 界面热传递. 进一步,对比 CNTs/SR 复合材料,石墨烯/SR 复合材料的热导率更高. 作者认为这是由于石墨烯具有更大表面积,因此与 SR 具有更大的接触面积和更强的界面作用^[95]. 通过共价键改性的石墨烯能够有效降低石墨烯-橡胶界面声子散射,进一步提高复合材料热导率. 如加入 1.5 vol% 共价键改性的石墨烯,石墨烯/BE 复合材料的热导率提高了 184%^[37]. 另外,复合材料的制备方法对热导率也有很明显的影

备的复合材料热导率明显高于通过直接加工法制备的复合材料,这主要是因为石墨烯分散更均匀,

有利于形成导通网络^[25,96].
石墨烯在提高橡胶高的导热性同时将增加复

Table 1 Thermal conductivity of graphene and its derivative/rubber composites

Rubber	Filler	Content	Processing	Thermal conductivity (W/(m K)) (composite/pure matrix)
NR ^[60]	Chemically reduced graphene	2.0 wt%	Latex	0.20/0.17
EPDM ^[16]	GnPs	45 vol%	Direct mixing	0.93/0.18
SBR ^[54]	GnPs	24 vol%	Direct mixing	0.55/0.17
SR ^[95]	Amino-graphene	0.05 wt%	Direct mixing	0.22/0.11
	Carboxyl-CNTs	0.05 wt%	Direct mixing	0.17/0.11
NR ^[25]	TEG	5 phr	Direct mixing	0.16/0.15
	TEG	5 phr	Latex	0.18/0.15
	Chemically reduced graphene	5 phr	Latex	0.19/0.15
NR ^[97]	Graphene nanoplatelets (<0.8 nm)	2.0 wt%	Latex	21.3/0.13
	Graphene nanoplatelets (<6 nm)	2.0 wt%	Latex	2.11/0.13
	Graphite nanoparticle (350 nm)	2.0 wt%	Latex	0.85/0.13
BE ^[37]	Functionalized graphene	1.5 vol%	Solution	0.19/0.54
NBR ^[96]	TEG	9.09 wt%	Solution	0.30/0.19
		9.09 wt%	Direct mixing	0.23/0.19
SR ^[98]	TEG	8.25 wt%	Solution	0.32/0.17
		8.25 wt%	Direct mixing	0.24/0.17

合材料导电性,但在有些应用领域如电子封装需要橡胶制品具有绝缘性. Jeong 等利用仲丁醇铝在石墨烯表面水解、煅烧制备了氧化铝覆盖的石墨烯,然后将其填充到丙烯酸橡胶中,制备了高导热和电绝缘的橡胶复合材料. 同时,由于极性氧化铝覆盖在石墨烯表面,显著提高了石墨烯与丙烯酸橡胶的界面作用,有效增加石墨烯的分散性,因此氧化铝覆盖的石墨烯/丙烯酸橡胶复合材料

比只加入石墨烯的复合材料具有更高的导热性和力学性能^[99].

3.4 气体阻隔性

橡胶作为一种重要的密封材料,在工程技术领域有着广泛应用. 石墨烯为二维片层材料,具有很大的比表面积,且对气体分子具有优异的阻隔性,因此石墨烯在提高橡胶复合材料气体阻隔性方面也具有潜在的应用.

Table 2 Gas permeability of graphene and its derivative/rubber composites

Rubber	Filler	Content	Processing	Permeant	Relative reduction (%)
SBR ^[100]	Functionalized graphene	0.43 vol%	—	Nitrogen	7.3
		1.31 vol%	—	Nitrogen	49
NR ^[72]	Functionalized graphene	0.3 vol%	Solution	Air	48
VPR ^[64]	GO	3.6 vol%	Latex	Nitrogen	40
ACM ^[63]	TEG	10 phr	Direct mixing	Nitrogen	29
		10 phr	Latex	Nitrogen	57
XNBR ^[68]	GO	1.9 vol%	Latex	Nitrogen	55
NBR ^[96]	TEG	10 phr	Direct mixing	Nitrogen	43
		10 phr	Solution	Nitrogen	62
		5 phr	Solution	Nitrogen	38
XNBR ^[101]	TEG	5 phr	Latex	Nitrogen	52

