

雾化喷射压力对氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶复合材料性能的影响

边慧光, 常天浩, 牛广智, 汪传生*, 宋凤鹏, 刘洁

(青岛科技大学 机电工程学院, 青岛 266061)

摘要: 采用自主研发的雾化喷射干燥法制备氧化石墨烯(GO)-SiO₂/天然橡胶复合材料, 基于雾化法中物料液柱在高压作用下撞击高温金属壁面发生喷射爆破, 实现液滴的二次分散和水分的瞬间脱除, 保持填料 GO-SiO₂ 在天然胶乳中的高分散状态。探究了雾化喷射干燥法喷射压力大小对填料 GO-SiO₂ 分散的影响及对 GO-SiO₂/天然橡胶复合材料性能的影响。实验表明, 过高或过低的压力都不利于高性能 GO-SiO₂/天然橡胶母胶的制备, 当喷射压力为 0.8 MPa 时, 填料 GO-SiO₂ 在天然橡胶的分散效果最好, 制备的 GO-SiO₂/天然橡胶复合材料的综合性能最优, 其中拉伸强度为 31.2 MPa, 撕裂强度达到 89.01 kN·m⁻¹, 断裂伸长率为 670.90%, 在 60℃ 左右损耗因子更低。

关键词: 湿法混炼; 雾化喷射干燥法; 喷射压力; 氧化石墨烯(GO); 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)01-2692-07

Effect of atomizing spray pressure on performance of graphene oxide-SiO₂/natural rubber composite

BIAN Huiguang, CHANG Tianhao, NIU Guangzhi, WANG Chuansheng*, SONG Fengpeng, LIU Jie

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The graphene oxide(GO)-SiO₂/natural rubber composite was prepared by a self-developed spray sputtering drying method. Based on the principle of sputter blasting of the liquid column at high pressure against the metal wall with high temperature, achieved the secondary dispersion of droplets and the instantaneous removal of moisture and keeping the high dispersion state of GO-SiO₂ fillers in the natural latex. The effect of the spray pressure on the dispersion of GO-SiO₂ fillers and on GO-SiO₂/natural rubber composite by spray sputtering drying method was investigated. The experimental results show that higher or lower pressure is not conducive to the preparation of high-performance masterbatch. When the spray pressure is 0.8 MPa, the dispersion effect of GO-SiO₂ filler in the rubber is the best, and GO-SiO₂/natural rubber composite has the best comprehensive properties. The tensile strength is 31.2 MPa, the tear strength is 89.01 kN·m⁻¹, the elongation at break is 670.90%, and the loss factor is lower at about 60℃.

Keywords: wet mixing; spray sputtering drying method; spray pressure; graphene oxide(GO); composites

混炼是橡胶加工过程中第一步也是最关键的工序, 直接决定橡胶制品的性能和使用寿命。传统干法混炼虽然在一定程度上能混炼出性能优异的胶料, 且生产能力能得到保证, 但其依旧存在单位能

收稿日期: 2018-10-25; 录用日期: 2018-12-25; 网络出版日期: 2019-01-24 08:43

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190122.003>

基金项目: 山东省成果转化(2014CGZH0405); 山东省科技发展计划(2013TD16006); 山东省高等学校科技计划(J15LB73); 青岛市应用基础研究计划(16-5-1-100-jch); 山东省重点研发计划(2019GGX102018); 青创科技计划(2019KJB007); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016XJ003)

通讯作者: 汪传生, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料加工机械 E-mail: wcsmta@qust.edu.cn

引用格式: 边慧光, 常天浩, 牛广智, 等. 雾化喷射压力对氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(11): 2692-2698.

BIAN Huiguang, CHANG Tianhao, NIU Guangzhi, et al. Effect of atomizing spray pressure on performance of graphene oxide-SiO₂/natural rubber composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(11): 2692-2698 (in Chinese).

