

C. W. Karl¹, A. Lang², M. M. Möwes³, U. Giese², M. Klüppel²

Mechanical and tribological properties of SBR graphene composites

Hybrid SBR composites have been compounded containing graphene nano-platelets in order to improve technical elastomer performance and to reduce the energy dissipation during frictional processes. It is still unclear how to manage a satisfactory exfoliation and inclusion in a rubber matrix. Therefore, investigations were focused on novel carbon-based nanostructured fillers (graphene nano-platelets) with less than 10 nm thickness. In nearly all cases a significant level of friction reduction was achieved. The resulting stick-slip phenomena and properties were described. Moreover, static gas adsorption, curing, mechanical and dynamic mechanical properties were investigated.

Key words: SBR, graphene nano-platelets, specific surface area, mechanical properties, friction.

Właściwości mechaniczne i trybologiczne grafenowych kompozytów SBR

Hybrydowe kompozyty SBR zostały połączone z nanopłytkami grafenu w celu poprawy parametrów technicznych elastomerów i zmniejszenia rozpraszania energii podczas procesów tarcia. Nadal nie jest jasne, jak poradzić sobie z zadowalającą eksfoliacją i wprowadzaniem do matrycy kauczukowej. Dlatego też badania koncentrowały się na nowych nanostrukturalnych napełniaczach węglowych (nanopłytkach grafenowych) o grubości mniejszej niż 10 nm. W prawie wszystkich przypadkach osiągnięto znaczny poziom redukcji tarcia. Opisano wynikające z tego zjawisko *stick-slip* i właściwości. Ponadto zbadano adsorpcję statyczną gazów, utwardzanie, właściwości mechaniczne i dynamo-mechaniczne.

Słowa kluczowe: SBR, nanopłytki grafenowe, powierzchnia właściwa, właściwości mechaniczne, tarcie.

¹Institute of Structural Analysis, Faculty of Civil Engineering and Geodetic Science, Leibniz Universität Hannover/ForWind, Appelstr. 9A, D-30167 Hannover, FRG
²German Institute of Rubber Technology (DIK e.V.), D-30519 Hannover, FRG
³Continental Teves AG & Co. oHG, Jädekamp 30, D-30419 Hannover, FRG
e-Mail: christian.karl@forwind.uni-hannover.de

Dr Christian W. Karl studied polymer and colloid chemistry with the focus on polymer physics and water-soluble polymers at the University of Bayreuth. He worked in the group of Prof. Klüppel (Material Concepts and Modeling) at the German Institute of Rubber Technology (DIK) in Hannover. In 2014, he completed his Ph.D. at the University of Hannover with a special emphasis on characterization of polymer surfaces, friction and wetting phenomena of elastomers (examiners: Prof. Dr. Ulrich Giese, DIK e. V./University of Hannover and Prof. Dr. Alexander Böker, Fraunhofer IAP/University of Potsdam). In Nov. 2012, he joined the team of the Cluster Nanotechnology in Würzburg, where he was employed as project leader of the network "Nanocarbon" (carbon based polymer composites). Furthermore he worked in the field of polymer composites and interfaces at the University of Paderborn (Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier). Currently, he is Research Associate and Head of the Coordinating Body of ForWind Hannover at the Leibniz University Hannover.



1. Wstęp

Sadza i krzemionka były stosowane jako napełniacze do wzmacniania produktów SBR do zastosowań technicznych (np. taśmy przenośnikowe, uszczelki, powłoki rolek, stopnie) stosownie do ich właściwości, takich jak niski opór toczenia i wysoka odporność na ścieranie. Dzięki zastosowaniu tych napełniaczy [1–7] uzyskuje się znaczną poprawę tych właściwości. W ciągu ostatnich kilku lat badania koncentrują się na nanonapełniaczach w celu uzyskania nieciągłości parametrów mieszanek na opony [8, 9]. Najczęściej badano minerały ilaste [8–11]. Obecnie badania koncentrują się na napełniaczach węglowych, takich jak nanorurki węglowe (CNT) [8–10, 12, 13] i nanonapełniacze grafitowe [14–17]. Należą do nich grafen, nanografit (nanoG), nanopłytki grafenowe (GNP) i grafit ekspandowany. Grafen wykazuje niezwykle i unikatowe właściwości w porównaniu z innymi popularnymi napełniaczami [14]. Najbardziej widoczne cechy to duża powierzchnia właściwa, wysokie wartości modułu Younga, odporność na pękanie, bardzo wysoka przewodność elektryczna i cieplna oraz doskonałe właściwości barierowe. Stąd też ma on wiele zaawansowanych zastosowań technologicznych [18, 19]. Jednakże GNP mogą być w przyszłości stosowane jako napełniacze lub jako substytut zwykłych napełniaczy wzmacniających, takich jak sadza. Obecnie istnieje wiele nowych firm (startupów) oferujących materiały na bazie grafenu. Jednak, aby wyprodukować duże ilości pozbawionych wad arkuszy grafenu po rozsądnych kosztach, trzeba jeszcze pokonać wiele wyzwań [20–24]. W przypadku kompozytów jako matrycę stosuje się elastomery ze względu na fakt, że są to materiały łatwo przetwarzalne, wykazujące lepsze właściwości mechaniczne i trybologiczne [17, 25–28]. Szczególnie interesujące są rodziny kauczuków syntetycznych otrzymanych ze styrenu i butadienu. Mają one właściwości podobne do kauczuku naturalnego, ale większą odporność na ścieranie i zużycie. Materiały te charakteryzują się dobrą odpornością na ścieranie i poślizg oraz na starzenie, gdy są chronione przez dodatki. Ponadto SBR jest materiałem tanim. Nadaje się więc dobrze do produkcji wielu wyrobów gumowych, np. opon, uszczelki gumowych, zatyczek, podszew i innych produktów. SBR odgrywa ważną rolę w przemyśle motoryzacyjnym. Około 50% opon samochodowych jest produkowanych z różnych typów SBR. Od 2010 roku łączny popyt na SBR wzrósł o około 7% [29]. Ze względu na silne oddziaływanie π - π , które powodują kombinację warstw grafenowych, bardzo ważne jest zapewnienie dobrego rozproszenia różnych rodzajów grafenu w matrycy elastomerowej [30], ponieważ muszą być dostępne duże powierzchnie warstw, aby oddziaływać z matrycą [31, 32]. Na interakcję elastomer-napełniacz istotny wpływ ma morfologia powierzchni napełniacza i energia powierzchniowa [33–35]. Istotną rolę odgrywają interakcje napełniacz-matryca polimerowa, ponieważ są