表 2 列出了石墨烯对橡胶复合材料的气体阻隔性的影响. 结果显示石墨烯可以显著降低复合材料的气体渗透率,如加入 3.6 vol% GO 时,复合材料氮气阻隔性下降 40%,这是由于二维 GO 片层在橡胶复合材料中形成“曲折道路”效应,阻碍气体分子直接渗透,从而增加复合材料气体阻隔

性^[64]. 对比 TEG 和 GO,功能化石墨烯能更有效提高复合材料气体阻隔性,如加入 0.3 vol% 的改性石墨烯,NR 复合材料的气体渗透率就下降了 48%,这是由于功能石墨烯与橡胶基体具有更强的界面作用,降低橡胶自由体积,阻止气体分子在石墨烯界面区渗透^[72]. 从表 2 中可以看到,加工

方法对橡胶复合材料阻隔性也有很大的影响,一般而言,采用溶液共混法制备的复合材料具有更优异的气体阻隔性,其次为胶乳共混法,这是因为石墨烯在溶液共混法制备的复合材料中分散更均匀。另外,也有研究表明当石墨烯在复合材料中为垂直排列时更有利于气体阻隔性的提高,且石墨烯比表面积越大复合材料气体阻隔性越优异,这是因为石墨烯的取向排列和大的比表面积具有更大的“曲折道路”效应^[17]。

3.5 其他性能

石墨烯除了能有效提高橡胶复合材料强度,电导率和热导率外,还能改善复合材料其他性能,如改善其动态使用性、增加其耐磨性。

Liu 等利用 GO 取代部分 SiO_2 , 制备 GO/ SiO_2 /SBR 复合材料。结果显示,当加入 0.6 vol% GO 时,复合材料耐磨性明显增加,且滚动阻力降低 ~10%^[82]。最近, Malas 等在轮胎胎面胶配方 (CB/SBR/BR = 30/50/50) 中加入 3 phr TEG, 复合材料的滚动阻力更低,抗湿滑性明显提高,且耐磨性明显增加^[73]。这些研究表明石墨烯及其衍生物在橡胶复合材料中的应用为绿色轮胎的制备提供新的机遇。

石墨烯及其衍生物也能有效改善橡胶制品的其他动态使用性能。如 Chen 等研究表明,加入少量 GO 到 EPDM/石油树脂复合材料中可显著提高其阻尼性^[102]。Valentini 等在高填充 CB/EPDM 复合材料中加入 GnP s,复合材料的阻尼性和抗冲击性显著提高^[103]。Xia 等研究了石墨烯对 NR 抗疲劳性的影响,当疲劳应变为 40% ~ 50% 时,石墨烯能够显著提高复合材料的抗疲劳性,这是因为石墨烯促进 NR 应变结晶,从而阻止裂纹增长^[104]。

Li 等研究了 GO 对 NBR 复合材料的磨损性能和磨损机理。在干摩擦下,当 GO 含量为 0.5 wt% 时,复合材料摩擦系数和磨损率明显降低,这是因为 GO 在复合材料表面形成了连续且紧密的转移膜;随着 GO 含量增加,摩擦系数和磨损率反而增加,这是由于磨损机理从磨料磨损和磨料磨损逐渐变为疲劳磨损。在水润滑摩擦下,复合材料摩擦系数和磨损率随着 GO 含量增加逐渐降低,这是因为 GO 通过与水的氢键作用,在复合材料表面形成了厚的水膜^[105]。Tian 等研究发现,在 CB/NBR 复合材料中加入少量 TEG,复合材料的摩擦系数和磨损率显著降低,这是由于 TEG 在复