耗高、生产环境差、工艺条件难控制、填料助剂分散不均等问题^[1-3]。因此, 目前急需对混炼方法及理论进行创新, 湿法混炼技术即乳液共混法制备橡胶基复合材料由此而生^[4]。

美国卡博特公司、日本普利司通公司的研究表明, 采用湿法混炼技术的填料分布效果较好, 混炼质量高^[5-7]。Jaiphuephae 等^[8]采用喷雾干燥法对乳液共混后的 SiO₂/天然橡胶 (NR) 复合浆液进行干燥, 取得了良好的效果。

氧化石墨烯 (GO) 作为纳米填料具有超大比表面积及特殊的结构, 填充到橡胶中可赋予橡胶优越的物理力学性能、导电性能、导热性能^[9]。现在行业已开始将这些新兴纳米填料与炭黑或 SiO₂ 并用来提升橡胶制品的性能, 这对橡胶制品的高性能化和功能化具有重要意义^[10]。由于 GO 片层极易团聚、不易分散, 极大影响了 GO 在橡胶基体中性能的发挥。本研究采用自主研发的雾化喷射干燥法制备 GO-SiO₂/NR 复合材料^[14], 基于雾化法中物料液柱在高压作用下撞击高温金属壁面发生喷射爆破, 实现液滴的二次分散和水分的瞬间脱除, 保持填料在天然胶乳 (NRL) 中的高分散状态, 对 GO 和 SiO₂ 的结构、补强机制、湿法混炼工艺等方面的深入研究, 喷射压力不同对复合材料母胶和硫化胶的性能差异十分明显。

喷射压力直接影响 GO 和 SiO₂ 的聚集体能否被打破, 而只有在合理的喷射压力下, 混合液遇到高温金属时才能发生雾化, 形成微小液滴, 使 SiO₂ 和 GO 达到二次破碎分散。物料液柱由于压缩空气的扰动, 瞬间发生分裂破碎, 不同的配合剂在特定的压力作用下会形成一定的速度差。只有在合适的速度差下, 才能使混合液滴达到预期雾化效果, 从而破坏 NRL 粒子表层保护膜并打破 GO-SiO₂ 聚集体, 使橡胶烃分子与填料直接接触。经高压喷射后, 微观上具有特定尺寸和速度的破碎液滴碰撞到高温物体表面, 液滴水分迅速蒸发。由于喷射压力的不同会形成不同尺寸的液滴聚集体, 其尺寸大小直接影响雾化液滴中水分的蒸发速度; 不同尺寸的液滴碰撞到高温物体表面引起的剧烈程度不一和形态不同的飞溅爆破, 将会极大地影响 GO 和 SiO₂ 在 NRL 中的微观分散状态, 因此只有在最佳压力下喷出的液滴雾化后才能使各配合剂在橡胶基体中保持高分散状态。因此, 喷射压力是基于雾化喷射干燥法制备 GO-SiO₂/NR 复合材料的最重要影响

条件之一。

本研究探究了雾化喷射干燥法喷射压力大小对 GO-SiO₂ 填料分散的影响及对 GO-SiO₂/NR 复合材料性能的影响, 确定了雾化喷射干燥法最佳的喷射压力参数, 并对 GO-SiO₂/NR 复合材料的性能和内在微观机制做了详细表征和分析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

天然胶乳 (NRL, 总固含量为 60%, pH 值约为 10.0), 泰国产; SiO₂, 1165MP, 平均粒径为 5 nm, 比表面积 (BET) 为 160 m²/g, 青岛克罗地亚有限公司; 氧化石墨烯 (GO) 分散液 (固含量为 5 mg/mL), 青岛华高墨烯股份有限公司; 液态硅烷偶联剂 Si69、硫黄、ZnO、硬脂酸、促进剂 CZ、防老剂 4020 等均为市售工业级产品。

1.2 实验配方

制备 GO-SiO₂/天然橡胶 (NR) 复合材料具体配方如表 1 所示。

表 1 氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶 (GO-SiO₂/NR) 复合材料实验配方

Table 1 Experimental formula of graphene oxide-SiO ₂ /natural rubber (GO-SiO ₂ /NR) composite	
Component	Mass ratio to NR (dry) / %
NR (dry)	100
Stearic acid	2
Zink oxide	2
GO	3
Silica	30
Si69	3
4020NA	2
DPG	1.3
Accelerator CZ	1.2
Sulfur	1.0

Notes: 4020NA—N-(1, 3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene-diamine; DPG—Diphenyl guanidine.