1. Introduction

Carbon black and silica have been used as fillers to reinforce SBR products for technical applications (e.g. conveyor belts, seals, roll covers, treads) according to their properties like low rolling and high abrasion resistance. Significant improvements of the properties are obtained by using these fillers [1–7]. In the last few years, research is focused on nano-fillers to achieve a discontinuity in the performance of tire compounds [8, 9]. Clay minerals have been mostly investigated [8–11]. Nowadays, research concentrates on carbon-based fillers like carbon nanotubes (CNTs) [8–10, 12, 13] and graphitic nanofillers [14–17]. Among these belong Graphene, Nanographite (nanoG), graphene nano-platelets (GNP) and expanded graphite. Graphene exhibits remarkable and unique properties in comparison with other common fillers [14]. The most prominent features are a large specific surface area, high Young's modulus values, fracture toughness, very high electrical and thermal conductivity and excellent barrier properties. Hence, there are a plethora of advanced technological applications [18, 19]. However, GNPs could be used as fillers or as a replacement of common reinforcing fillers like carbon black in the future. Nowadays, there are many start-up companies offering graphene-based materials. However, many challenges still have to be mastered to produce large quantities of defect-free graphene sheets at reasonable costs [20–24]. Concerning composites, elastomers are used as matrix due to the fact that they are easily processable materials showing improved mechanical and tribological properties [17, 25–28]. Especially SBR describing families of synthetic rubbers derived from styrene and butadiene are of great interest. It has properties similar to natural rubber, but with greater resistance to abrasion and wear. These materials exhibit good abrasion and skid resistance as well as a good aging stability when protected by additives. Furthermore, SBR is a low cost material. Hence it is well-suited for the production of several rubber products, e. g. tires, rubber gaskets, seals, soles and other products. SBR plays an important role in automotive industries. About 50% of car tires are made from various types of SBR. Since 2010, total demand for SBR has increased by about 7% [29]. Due to strong π - π stacking interactions, which cause the combination of graphene layers, it is very important to ensure a good dispersion of different types of graphene in the elastomer matrix [30], because large surface areas of the layers have to be available to interact with the matrix [31, 32]. The elastomer-filler interaction is significantly influenced by the morphology of the filler surface and the surface energy [33–35]. The filler-polymer matrix interactions play a significant role, since these are responsible for the reinforcing effect of the fillers. This correlation

one odpowiedzialne za efekt wzmacniający napełniaczy. Korelacja ta zależy zarówno od właściwości napełniacza, jak i polimeru. Do tej pory nie jest jeszcze jasne, jak radzić sobie z zadowalającą eksfoliacją i wprowadzeniem do matrycy kauczukowej. W tym zakresie zastosowano nowe nanostrukturalne napełniacze węglowe (nanopłytki grafenowe, GNP) o grubości mniejszej niż 10 nm w celu poprawy osiągnięć opon i elastomerów technicznych. Te nowe nanoskalowe napełniacze zostały zidentyfikowane, rozproszone i połączone w elastomerową matrycę. W ten sposób szczegółowo zbadano wpływ struktury i morfologii nowych nanonapełniaczy węglowych na właściwości elastomerów. Jako próbkę referencyjną wykorzystano sadzę (CB). Wykazano, że właściwości mechaniczne i trybologiczne kompozytów elastomerowych uległy poprawie po dodaniu nanopłytek grafenowych. Dodatkowo zbadano materiały hybrydowe zawierające GNP i inne napełniacze węglowe.

depends both on the filler and polymer properties. Until now, it is still unclear how to manage a satisfactory exfoliation and inclusion in a rubber matrix. Within this scope, novel carbon-based nanostructured fillers (graphene nano-platelets: GNP) with less than 10 nm thickness were used to improve tire and technical elastomer performance. These new nanoscale fillers have been identified, dispersed and compounded in an elastomeric matrix. In doing so, the influence of the structure and morphology of the novel carbon nanoscale fillers on the characteristics of elastomers have been investigated in detail. Carbon black (CB) was used as reference sample. It was revealed that the mechanical and tribological properties of elastomer composites have been improved using graphene nano-platelets. Additionally hybrid materials containing GNPs and other carbon based fillers have been investigated.

Table 1. Morphological details of the used carbon based filler particles [38]

Tabela 1. Dane morfologiczne wykorzystanych cząstek napełniaczy węglowych

Dystrybutor Dostawca	Sample Próbka	Filler type Napełniacz	Height Grubość [nm]	Diameter Średnica [μm]	Surface area Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Chemical composition Skład chemiczny [%]	
						C	O
XG Science	xg M5 [°]	graphene nano-platelets nanopłytki grafenowe	5–8	5	166	>99	<1
XG Science	xg M25 [°]	graphene nano-platelets nanopłytki grafenowe	5–8	25	219	>99	<1
XG Science	xg C750 [#]	graphene nano-platelets nanopłytki grafenowe	1–5	2	811	~ 90	~ 8
Kropfmühl AG	UF 198C [*]	ultra fine graphite ultradrobny grafit		D ₉₀ : 6 ^{**}	24	98.5	1.5
Orion Eng. Carbons	N121	carbon black sadza		0.08	118	n. a.	n. a.
Nanocyl	NC7000 ^{***}	carbon nanotube nanorurki węglowe		0.02	254	90	n. a.