合材料表面形成了润滑膜^[62]。

在橡胶复合材料加工过程中,橡胶的硫化特性是一项非常重要的指标。Huang 等系统研究了石墨烯的加入对橡胶硫化动力学的影响。作者结合硫化仪和 DSC 测试研究发现,随着石墨烯含量增加,硫化焦烧时间 (T_{10}) 逐渐减小,说明石墨烯降低硫化诱导期;当石墨烯含量小于 1 phr 时,正硫化时间 (T_{90}) 明显减小,而当石墨烯含量大于 3 phr 时, T_{90} 开始增加;利用 (T_{90} - T_{10}) 的倒数表征硫化速率,当石墨烯含量小于 1 phr 时,硫化速率加快,进一步增加石墨烯含量将降低硫化速率。作者认为,加入少量石墨烯时,硫化速率加快是由于石墨烯上残留的含氧基团参与了硫化反应;当石墨烯含量增加 (>3 phr), 石墨烯片层阻碍了硫化剂在橡胶中扩散,从而降低硫化速率^[106]。Varghese 等认为石墨烯对 NBR 硫化的延迟效应是由石墨烯表面吸附硫化剂和阻碍硫化剂在橡胶中扩散共同作用引起^[81]。

Singh 等利用 TEG 填充 NBR,通过波导方法测定复合材料的介电常数和磁导率,研究复合材料的微波吸收能力。结果显示,加入 10 wt% TEG 时,复合材料在 7.5 ~ 12 GHz 宽频率范围内具有高的反射损耗 (>10 dB),在 9.6 GHz 时达到最大值 (57 dB)。石墨烯的应用为发展高微波吸收能和轻质量的复合材料提供了可能性,在降低航空体系中雷达横截面积有着巨大潜在应用^[15]。

4 总结与展望

石墨烯具有优异的物理和电子特性,如超高的强度、超高的电导率和导热率、大的比表面积。作为橡胶纳米填料,石墨烯具有非常高的增强效率和效果,同时还可以赋予橡胶材料其他特性如导电性、导热性,改善其动态性能和气体阻隔性等,对橡胶制品的高性能化和功能化具有特别的意义。

石墨烯/橡胶复合材料的制备方法一般有溶液共混、直接共混和胶乳共混,加工方法对复合材料性能有着很大的影响。一般,采用通过溶液共混和胶乳共混制备的复合材料中石墨烯分散均匀,因此复合材料具有更优异的物理机械性能。石墨烯-橡胶复合材料的界面作用是决定复合材料的性能的另一关键性因素。GO 表面的含氧基团能有效增强其与极性橡胶的界面作用;还原石墨烯比表面积大且存在“褶皱”结构,因此其与大

多数非极性橡胶如 NR,SBR 等有较强的界面结合. 通过石墨烯的表面修饰可以进一步提高界面作用和石墨烯分散,从而提高复合材料能.

基于以上综述,作者认为石墨烯/橡胶复合材料研究存在以下几方面的挑战和机遇. (1)需要明确石墨烯的结构特性,确定结构对性质的影响,为石墨烯的改性和其复合材料制备提供理论基础;(2)虽然石墨烯价格比碳纳米管低,但是仍然缺少简单有效的方法宏量生产石墨烯. 这是制备

石墨烯/橡胶复合材料的重要前提;(3) 由于分散和界面对橡胶复合材料性能的决定性影响,目前石墨烯/橡胶复合材料的基础研究关键在于复合材料结构设计的方法学、形态结构的细致和量化表征(例如 3D-TEM 的应用)以及结构性能关系的确立等几个重要方面;(4)虽然石墨烯在橡胶材料中具有巨大的潜在应用优势,但目前缺乏石墨烯/橡胶应用性研究,尤其是有关石墨烯在高性能轮胎工业的应用.