1.3 复合材料制备

将 GO 分散液用超声波处理 20 min; 在烧杯中加入一定质量的去离子水, 用玻璃棒边搅拌边加入 SiO₂, 配成浓度为 25wt% 的 SiO₂ 混合液, 将 SiO₂ 混合液倒入球磨罐中, 球磨 4 h, 制成 SiO₂ 浆料; 取质量分数为 60wt% 的 NRL 与上述 GO 水分散液和 SiO₂ 浆料混合, 然后用高速搅拌机以 400 r/min 的转速对其进行机械搅拌 10 min。将制备的 GO-SiO₂/NRL 混合液倒入容器罐内, 设定不同的喷射

压力,通过自制的气相辅助喷射雾化枪对混合液依次进行喷射雾化,将混合液喷射到自主设计的高温开炼机辊筒上,控制辊筒温度,使混合液雾化的小液滴在接触到高温开炼机辊筒后所含水分迅速蒸发,刮下辊筒上胶料,获得干燥的母胶,用母胶与其他配合剂在哈普流变仪中进行混炼,在开炼机上加入硫磺和促进剂 CZ。混炼胶料停放 24 h 后,放入平板硫化机进行硫化,压力为 20 MPa,温度为 150℃。停放 24 h 后,进行性能测试。

1.4 性能测试

拉伸强度、100%定伸应力和断裂伸长率依据 GB/T 16584—1996^[15] 和 GB/T 528—1998^[16] 在台湾优肯科技股份有限公司生产的 UT-2060 型拉力试验机上进行测试。邵氏硬度(Shore A)按标准 GB/T 531—1999^[17] 在邵氏 A 型硬度计上测定。磨耗按照标准 GB/T 9867—1988^[18] 在高铁 GT-2012-D 型 DIN 磨耗试验机(旋转辊筒式磨耗机)上测定。

橡胶加工性能测试(RPA)通过 RPA2000 对试样进行应变扫描,初始扫描温度设置为 60℃,硫化温度设置为 150℃,频率为 0.1 Hz,应变范围在 0~40%。

采用 GABO 公司生产的 EPLEXOR-150N 型

DMA 在液氮保护下使用双悬臂试验模式测试样品动态力学性能,测试条件为:温度区间为-65~65℃,升温速率为 2℃/min,频率为 10 Hz,最大动态载荷为 40 N。

将硫化胶样品在液氮中脆断后,粘附在导电胶上,再固定在样品台上,进行喷金处理后通过日本电子公司的 JSM-7500F 型 SEM 观察。采用 SEM 对拉伸性能测试中的哑铃型拉断试样断面进行观察。

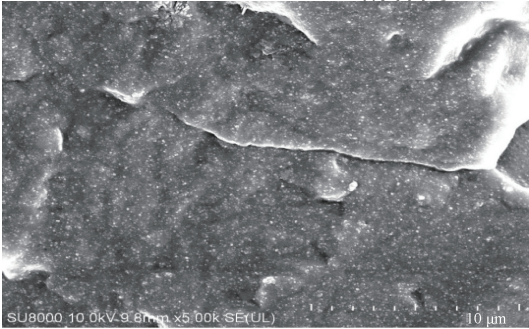
2 结果与分析

2.1 喷射压力对 GO-SiO₂/NR 微观形貌的影响

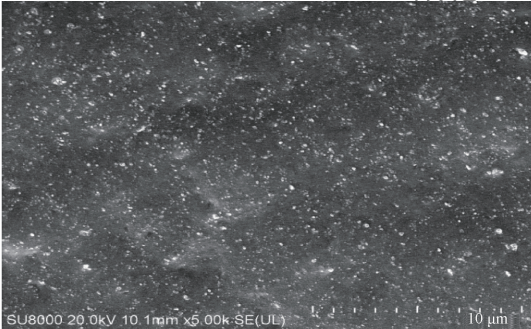
图 1 为不同喷射压力下制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的 SEM 图像。由图 1(b)可以看出,与其他三组相比, SiO₂ 在 NR 中分散较为均匀,平均粒径最小,没有较为明显的团聚。图 1(c)中尚有较大聚集体,存在少量团聚现象,仅次于图 1(b)。说明当压力为 0.8 MPa 时,能提高 SiO₂ 和 GO 在橡胶基体中的分散效果,分散最为均匀,分散度最高。图 1(d)中白色颗粒较大,即 SiO₂ 粒径较大,有明显的团聚, SiO₂ 在橡胶中分散很不均匀,分散度较低。