Annotations (from data sheets):

[°]Residual acid content: 0.5%: Graphene layers contain ethers, –COOH, –OH groups, which form mainly acids with humidity in the atmosphere;

[#]Residual content: 2% hydrogen (determined by XPS), residual acid content: 0.5%;

^{*}Ash (according to DIN 51903): silicates, feldspars and iron oxides;

^{**}Particle size distribution (laser diffraction (Sympatec Helos), D90: 90% of the particles are smaller than 6 μm)

^{***}NC 7000 sample contains 10% metal oxides (catalyst)

Uwagi do tabeli:

[°]Resztkowa zawartość kwasu: 0,5%: Warstwy grafenowe zawierają etery, grupy –COOH, –OH, które z wilgocią atmosferyczną tworzą głównie kwasy

[#]Zawartość resztkowa: 2% wodoru (oznaczonego metodą XPS), resztkowa zawartość kwasu: 0,5%

^{*}Popiół (zgodnie z DIN 51903): krzemiany, skalenie i tlenki żelaza

^{**}Rozkład wielkości cząstek (dyfrakcja laserowa (Sympatec Helos), D90: 90% cząstek jest mniejszych niż 6 μm)

^{***}Próbka NC7000 zawiera 10% tlenków metali (katalizatorów)

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiały

Jako matryca kauczukowa wykorzystany został zakupiony od Lanxess AG roztwór kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR, Buna VSL-2525-0 zawierający 25% styrenu i 25% winylu, kauczuk nieolejony, T_g : -49°C). Zastosowano nanopłytki grafenowe (GNP), ponieważ grafen jednowarstwowy nie jest obecnie dostępny w wystarczającej ilości po akceptowalnych cenach [36, 37]. Szczegóły morfologiczne cząstek napełniacza węglowego podsumowano w tabeli 1. Na rysunkach 1 a i b przedstawiono obrazy SEM próbki xg M5 o warstwowej strukturze nanopłytek grafenowych. Jako nanonapełniacze wzmacniające zastosowano następujące GNP firmy XG-Science (w nawiasach podano powierzchnię właściwą badaną metodą BET – przez absorpcję N_2) xg M5 ($166 \text{ m}^2/\text{g}$), xg M25 ($219 \text{ m}^2/\text{g}$) i xg C750 ($811 \text{ m}^2/\text{g}$). Ponadto jako napełniacze węglowe zastosowano specjalny ultradrobny grafit (UF) 198C ($24 \text{ m}^2/\text{g}$), dostarczany przez Kropfmühl AG, oraz nanorurki węglowe (MWCNT z Nanocylu, $254 \text{ m}^2/\text{g}$). Jako punkt odniesienia wybrano sadzę piecową (CB) N121 ($118 \text{ m}^2/\text{g}$). Szczegóły morfologiczne cząstek użytych napełniaczy węglowych przedstawiono w Tab. 1.

Każda z próbek zawierała 10% obj. nanopłytek grafenowych, ultradrobego grafitu lub sadzy N121 bądź mieszaninę dwóch nanomateriałów węglowych opartych na xg C750 (dwa kompozyty hybrydowe: 8% obj. xg C750 i 2% obj. CNT oraz 5% obj. xg C750 i 5% obj. N121). Zastosowano klasyczny siarkowy zespół sieciujący. Jako środki dyspergujące użyto tlenek cynku i kwas stearynowy w stosunku wagowym 3 do 1,5 phr (części na 100 części kauczuku). Te dwa środki mogą być przetwarzane na stearynian cynku za pomocą miksera wewnętrznego. Stearynian cynku działa jako środek powierzchniowo czynny i zmniejsza lepkość, poprawiając dyspersję napełniacza w matrycy polimerowej. Ponadto tlenek cynku działa jako aktywator sieciowania siarkowego.

2. Experimental

2.1. Materials

The solution styrene butadiene rubber (SBR, Buna VSL-2525-0 with 25% styrene and 25% vinyl content, non-oil-extended rubber, T_g : -49°C) was purchased from Lanxess AG and used as rubber matrix. Graphene nano-platelets (GNPs) were utilized, since single layer graphene is not currently available in sufficient amounts at acceptable prices [36, 37]. The morphological details of carbon based filler particles are summarized in Table 1. Fig. 1 a and b exhibit SEM images of the sample xg M5 with a layered structure of the graphene nano-platelets. The following GNPs as reinforcing nanofillers from XG-Science have been used (the specific surface area as probed by N_2 adsorption is represented in brackets): xg M5 ($166 \text{ m}^2/\text{g}$), xg M25 ($219 \text{ m}^2/\text{g}$) and xg C750 ($811 \text{ m}^2/\text{g}$). In addition to this, the special ultra-fine graphite (UF) 198C ($24 \text{ m}^2/\text{g}$), delivered by Kropfmühl AG, and carbon nanotubes (MWCNTs from Nanocyl, $254 \text{ m}^2/\text{g}$) have been used as carbon-based fillers. The furnace carbon black (CB) N121 ($118 \text{ m}^2/\text{g}$) has been chosen as reference. The morphological details of the used carbon based filler particles are shown in Tab. 1.

Each of the samples contained 10 Vol.% of graphene nano-platelets, ultra-fine graphite or carbon black N121 or a mixture of two carbon nanomaterials based on xg C750 (two hybrid composites: 8 Vol.% xg C750 and 2 Vol.% CNTs; 5 Vol.% xg C750 and 5 Vol.% N121). The vulcanization system used was a conventional sulphur curing system. As dispersing agents zinc oxide and stearic acid have been used in a weight ratio of 3 to 1.5 phr (phr: parts per hundred rubber). These two agents can be converted into zinc stearate using an internal mixer. Zinc stearate acts as a surfactant and reduces viscosity improving the filler dispersion in the polymer matrix. Furthermore zinc oxide operates as activator of sulfur cross-linking.