REFERENCES

1 Joly S,Garnaud G,Ollitrault R,Bokobza L,Mark J. Chem Mater,2002,14:4202 ~ 4208

2 Bokobza L. Polymer,2007,48:4907 ~ 4920

3 Sinha Ray S,Okamoto M. Prog Polym Sci,2003,28:1539 ~ 1641

4 Liang Y,Wang Y,Wu Y,Lu Y,Zhang H,Zhang L. Polym Test,2005,24:12 ~ 17

5 Li F,Lu Y,Liu L,Zhang L,Dai J,Ma J. Polymer,2013,54:2158 ~ 2165

6 Novoselov K S,Geim A K,Morozov S V,Jiang D,Zhang Y,Dubonos S V,Grigorieva I V,Firsov A A. Science,2004,306:666 ~ 669

7 Balandin A A,Ghosh S,Bao W,Calizo I,Teweldebzhan D,Miao F,Lau C N. Nano Lett,2008,8:902 ~ 907

8 Kuilla T,Bhadra S,Yao D,Kim N,Bose S,Lee J. Prog Polym Sci,2010,35:1035 ~ 1055

9 Stankovich S,Dikin D A,Dommett G H B,Kohlhaas K M,Zimney E J,Stach E A,Piner R D,Nguyen S T,Ruoff R S. Nature,2006,442:282 ~ 286

10 Bai H,Li C,Shi G Q. Adv Mater,2011,23:1089 ~ 1115

11 Huang X,Qi X,Boey F,Zhang H. Chem Soc Rev,2012,41:666 ~ 686

12 Verdejo R,Bernal M M,Romasanta L J,Lopez-Manchado M A. J Mater Chem,2011,21:3301 ~ 3310

13 Potts J R,Shankar O,Du L,Ruoff R S. Macromolecules,2012,45:6045 ~ 6055

14 Li C,Feng C,Peng Z,Gong W,Kong L. Polym Compos,2013,34:88 ~ 95

15 Singh V K,Shukla A,Patra M K,Saini L,Jani R K,Vadera S R,Kumar N. Carbon,2012,50:2202 ~ 2208

16 Araby S,Zaman I,Meng Q,Kawashima N,Michelmore A,Kuan H C,Majewski P,Ma J,Zhang L. Nanotechnology,2013,24:165601

17 Ozbas B,O' Neill C D,Register R A,Aksay I A,Prudhomme R K,Adamson D H. J Polym Sci Pol Phys,2012,50:910 ~ 916

18 Lian H,Li S,Liu K,Xu L,Wang K,Guo W. Polym Eng Sci,2011,51:2254 ~ 2260

19 Xiong Y,Xie Y,Zhang F,Ou E,Jiang Z,Ke L,Hu D,Xu W. Mater Sci Eng:B,2012,177:1163 ~ 1169

20 Zheng J,Di C,Liu Y,Liu H,Guo Y,Du C,Wu T,Yu G,Zhu D. Chem Commun,2010,46:5728 ~ 5730

21 Coleman J N,Lotya M,O' Neill A,Bergin S D,King P J,Khan U,Young K,Gaucher A,De S,Smith R J. Science,2011,331:568 ~ 571

22 Berger C,Song Z,Li X,Wu X,Brown N,Naud C,Mayou D,Li T,Hass J,Marchenkov A N. Science,2006,312:1191 ~ 1196

23 Shen J,Feng Y. J Phys Chem C,2008,112:13114 ~ 13120

24 Li D,Muller M B,Gilje S,Kaner R B,Wallace G G. Nat Nanotechnol,2008,3:101 ~ 105

25 Potts J R,Shankar O,Murali S,Du L,Ruoff R S. Compos Sci Technol,2013,74:166 ~ 172

26 Ramanathan T,Abdala A A,Stankovich S,Dikin D A,Herrera-Alonso M,Piner R D,Adamson D H,Schniepp H C,Chen X,Ruoff R S,Nguyen S T,Aksay I A,Prudhomme R K,Brinson L C. Nat Nanotechnol,2008,3:327 ~ 331

27 Zaman I,Kuan H C,Meng Q,Michelmore A,Kawashima N,Pitt T,Zhang L,Gouda S,Luong L,Ma J. Adv Funct Mater,2012,22:2735 ~ 2743

28 Zhang H B,Wang J W,Yan Q,Zheng W G,Chen C,Yu Z Z. J Mater Chem,2011,21:5392 ~ 5397

29 Stankovich S,Dikin D A,Piner R D,Kohlhaas K A,Kleinhammes A,Jia Y,Wu Y,Nguyen S T,Ruoff R S. Carbon,2007,45:1558 ~ 1565