2.2 GO-SiO₂/NR 复合材料的硫化特性

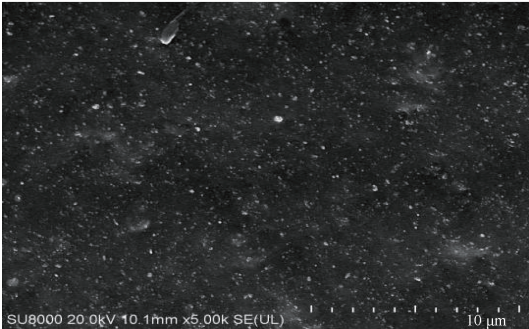
表 2 为不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复



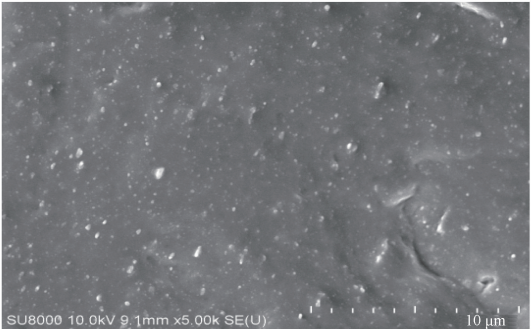
(a) 0.6 MPa



(b) 0.8 MPa



(c) 1.0 MPa



(d) 1.2 MPa

图 1 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of GO-SiO₂/NR composites prepared by different spray pressures

合材料硫化特性参数。可以看出, 随着喷射压力的增加, GO-SiO₂/NR 复合材料的正硫化时间 t_{90} 先减小后增加, 即硫化速率先加快后变慢。GO-SiO₂/NR 复合材料硫化需要促进剂, SiO₂ 颗粒表面具有吸附性, 可以吸附硫化体系中的促进剂。同时 GO 呈弱酸性, 起到延缓胶料硫化速率的作用。当 SiO₂ 和 GO 的分散度提高, 胶料对硫化所需的促进剂的吸附作用会提高, 从而加快促进剂的分解, 使硫化时间变短。喷射压力较低时, 不足以打破 GO 片层的团聚体及 SiO₂ 的聚集体, 当喷射压力达到 0.8 MPa 时, 喷射压力使混合液破碎雾化成微小液滴, SiO₂ 和 GO 达到二次破碎分散, GO 和 SiO₂ 在 NRL 中均匀分散, 从而使胶料的硫化时间缩短。

随着喷射压力的增加, 硫化性能结果中最大扭矩 M_H 与最小扭矩 M_L 的差值 $M_H - M_L$ 先增大后减小, 即胶料的交联密度先增大后降低, 当喷射压力达到 0.8 MPa 时, 胶料的交联密度达到最大值。

这是由于当喷射压力为 0.8 MPa 时, 雾化喷射干燥工艺提高了 GO 和 SiO₂ 粒子的分散度, 并在雾化液滴接触高温金属板表面时, 保持了在雾化状态下的分散程度, 减弱了填料-填料的相互作用, 增强了填料-橡胶的相互作用, 从而提高了 GO-SiO₂/NR 复合材料的交联密度。

表 2 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料硫化特性参数

Table 2 Curing characteristic parameters of GO-SiO₂/NR composite by different spray pressures

Spray pressure/MPa	0.6	0.8	1.0	1.2	SD
t_{10}/min	2.58	2.42	2.78	3.01	0.255
t_{90}/min	7.09	6.53	10.02	10.33	1.960
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.87	0.91	0.96	1.21	0.153
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	11.63	11.77	12.03	11.42	0.256
$M_H - M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	10.76	10.86	11.07	10.21	0.367

Notes: t_{10} —Scorch time; t_{90} —Optimum curing time; M_L —Min torque; M_H —Max torque; SD—Standard deviation.