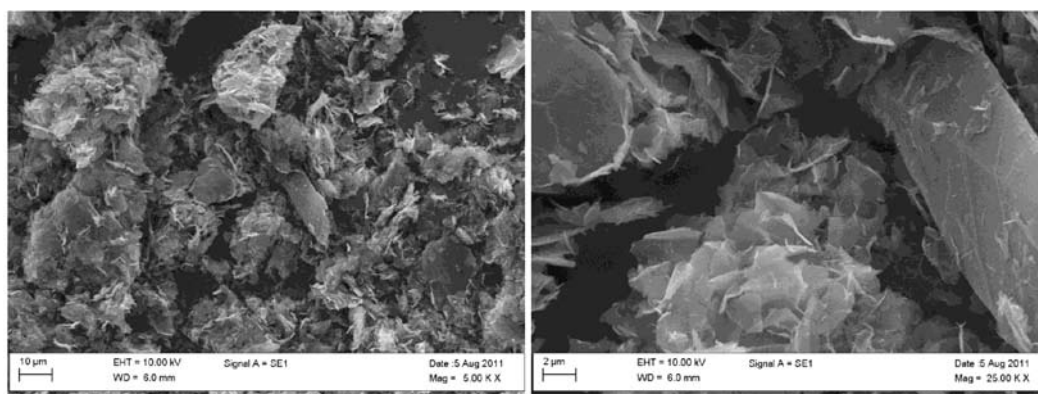


Fig. 1. SEM images of the sample xg M5, magnification: a) 5000 \times , b) 25000 \times [38]

Rys. 1. Obrazy SEM próbki xg M5 [38], powiększenie: a) 5000 \times , b) 25000 \times

Table 2. Recipes of the composites (in phr) = 100; amount of filler in Vol.%**Tabela 2.** Skład kompozytów (w phr) = 100; ilość napełniacza w % objętościowych

Sample Próbka	Polymer:SBR Polimer:SBR [phr]	Graphene/Graphite [Vol. %] Grafen/Grafit [% obj.]	N121 [Vol. %] [% obj.]	CNT NC 7000 [Vol. %] [% obj.]	ZnO [phr]	Stearic acid Kwas stearynowy [phr]	Sulfur Siarka [phr]	CBS [phr]
Unfilled bez napełniacza	100	–	–	–	3	1.5	1.7	2.5
SBR-N121		–	10	–				
SBR-UF 198C		10	–	–				
SBR-xg M5		10	–	–				
SBR-xg M25		10	–	–				
SBR-xg C750		10	–	–				
SBR-xg C750- N121		5	5	–				
SBR-xg C750- CNT NC 7000		8	–	2				

Jako akcelerator zastosowano CBS (*N*-cykloheksylo-2-benzotiazolosulfenamid). Skład kompozytów elastomerycznych podano w Tab. 2.

2.2. Mieszanie i wulkanizacja

Napełniacze zostały wprowadzone do matrycy polimerowej za pomocą miksera Banbury z dwoma stycznymi (nieblokującymi się) wirnikami. Podczas mieszania były rejestrowane następujące parametry: moment obrotowy, prędkość obrotowa, masowe natężenie przepływu i temperatura w komorze mieszania. Zespół sieciujący został dodany w końcowej procedurze mieszania na walcu z chłodzeniem wodnym. Próbki wulkanizowano w temperaturze 160°C przez 10 minut pod ciśnieniem około 300 barów za pomocą prasy (Rucks Maschinenbau KV 207.00 oraz Wickert & Söhne WLP63/3,5/3). Stopiona masa została wulkanizowana w celu uzyskania pozbawionych pęcherzyków arkuszy o grubości 2 i 6 mm po umieszczeniu jej w odpowiednich prostokątnych formach [28]. Pomiary procesu wulkanizacji przeprowadzono przy użyciu reometru bezrotorowego (Alpha Technologies MDR 2000E) oraz analizatora procesów gumowych (Alpha Technologies RPA 2000).

2.3. Metody badawcze

Morfologiczną i energetyczną strukturę powierzchni materiałów grafenowych i napełniaczy węglowych zbadano za pomocą statycznych (równowagowych) pomiarów adsorpcji gazowej N₂ [28]. Do jednoosiowych pomiarów rozciągania, tj. reakcji na naprężenie w funkcji odkształcenia zastosowano uniwersalną maszynę wytrzymałościową Zwick 1440. Pomiary wykonano w tem-

CBS (*N*-cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamide) was used as accelerator. The recipes of the elastomer composites are provided in Tab. 2.

2.2. Compounding and Vulcanization

The fillers have been incorporated into the polymer matrix using a Banbury mixer with two tangential (non-interlocking) rotors. The following parameters are documented during mixing: torque, rotational speed, mass flow rate and the temperature in the mixing chamber. The vulcanization system was added in a final mixing procedure on a water-cooled rolling mill. Samples were vulcanized at 160°C for 10 minutes under a pressure of approximately 300 bar using a press (Rucks Maschinenbau KV 207.00 and Wickert & Söhne WLP63/3,5/3). The molten mass has been vulcanized to obtain bubble-less sheets of 2 and 6 mm thickness after placing them in respective rectangular molds [28]. The measurement of the vulcanization process has been carried out using a cure meter (Alpha Technologies MDR 2000E) and a rubber process analyzer (Alpha Technologies RPA 2000).