30 Gao J,Liu F,Liu Y L,Ma N,Wang Z Q,Zhang X. Chem Mater,2010,22:2213 ~ 2218

31 Zhu C Z,Guo S J,Fang Y X,Dong S J. ACS Nano,2010,4:2429 ~ 2437

32 Chen W,Yan L,Bangal P. J Phys Chem C,2010,114:19885 ~ 19890

33 Xu L Q,Yang W J,Neoh K G,Kang E T,Fu G D. Macromolecules,2010,43:8336 ~ 8339

34 Lei Y,Tang Z,Liao R,Guo B. Green Chem,2011,13:1655 ~ 1658

35 Liao R,Tang Z,Lei Y,Guo B. J Phys Chem C,2011,115:20740 ~ 20746

36 Niyogi S,Bekyarova E,Itkis M E,McWilliams J L,Hamon M A,Haddon R C. J Am Chem Soc,2006,128:7720 ~ 7721

- 37 Tang Z, Kang H, Shen Z, Guo B, Zhang L, Jia D. *Macromolecules*, 2012, 45: 3444 ~ 3451
- 38 Yang H F, Shan C S, Li F H, Han D X, Zhang Q X, Niu L. *Chem Commun*, 2009: 3880 ~ 3882
- 39 Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Carbon*, 2006, 44: 3342 ~ 3347
- 40 Kan L Y, Xu Z, Gao C. *Macromolecules*, 2011, 44: 444 ~ 452
- 41 Lomeda J R, Doyle C D, Kosynkin D V, Hwang W F, Tour J M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16201 ~ 16206
- 42 Stankovich S, Piner R, Chen X, Wu N, Nguyen S, Ruoff R. *J Mater Chem*, 2006, 16: 155 ~ 158
- 43 Su Q, Pang S P, Alijani V, Li C, Feng X L, Mullen K. *Adv Mater*, 2009, 21: 3191 ~ 3195
- 44 Tang Z, Lei Y, Guo B, Zhang L, Jia D. *Polymer*, 2012, 53: 673 ~ 680
- 45 Tang Z, Zeng C, Lei Y, Guo B, Zhang L, Jia D. *J Mater Chem*, 2011, 21: 17111 ~ 17118
- 46 Wang L, Liao R, Tang Z, Lei Y, Guo B. *J Phys D Appl Phys*, 2011, 44: 445302
- 47 Liu X, Sun D, Wang L, Guo B. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 14592 ~ 14600
- 48 Zhang C, Huang S, Tjiu W W, Fan W, Liu T. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2427 ~ 2434
- 49 Zhang C, Tjiu W W, Fan W, Yang Z, Huang S, Liu T. *J Mater Chem*, 2011, 21: 18011 ~ 18017
- 50 Bai X, Wan C, Zhang Y, Zhai Y. *Carbon*, 2011, 49: 1608 ~ 1613
- 51 Liao R, Tang Z, Lin T, Guo B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 2174 ~ 2181
- 52 Barroso-Bujans F, Cerveny S, Verdejo R, del Val J, Alberdi J, Alegria A, Colmenero J. *Carbon*, 2010, 48: 1079 ~ 1087
- 53 Hernández M, Bernal M D M, Verdejo R, Ezquerro T A, López-Manchado M A. *Compos Sci Technol*, 2012, 73: 40 ~ 46
- 54 Araby S, Zhang L, Kuan HC, Dai J B, Majewski P, Ma J. *Polymer*, 2013, 54: 3663 ~ 3670
- 55 Araby S, Meng Q, Zhang L, Kang H, Majewski P, Tang Y, Ma J. *Polymer*, 2014, 55: 201 ~ 210
- 56 You F, Wang D, Cao J, Li X, Dang Z M, Hu G H. *Polym Int*, 2014, 63: 93 ~ 99
- 57 Tang Z, Zhang L, Zeng C, Lin T, Guo B. *Soft Matter*, 2012, 8: 9214 ~ 9220
- 58 Zeng C, Tang Z, Guo B, Zhang L. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 9838 ~ 9845
- 59 Liu X, Zeng C, Tang Z, Guo B. *Chem Lett*, 2014, 43: 222 ~ 224