2.3 喷射压力对 GO-SiO₂/NR Payne 效应的影响

图 2 为不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的储能模量-应变曲线。可知, 当喷射压力分别为 0.6 MPa、0.8 MPa、1.0 MPa、1.2 MPa 制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料在初始应变下储能模量与大应变下储能模量之间的差值 $\Delta G'$ 分别为 83.09 kPa、51.23 kPa、69.96 kPa、90.63 kPa。随着喷射压力的增加, $\Delta G'$ 先下降后增大, GO-SiO₂/NR 复合材料相对应的 Payne 效应先减小后增加。

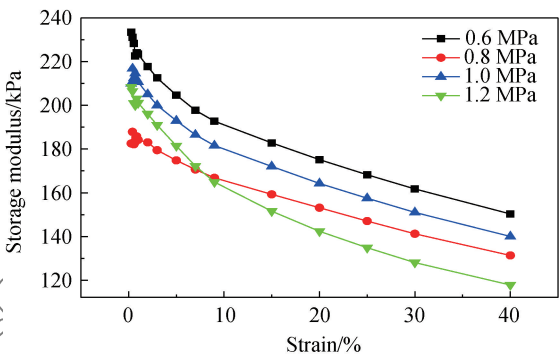


图 2 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的储能模量-应变的曲线

Fig. 2 Storage modulus-strain of GO-SiO₂/NR composites by different spray pressures

当喷射压力为 0.6 MPa 时, 由于喷射压力较小, 在发生雾化作用时, GO-SiO₂/NR 混合溶液的雾化效果较差, GO-SiO₂ 团聚体不能被充分打散, NRL 与这两种填料的接触效果也不理想, 导致填料网络结构化程度高, Payne 效应^[19-20]较大。当喷射压力为 0.8 MPa 时, 物料液柱由于压缩空气的扰动而发生分裂、破碎, 使 GO-SiO₂/NR 混合液达到较好雾化效果, GO 和 SiO₂ 团聚体被充分打散, 同时 NRL 粒子表面的保护膜也会在此过程中被破坏, 填料与橡胶烃分子接触结合, 填充到橡胶中。GO-SiO₂/NR 混合乳液液滴通过高压雾化破碎后以一定的速度碰撞到高温物体表面, 在不同速度下经过初步分散的混合液乳滴碰撞到高温表面后会以不同的形态飞溅爆破, 实现二次分散结合, 在爆破过程中, 水分在高温下被迅速蒸干, 防止了填料的聚集, 能够保持高分散状态。当喷射压力进一步增加后, 发生雾化作用时, 由于压力增大, NRL 失去稳定性, 发生一定程度的絮凝, 填料分散效果受到影响, GO-SiO₂/NR 复合材料的 Payne 效应增强。

2.4 喷射压力对 GO-SiO₂/NR 交联密度的影响

橡胶交联结构是高分子链与链之间连接方式的微观结构, 交联密度是表征交联结构重要的参数, 交联后橡胶的各项物理性能都有较大改变^[21]。

图 3 为不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的交联密度。可以看出, 雾化喷射干燥法中的喷射压力对 GO-SiO₂/NR 复合材料的交联密度有很大影响。随着喷射压力的增大, GO-SiO₂/NR 复合材料硫化胶的交联密度逐渐增大, 当喷射压力达到 0.8 MPa 时, 硫化胶的交联密度达到最大, 当喷射压力进一步增大到 1.2 MPa 时, 交联密度下

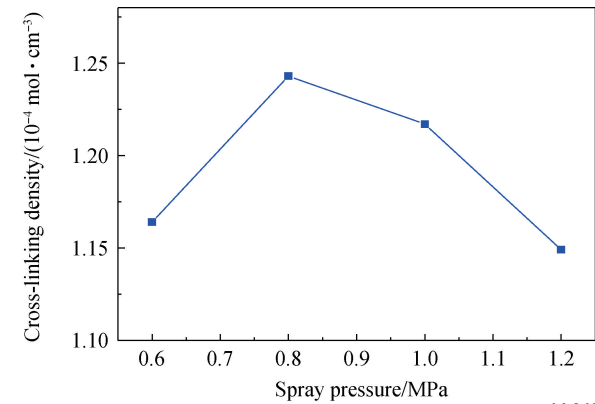


图3 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的交联密度
Fig. 3 Cross-linking density of GO-SiO₂/NR composites with different spray pressures