2.3. Characterization methods

The morphological and energetic surface structure of the graphene and carbon-based filler materials have been investigated by static (equilibrium) gas adsorption measurements with N₂ [28]. The universal testing machine (Zwick 1440) has been applied for uniaxial tensile measurements, i.e. the stress response as the function of strain. The measurements have been carried out with S2-samples at room temperature (22°C) with

peraturze pokojowej (22°C) z obciążeniem wstępnym 0,5 N i prędkością przesuwu 200 mm/min (wioselka typ 2) zgodnie z normą DIN 53504. Pięć próbek testowych z każdego kompozytu było mierzonych do momentu pęknięcia. Przeprowadzono dynamiczną analizę mechaniczną (DMA) przy użyciu reometru (Ares, Rheometric Scientific) na próbkach paskowych o długości 30 mm, szerokości 10 mm i grubości 2 mm. Próbki były mierzone w trybie skręcania przy stałej sile normalnej (siła rozciągająca: 1 N), która powodowała lekkie rozciąganie próbek. Zespolony moduł sprężystości przy ścinaniu G^* oraz współczynnik strat wyznaczono w funkcji częstotliwości i temperatury, natomiast amplituda deformacji pozostawała stała na poziomie $\varepsilon = 2,5\%$. Częstotliwość wynosiła od $f = 0,02$ do 10 Hz w różnych, stałych temperaturach. Temperaturę zmieniano stopniowo od wartości wyższych do niższych w zakresie od 80° do -50°C. W celu wyznaczenia lepkosprężystych krzywych wzorcowych wykorzystano nową procedurę z zastosowaniem zasady superpozycji czas-temperatura [43].

System analizy wskaźnika dyspersji (DIAS) składał się z mikroskopu optycznego podłączonego do systemu pomiaru wielkości cząstek. Został on opracowany przez Niemiecki Instytut Technologii Gumy (DIK) do oznaczania dyspersji napełniacza i rozkładu wielkości aglomeratu na powierzchniach elastomerów [44]. Metodą tą oznaczono rozkład aglomeratów grafenowych w reprezentatywnych próbkach SBR.

Zastosowano interferometr światła białego („FRT-CWL 300”, rozdzielczość boczna: $< 2 \mu\text{m}$; rozdzielczość wysokościowa: 10 nm) z FRT (Fries Research & Technology GmbH). Nieprzetworzone dane pomiarowe do przedstawienia topografii oceniono za pomocą programu komputerowego „Igor Pro” po wydzieleniu płaszczyzny.

Jako powierzchnię tarciovą zastosowano szorstki granit (nazywany gruboziarnistym). Zdjęcie i obraz topograficzny powierzchni granitu pokazano na rys. 2. Zazwyczaj takie podłoże ma podobną chropowatość jak

a preload of 0.5 N and a crosshead speed of 200 mm/min according to DIN Norm 53504. Five test samples per composite have been measured up to rupture. Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed with a rheometer (Ares, Rheometric Scientific) using strip specimens with a length of 30 mm, width 10 mm and thickness 2 mm. The samples were measured by means of a torsional mode under constant normal force (tensile force: 1 N) that kept the samples slightly stretched. The complex shear modulus G^* and the loss factor were determined as a function of frequency and temperature while the deformation amplitude remained constant at $\varepsilon = 2.5\%$. The frequency was varied between $f = 0.02$ to 10 Hz at various constant temperatures. The temperature was varied stepwise from higher to lower temperatures between 80°C to -50°C. To determine the viscoelastic master curves a new procedure using the time-temperature superposition principle was applied [43].

The Dispersion Index Analysis System (DIAS) consists of a light microscope connected to a particle size measurement system. It was developed by the German Institute of Rubber Technology (DIK) for the determination of filler dispersion and the distribution of the agglomerate size on elastomer surfaces [44]. This method was used here to determine the distribution of the graphene agglomerates in representative SBR sliced samples.

A white light interferometer (“FRT-CWL 300”, lateral resolution: $< 2 \mu\text{m}$; height resolution: 10 nm) from FRT (Fries Research & Technology GmbH) was used. The measured raw data for the representation of the topography were considered using the software program “Igor Pro” after deduction of the plane. As a friction surface rough granite (referred to as coarse) was used. A photo and a topographic picture of the granite surface are shown in Fig. 2. Typically, such a substrate has a similar roughness as road surfaces, but shows a high temperature, load and abrasion stability much better than e.g. asphalt. Therefore, the repeatability of the friction data is high.

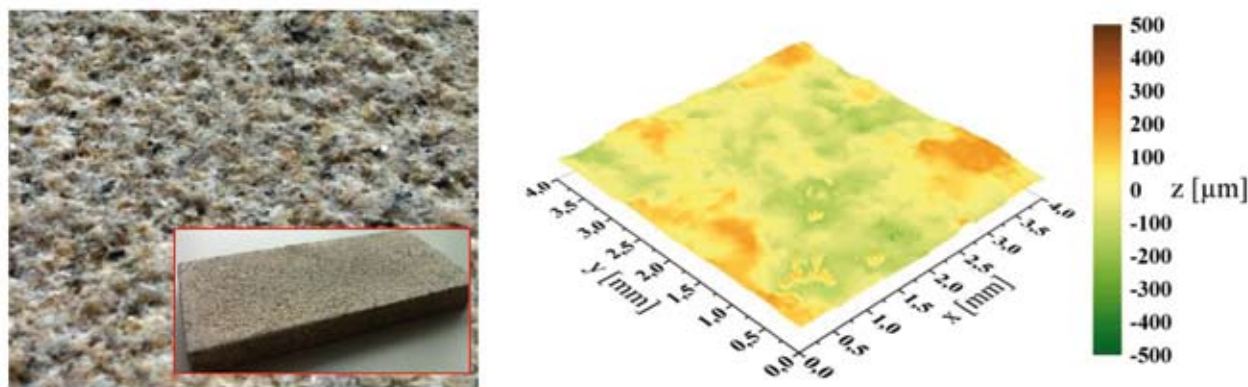


Fig. 2. Photographic representation of the coarse granite substrate (left) and the 3D-plot of measured roughness data obtained by white light interferometry (right)

Rys. 2. Obraz fotograficzny gruboziarnistego substratu granitowego (po lewej) oraz trójwymiarowy wykres danych z pomiaru chropowatości uzyskanych metodą interferometrii światła białego (po prawej)

nawierzchnie drogowe, ale charakteryzuje się wysoką stabilnością temperaturową, obciążeniową i ścieralnościową, znacznie lepszą niż np. asfalt. Dlatego powtarzalność danych dotyczących tarcia jest wysoka.