- 60 Zhan Y, Wu J, Xia H, Yan N, Fei G, Yuan G. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296: 590 ~ 602
- 61 Kim J S, Hong S, Park D W, Shim S E. *Macromol Res*, 2010, 18: 558 ~ 565
- 62 Wang L L, Zhang L Q, Tian M. *Mater Design*, 2012, 39: 450 ~ 457
- 63 Quan Y, Lu M, Tian M, Yan S, Yu Z, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 680 ~ 686
- 64 Tang Z, Wu X, Guo B, Zhang L, Jia D. *J Mater Chem*, 2012, 22: 7492 ~ 7501
- 65 Kato M, Tsukigase A, Tanaka H, Usuki A, Inai I. *J Polym Sci Pol Chem*, 2006, 44: 1182 ~ 1188
- 66 Prasertsri S, Rattanasom N. *Polym Test*, 2012, 31: 593 ~ 605
- 67 Omnès B, Thuillier S, Pilvin P, Grohens Y, Gillet S. *Compos Part A: Appl S*, 2008, 39: 1141 ~ 1149
- 68 Kang H, Zuo K, Wang Z, Zhang L, Liu L, Guo B. *Compos Sci Technol*, 2014, 92: 1 ~ 8
- 69 Li F, Yan N, Zhan Y, Fei G, Xia H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129: 2342 ~ 2351
- 70 Ozbas B, Toki S, Hsiao B S, Chu B, Register R A, Aksay I A, Prudhomme R K, Adamson D H. *J Polym Sci Pol Phys*, 2012, 50: 718 ~ 723
- 71 Zhang Y, Zhu Y, Lin G, Ruoff R S, Hu N, Schaefer D W, Mark J E. *Polymer*, 2013, 54: 3605 ~ 3611
- 72 Wu J, Huang G, Li H, Wu S, Liu Y, Zheng J. *Polymer*, 2013, 54: 1930 ~ 1937
- 73 Malas A, Pal P, Das C K. *Mater Design*, 2014, 55: 664 ~ 673
- 74 Wu S, Tang Z, Guo B, Zhang L, Jia D. *RSC Adv*, 2013, 3: 14549 ~ 14559
- 75 Wang Y, Chen L, Yu J, Zhu J, Shi Z, Hu Z. *RSC Adv*, 2013, 3: 12255 ~ 12266
- 76 Zhou T N, Chen F, Tang C Y, Bai H W, Zhang Q, Deng H, Fu Q. *Compos Sci Technol*, 2011, 71: 1266 ~ 1270
- 77 Prasad K E, Das B, Maitra U, Ramamurty U, Rao C N R. *P Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 13186 ~ 13189
- 78 Yu A P, Ramesh P, Sun X B, Bekyarova E, Itkis M E, Haddon R C. *Adv Mater*, 2008, 20: 4740 ~ 4744
- 79 Tang Z, Wei Q, Lin T, Guo B, Jia D. *RSC Advances*, 2013, 3: 17057 ~ 17064
- 80 Liu Y T, Dang M, Xie X M, Wang Z F, Ye X Y. *J Mater Chem*, 2011, 21: 18723 ~ 18729
- 81 Varghese T V, Ajith Kumar H, Anitha S, Ratheesh S, Rajeev R, Lakshmana Rao V. *Carbon*, 2013, 61: 476 ~ 486
- 82 Mao Y, Wen S, Chen Y, Zhang F, Panine P, Chan T W, Zhang L, Liang Y, Liu L. *Sci Rep*, 2013, 3: 2508
- 83 Liu M, Zhang C, Tjiu W W, Yang Z, Wang W, Liu T. *Polymer*, 2013, 54: 3124 ~ 3130
- 84 Hu H, Zhao L, Liu J, Liu Y, Cheng J, Luo J, Liang Y, Tao Y, Wang X, Zhao J. *Polymer*, 2012, 53: 3378 ~ 3385
- 85 Du J, Cheng H M. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213: 1060 ~ 1077
- 86 Liu Y T, Xie X M, Ye X Y. *Carbon*, 2011, 49: 3529 ~ 3537
- 87 Das A, Kasaliwal G R, Jurk R, Boldt R, Fischer D, Stöckelhuber K W, Heinrich G. *Compos Sci Technol*, 2012, 72: 1961 ~ 1967
- 88 Tang Z, Kang H, Wei Q, Guo B, Zhang L, Jia D. *Carbon*, 2013, 64: 487 ~ 498