表 3 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的物理性能

Table 3 Physical properties of GO-SiO₂/NR composite by different spray pressures

Spray pressure/MPa	0.6	0.8	1.0	1.2
Hardness (Shore A)	55	58	57	55
Tensile stress at 100% elongation/MPa	1.48	1.77	1.68	1.42
Tensile stress at 300% elongation/MPa	4.70	6.43	5.54	4.5
M300% / M100%	3.18	3.63	3.3	3.17
Tensile strength/MPa	27.98	31.20	29.87	27.02
Elongation at break/%	719.72	670.9	702.36	720.52
Tear strength/(kN·m ⁻¹)	75.82	89.01	90.62	78
Abrasion/mm ³	266	179	191	320

Notes: M300%—Modulus at 300%; M100%—Modulus at 100%.

另外, GO-SiO₂/NR 复合材料硫化胶的邵氏硬度、100%定伸应力、拉伸强度及撕裂强度均表现为随着喷射压力增加而先增大后减小的趋势。当喷射压力为 0.8 MPa 时, GO-SiO₂/NR 复合材料硫化胶的综合物理力学性能达到最优值, 拉伸强度为 31.2 MPa, 撕裂强度为 89.01 kN·m⁻¹, 断裂伸长率为 670.9%, 磨损为 179 mm³。说明 GO 和 SiO₂ 在橡胶基体中分散较好, 橡胶与填料相互作用较强, 能有效地分散和传递应力, 使橡胶能够承受更高的外力作用。

2.6 喷射压力对 GO-SiO₂/NR 的动态力学性能的影响

图 4 是不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的损耗因子 (tanδ)^[23] 随温度的变化曲线。可以看出, 在玻璃化转变区, 当喷射压力为 0.8 MPa 时, GO-SiO₂/NR 复合材料的损耗因子 tanδ 明显高于其他喷射压力下 tanδ 值, 说明当压力为 0.8 MPa 时, GO 和 SiO₂ 的填料网络结构较弱, 填料聚集较少, 填料的分散度较高。

降严重。根据交联网络理论^[22], 随着交联密度的增大, 橡胶分子链之间联结成更致密的三维网型结构, 限制了分子链的运动, 因此在一定应力下, 产生的形变较小, 储能模量得以提高。可知, 在喷射压力为 0.8 MPa 时, GO-SiO₂/NR 复合材料的交联密度最大, 性能最佳。

2.5 喷射压力对 GO-SiO₂/NR 力学性能的影响

表 3 为不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料物理性能参数。可知, 由于采用相同的配方, 四种不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的硬度变化不大, 当喷射压力为 0.8 MPa 时, 复合材料硫化胶的硬度最高, 喷射压力达到 1.2 MPa 时, 复合材料硫化胶的硬度最低。

表 4 为不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料在 0℃ 和 60℃ 的 tanδ。由图 4 和表 4 可知, 随着喷射压力的增大, GO-SiO₂/NR 复合材料硫化胶在 60℃ 的 tanδ 值有不同程度的降低, 当喷射压力为 0.8 MPa 时, GO-SiO₂/NR 复合材料在 60℃ 的 tanδ 值最低, 硫化胶料的滚动阻力最低。

表 4 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料在 0℃ 和 60℃ 的损耗因子 tanδ

Table 4 Loss factor tanδ of GO-SiO₂/NR composites by different spray pressures at 0℃ and 60℃

Spray pressure/MPa	0℃	60℃
0.6	0.1149	0.0708
0.8	0.1141	0.0569
1.0	0.1188	0.0694
1.2	0.1322	0.0882

3 结 论

(1) 采用自主研发的雾化喷射干燥法制备氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶 (GO-SiO₂/NR) 复合材料。当喷射压力为 0.8 MPa 时, GO 和 SiO₂ 在 NR 基