Additionally, the car glass was used directly from the production of the supplier industry (Karmann). The mean roughness values of the glass substrate were determined from AFM measurements ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$) and are at 12 and 21 nm [40]. For this purpose, 5 me-

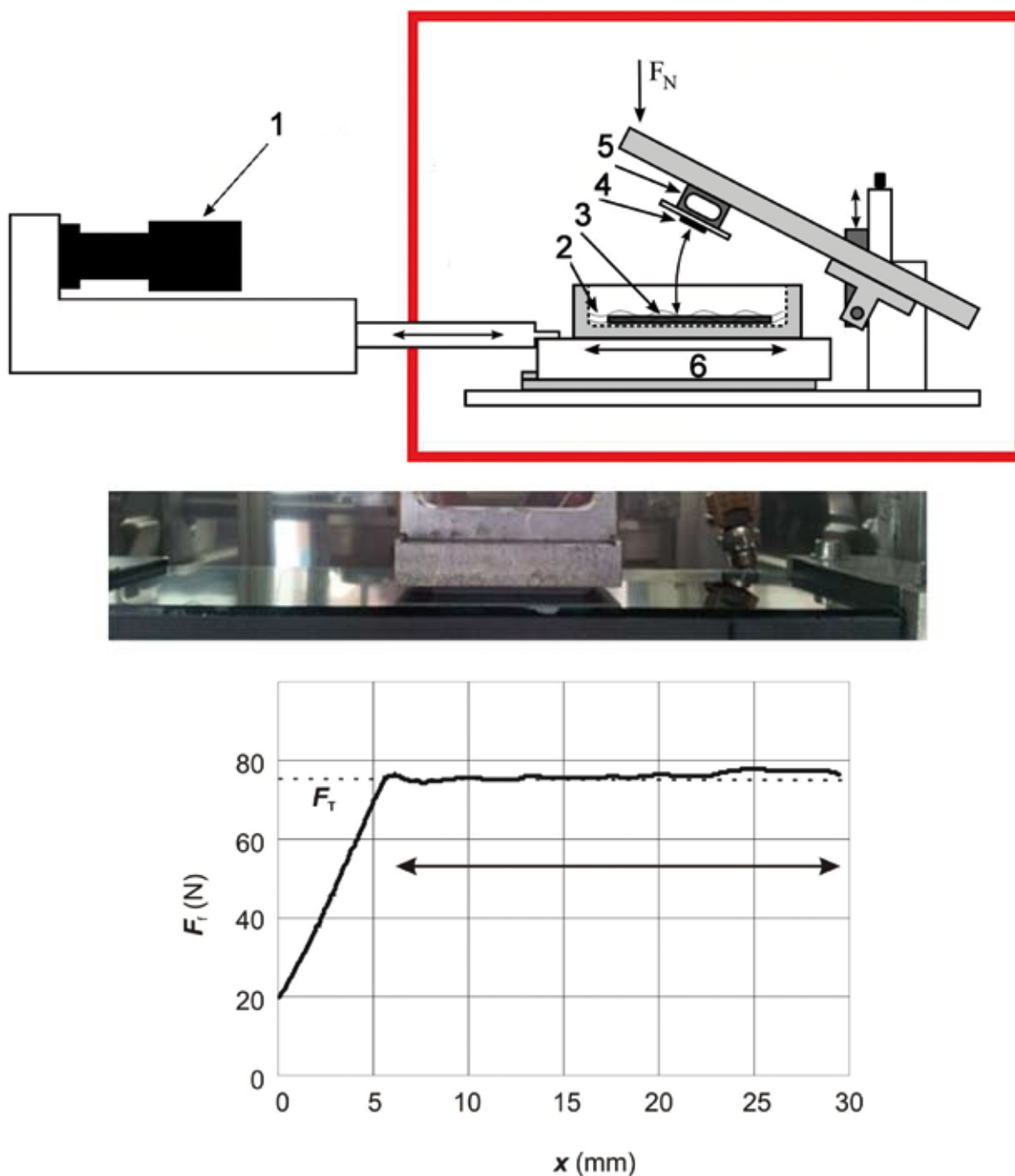


Fig. 3. Structure and measuring principle of the tribometer, F_N : normal force (top, [39]), 1 – electric motor, 2 – lubrication, 3 – substrate, 4 – specimen, 5 – force transducer, 6 – movement, red rectangle denotes temperature chamber; image of the experimental arrangement showing the movement of a specimen on the glass substrate (centre, [38]) and exhibition of the range of stationary friction, arrow denotes range of stationary friction, F_T – friction force, x – distance (bottom, [38])

Rys. 3. Budowa i zasada pomiaru trybometru, F_N : siła nacisku (u góry, [39]), 1 – silnik elektryczny; 2 – smarowanie, 3 – podłoże, 4 – próbka, 5 – przetwornik siły, 6 – kierunek ruchu, czerwony prostokąt oznacza komorę termiczną; zdjęcie układu doświadczalnego przedstawiające ruch próbki po szklanym podłożu (pośrodku [38]); przykład zakresu tarcia stacjonarnego, F_T – siła tarcia, x – odległość, strzałka oznacza zakres tarcia stacjonarnego (na dole [38])