- 89 Ponnamm D, Sadasivuni K K, Strankowski M, Guo Q, Thomas S. *Soft Matter*, 2013, 9: 10343 ~ 10353
- 90 Zhan Y, Lavorgna M, Buonocore G, Xia H. *J Mater Chem*, 2012, 22: 10464 ~ 10468
- 91 Wang L, Ning N, Zhang L, Lu Y, Tian M, Chan T. *Compos Part A: Appl S*, 2013, 47: 135 ~ 142
- 92 Chen Z, Ren W, Gao L, Liu B, Pei S, Cheng H M. *Nat Mater*, 2011, 10: 424 ~ 428
- 93 Kim H, Abdala A A, Macosko C W. *Macromolecules*, 2010, 43: 6515 ~ 6530
- 94 Shenogin S, Bodapati A, Xue L, Ozisik R, Keblinski P. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2229 ~ 2231
- 95 Shen J, Li T, Long Y, Li N, Ye M. *Soft Mater*, 2013, 11: 326 ~ 333
- 96 Yang H, Tian M, Jia Q X, Shi J H, Zhang L Q, Lim S H, Yu Z Z, Mai Y W. *Acta Mater*, 2007, 55: 6372 ~ 6382
- 97 Zhamu A, Jang B Z. US patent, C08, 12/583, 375. 2011-08-20
- 98 Mu Q, Feng S. *Thermochim Acta*, 2007, 462: 70 ~ 75
- 99 Dao T D, Lee H, Jeong H M. *J Colloid Interf Sci*, 2014, 416: 38 ~ 43
- 100 Pan S, Aksay I A, Prudhomme R K. US patent, C08, 12/945, 043. 2011-11-12
- 101 Yang J, Zhang L Q, Shi J H, Quan Y N, Wang L L, Tian M. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116: 2706 ~ 2713
- 102 Chen B, Ma N, Bai X, Zhang H, Zhang Y. *RSC Adv*, 2012, 2: 4683 ~ 4689
- 103 Valentini L, Bolognini A, Alvino A, Bittolo Bon S, Martin-Gallego M, Lopez-Manchado M. *Composites Part B: Eng*, 2014, 60: 479 ~ 484
- 104 Yan N, Xia H, Zhan Y, Fei G. *Macromol Mater Eng*, 2013, 298: 38 ~ 44
- 105 Li Y, Wang Q, Wang T, Pan G. *J Mater Sci*, 2012, 47: 730 ~ 738
- 106 Wu J, Xing W, Huang G, Li H, Tang M, Wu S, Liu Y. *Polymer*, 2013, 54: 3314 ~ 3323

Graphene/Rubber Nanocomposites

Zheng-hai Tang¹, Bao-chun Guo^{1*}, Li-qun Zhang^{2*}, De-min Jia¹

(¹ Department of Polymer Materials and Engineering, College of Materials Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² State Key Laboratory of Organic/Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Graphene has drawn numerous attention due to its intriguing and unparalleled physical properties. Graphene and its derivations have promising applications in rubber composites because these atomically thin carbon sheets can significantly improve physical properties of host rubber at extremely small loading. The present work first reviews the synthesis and functionalization of graphene. Then the preparation methods of the graphene/rubber composites are disclosed, and the thorough investigations on the properties as well as the structures of graphene/rubber composites are discussed. Lastly, the future perspectives on preparing and characterizing graphene/rubber composites are proposed.

Keywords Rubber, Graphene, Nanocomposites

* Corresponding authors: Bao-chun Guo, E-mail: psbcguo@scut.edu.cn

Li-qun Zhang, E-mail: mail.buct.edu.cn