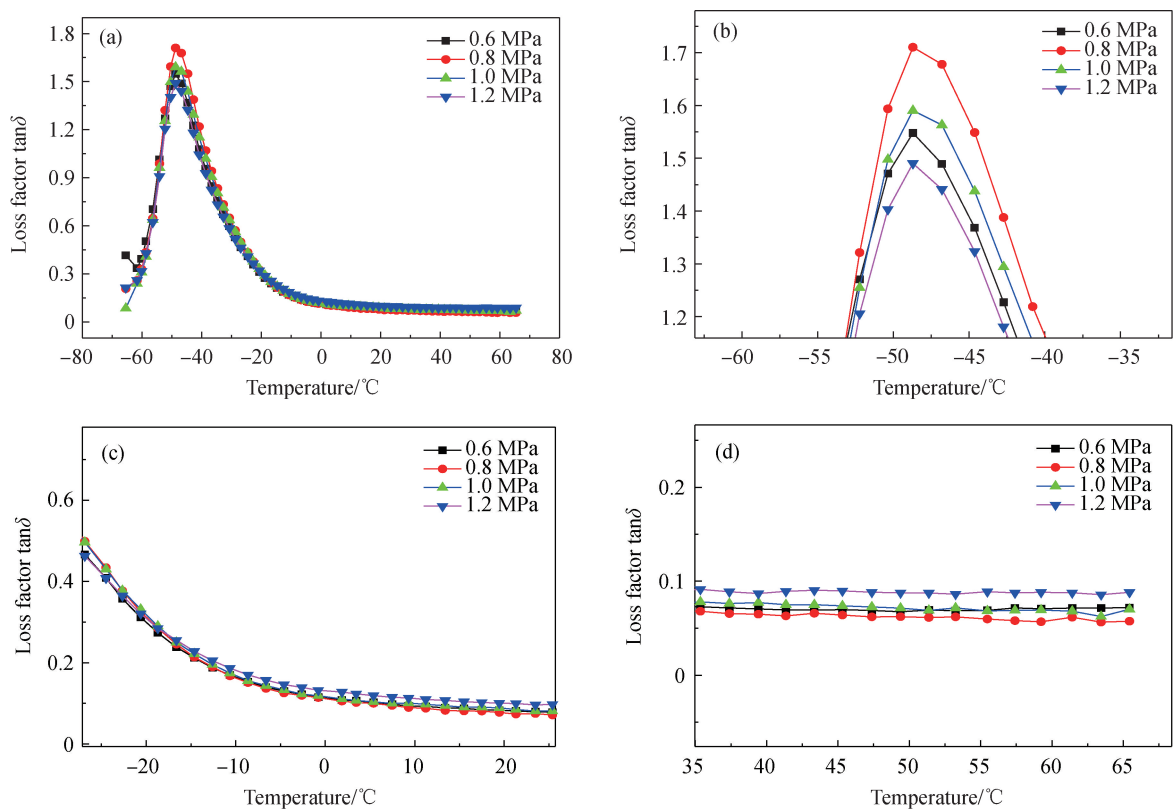


图 4 不同喷射压力制备的 GO-SiO₂/NR 复合材料的动态力学性能

Fig. 4 Dynamic mechanical properties of GO-SiO₂/NR composites by different spray pressures

体中分散最均匀, 团聚现象最少。

(2) 过高或高低的喷射压力都不利于高性能母胶的制备, 当雾化喷射压力为 0.8 MPa 时, GO-SiO₂/NR 复合材料的交联密度最大且硫化时间最短, 静态力学性能和动态力学性能均达到最优, 其中拉伸强度为 31.2 MPa, 撕裂强度达到 89.01 kN·m⁻¹, 断裂伸长率为 670.90%, 磨耗为 179 mm³。

参考文献:

[1] MANAS-ZLOCZOWER I, NIR A, TADMOR Z. Dispersive mixing in internal mixers: A theoretical model based on agglomerate rupture[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1982, 55(5): 1250-1285.

[2] SHIGA S, FURUTA M. Processability of EPR in an internal mixer (11) morphological changes of carbon black agglomerates during mixing[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1985, 58(1): 1-20.