Ponadto wykorzystano szyby samochodowe pochodzące bezpośrednio z przemysłowej linii produkcyjnej dostawcy (Karmann). Średnie wartości chropowatości podłoża szklanego określono na podstawie pomiarów AFM ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) i wynoszą one 12 i 21 nm [40]. W tym celu wykonano 5 pomiarów na powierzchniach gładkich (błąd względny: 5–10%). Pomiary tarcia stacjonarnego wykonywano za pomocą specjalnie zaprojektowanego trybometru liniowego dostępnego w DIK przy użyciu próbek klejonych o grubości 2 mm i przekroju $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ (patrz rys. 3). Jest to unikatowy sprzęt do badania współczynnika tarcia pomiędzy ślizgowym klockiem gumowym a płaskim podłożem. Próbkę przemieszczano po podłożu w warunkach suchych ze stałą szybkością zmienianą w zakresie od $5\ \mu\text{m/s}$ do $15\ \text{mm/s}$ w temperaturze pokojowej. Siła docisku była utrzymywana na stałym poziomie, zapewniając umiarkowany nacisk 4 kPa dla szkła lub 24 kPa dla granitu w strefie styku. Dla każdej szybkości mierzono siłę tarcia za pomocą czułego przetwornika siły bocznej poprzez stacjonarny ruch liniowy próbki względem podłoża. Plateau krzywej siły w stosunku do czasu poślizgu wykorzystano do obliczenia współczynnika tarcia μ podanego jako stosunek siły tarcia do siły nacisku.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Badanie przebiegu wulkanizacji

W pierwszej kolejności zbadano wpływ różnych typów grafenu na przebieg krzywych reometrycznych (patrz tabela 1). Ogólnie rzecz biorąc, przyspieszający wpływ na wulkanizację jest wyraźniejszy w przypadku grafenów niż sadzy. Jak pokazano na rys. 4, próbka napełniona grafitem naturalnym (UF 198 C) miała najdłuższy czas inkubacji i najniższy moment obrotowy spośród wszystkich badanych próbek. Dla próbki napełnionej grafenem typu xg C750 czas inkubacji był znacznie krótszy w porównaniu z naturalnym napełnieniem grafitowym, ale uzyskane wartości były tylko nieco wyższe. Próbka xg M25 znalazła się pomiędzy sadzą N121 i próbką xg C750 pod względem czasów i wartości momentu obrotowego. Pod względem czasu inkubacji i momentu obrotowego, próbka napełniona grafenem typu xg M5 była najbardziej porównywalna z próbką N121. Na rysunku 4 można zaobserwować termiczną degradację łańcuchów polimerowych (rewersję) dla wszystkich układów. Jeżeli 5% obj. grafenu typu xg C750 zastąpiono w kompozycie taką samą ilością sadzy N121, czasy inkubacji i wartości momentu obrotowego mieściły się odpowiednio pomiędzy czystymi kompozytami. Zastąpienie 2% objętości grafenu xg C750 odpowiednią proporcją CNT działało aktywizująco na system, co prowadziło do dalszego skrócenia czasu inkubacji; jednocześnie uzyskano drugie najwyższe wartości momentu obrotowego.

asurements were carried out on the smooth surfaces (relative error: 5–10%). Stationary friction measurements were performed with a specially designed linear tribometer available at the DIK by using glued samples with a thickness of 2 mm and cross section of $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ (see Fig. 3). This represents a unique friction equipment to investigate the friction coefficient between a sliding rubber block and a flat substrate. The samples were moved along the substrate in dry conditions with a stationary velocity ranging from $5\ \mu\text{m/s}$ to $15\ \text{mm/s}$ at room temperature. The normal force was kept constant delivering a moderate pressure of 4 kPa for glass or 24 kPa for granite in the contact zone. For each velocity, the friction force was measured with a laterally sensitive force transducer by stationary linear movement of the sample relative to the substrate. Plateau forces over the sliding time were evaluated to calculate the friction coefficient μ given as ratio of friction force and normal force.

3. Results and discussion

3.1. Curing properties

First of all, the influence of different graphene types on the course of the rheometer curves was investigated (see Table 1). Overall, the accelerating effect on vulcanization is more pronounced for graphenes than for carbon black. As shown in Fig. 4, the sample filled with natural graphite (UF 198 C) has the longest incubation time and the lowest torque value of all investigated samples. For the sample filled with the graphene type xg C750, the incubation time is significantly shorter compared to the natural graphite composite, but the values achieved are only slightly higher. The sample with the designation xg M 25 lies between the carbon black N121 and the xg C750 sample in terms of times and torque values. With respect to the incubation time and the torque, the sample filled with the graphene type xg M5 is most comparable with the N121 sample. In Figure 4 a thermal degradation of polymer chains (reversion) can be observed for all systems. If 5% by volume of the graphene type xg C750 is replaced by the same amount of carbon black N121 in the composite, the incubation times and the torque values are ranged between the pure composites, respectively. The replacement of 2% by volume of graphene xg C750 by the corresponding proportion of CNTs has an activating effect on the system, leading to a further shortening of the incubation time; at the same time the second highest values for the torque are obtained. Only for the hybrid system, which consists of CNTs and the graphene type xg C750, there is a slight increase in torque (marching modulus) and thus a higher increase in secondary cross-linking.

Tylko dla układu hybrydowego, złożonego z CNT i grafenu typu xg C750, wystąpił niewielki wzrost momentu obrotowego (moduł maszerujący), a tym samym większy wzrost wtórnego sieciowania.