[3] MANAS Z I, FEKE D L. Observation of carbon black agglomerate dispersion in simple shear flows[J]. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(12): 701-706.

[4] ZHANG L, WANG Y, WANG Y, et al. Morphology and mechanical properties of clay/styrene butadiene rubber nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78 (11): 1873-1878.

[5] MABRY M A, RUMPF F H, PODOBNIK I Z, et al. Elastomer composites method and apparatus: USA, USP06048923A [P]. 2009-04-11.

[6] WANG M J, WANG T, SHELL J, et al. NR/carbon black masterbatch produced with continuous liquid phase mixing [J]. Kautsch Gummi Kunsts, 2002, 55(7): 388-396.

[7] 中山敦, 泉池正明, 西浦史晃. 橡胶湿法母炼胶的制造方法、橡胶组合物及轮胎: 中国, CN 102356120A[P]. 2012-02-15.

NAKAYAMA A, IZUMI I, NISHIURA F. Method for manufacturing rubber wet master batch, rubber composition and tire: China, CN 102356120A[P]. 2012-02-15 (in Chinese).

[8] JAIPHUEPHAE T, POOCHINDA K, POOMPRADUB S, et al. Yield optimization of spray-dried natural rubber and properties of its silica-filled composites[J]. Advances in Polymer Technology, 2014, 33(4): 214-223.

[9] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H, et al.

- Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442: 282-286.
- [10] LILIANE B. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A Review[J]. *Polymer*, 2007, 48(17): 4907-4920.
- [11] CAMILA A R, FABIO C B, TELMA R D, et al. Natural rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties[J]. *Polymer*, 2010, 51(16): 3644-3652.
- [12] 汪传生, 刘洁, 宋凤鹏, 等. 雾化溅射干燥法制备氧化石墨烯-SiO₂/天然橡胶复合材料[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(8): 2116-2123.
- WANG C S, LIU J, SONG F P, et al. Preparation of graphene oxide-SiO₂/natural rubber composites by spray sputtering drying method[J]. *Acta Materiea Compositae Sinica*, 2018, 35(8): 2116-2123 (in Chinese).
- [13] PRADHAN B, SRIVASTAVA B. Synergistic effect of three-dimensional multiwalled carbon nanotube-graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber [J]. *Polymer International*, 2014, 63(7): 1219-1228.
- [14] YAN N, BUDNOCORE G, LAVORGNA M, et al. The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 102: 74-81.
- [15] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶用无转子硫化仪测定特性: GB/T 16584—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- National Technical Committee on Rubber and Products of Standardization Administer of China. Rubber-measurement of vulcanization characteristics with rotorless curemeters: GB/T 16584—1996[S]. Beijing: China Standards Press, 1996 (in Chinese).
- [16] 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—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- National Technical Committee on Rubber and Products of Standardization Administer of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—1998[S]. Beijing: China Standards Press, 1998 (in Chinese).
- [17] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法: GB/T 531—1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- National Technical Committee on Rubber and Products of Standardization Administer of China. Rubber determination of indentation hardness by means of pocket hardness meter: GB/T 531—1999[S]. Beijing: China Standards Press, 1999 (in Chinese).
- [18] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会. 硫化橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法): GB/T 9867—1988[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988.
- National Technical Committee on Rubber and Products of Standardization Administer of China. Rubber determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device: GB/T 9867—1988[S]. Beijing: China Standards Press, 1988 (in Chinese).
- [19] PAYNE A R, WHITTAKER R E. Low strain dynamic properties of filled rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1971, 44(2): 440-478.
- [20] PAYNE A R. The dynamic properties of carbon-black natural rubber vulcanizates: Part I[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1962, 6(19): 57-63.
- [21] KIM S G, LEE S H. Effect of crosslink structures on the fatigue crack growth behavior of NR vulcanizates with various aging conditions[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, 67(4): 649-661.
- [22] 王作岭. 橡胶的交联密度与测试方法[J]. *世界橡胶工业*, 1998(4): 41-46.
- WANG Z L. Rubber crosslink density and its test method [J]. *World Rubbre Industry*, 1998(4): 41-46 (in Chinese).
- [23] WANG M J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, 71(3): 520-589.