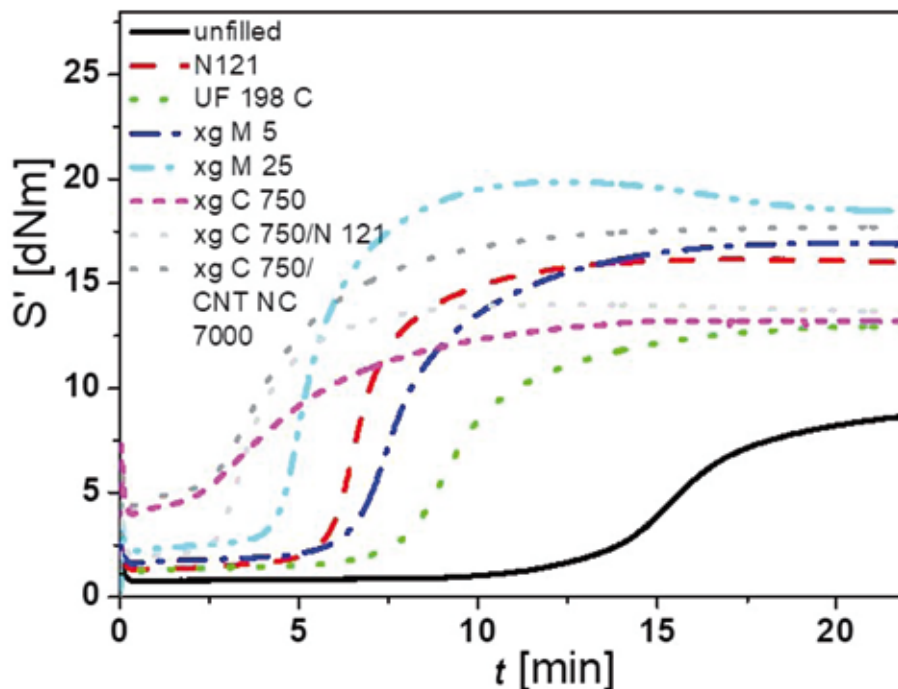


Fig. 4. Curing characteristics at 160°C of SBR composites with 10 Vol.% graphene nano-platelets, ultra-fine graphite and carbon black N121 or a mixture of two carbon nanomaterials based on xg C750 (hybrid composites). The graphene-CNT hybrid sample contains 8 Vol.% xg C750 and 2 Vol.% CNTs; the graphene-N121 hybrid sample contains 5 Vol.% xg C750 and 5 Vol.% N121

Rys. 4. Badanie przebiegu wulkanizacji w temperaturze 160°C kompozytów SBR z dodatkiem 10% obj. nanopłytek grafenowych, ultra-drobnego grafitu lub sadzy N121 oraz mieszaniny dwóch nanomateriałów węglowych na bazie xg C750 (kompozyty hybrydowe). Próbką hybrydowa grafen-CNT zawierała 8% obj. xg C750 i 2% obj. CNT; próbką hybrydowa grafen-N121: 5% obj. xg C750 i 5% obj. N121

3.2. Dyspersja napętniaczy w matrycy elastomerowej

Analiza dyspersji kompozytów grafenowych jest na ogół trudna. Przy zastosowaniu metody DIAS (*Dispersion Analysis Index System*), stosowanej w przypadku kompozytów elastomerowych napętnionych sadzą, nie jest możliwe uzyskanie znaczących współczynników dyspersji. Z jednej strony, ilość napętniacza jest bardzo mała i wynosi maksymalnie 10% objętości. Ponadto kompozyty grafenowe mają tendencję do samosmarowania się podczas przygotowywania powierzchni cięcia. Powłoka smarująca, która powstaje podczas tego procesu obejmuje cały przekrój, a silne odbicie światła zakłóca obserwację pod mikroskopem optycznym, przez co nawet analiza jakościowa nie jest już możliwa. Aby uniknąć tego efektu smarowania, próbki zostały pobrane za pomocą cięcia ultramikrotomowego, jak ma to zwykle miejsce w przypadku pomiarów TEM. Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe obrazy układu SBR, zawier-

3.2. Dispersion of fillers in the elastomer matrix

Dispersion analysis of graphene composites is generally difficult. With the DIAS (*Dispersion Analysis Index System*) method, which is used for elastomer composites filled with carbon black, it is not possible to obtain meaningful dispersion coefficients. On the one hand, the amount of filler is very small with a maximum of 10% by volume. In addition, graphene composites tend to lubricate during the preparation of a cut surface. The lubricating film that occurs during this process covers the entire section and a strong reflection takes place under the light microscope, so that even a qualitative analysis is no longer possible. In order to avoid this lubricating effect, samples were taken by means of ultramicrotome section, as is usual for TEM measurements. Figure 5 shows representative images of the SBR system, which contains the graphene type xg M 25. The sections were made at two different

rającego grafenu typu xg M25. Cięcia zostały wykonane w dwóch różnych miejscach (patrz rys. 5 a i b) wulkanizatu. Dwa zdjęcia grafenu typu xg M25 pokazują dobry rozkład aglomeratów grafenu (jasne obszary) w matrycy SBR. Rozmiary cząstek wahały się od 3–5 μm do agregatów o wielkości do 60–80 μm . W przeciwieństwie do próbki z napełniaczem xg M25 próbka SBR z xg C750 wykazała wielkości aglomeratu od 5 do 15 μm . Próbki napełnione sadzą wykazały wielkości aglomeratów od 2 do 8 μm .

locations (see Fig. 5 a and b) of the vulcanizate. The two images of the graphene type xg M 25 show a good distribution of the graphene agglomerates (bright areas) in the SBR matrix. The particle sizes range from 3–5 μm to aggregates up to 60–80 μm in size. Contrary to the sample with xg M25 as filler, the specimen SBR with xg C 750 shows agglomerate sizes from 5–15 μm . Carbon black filled samples reveal agglomerate sizes ranging from 2–8 μm .

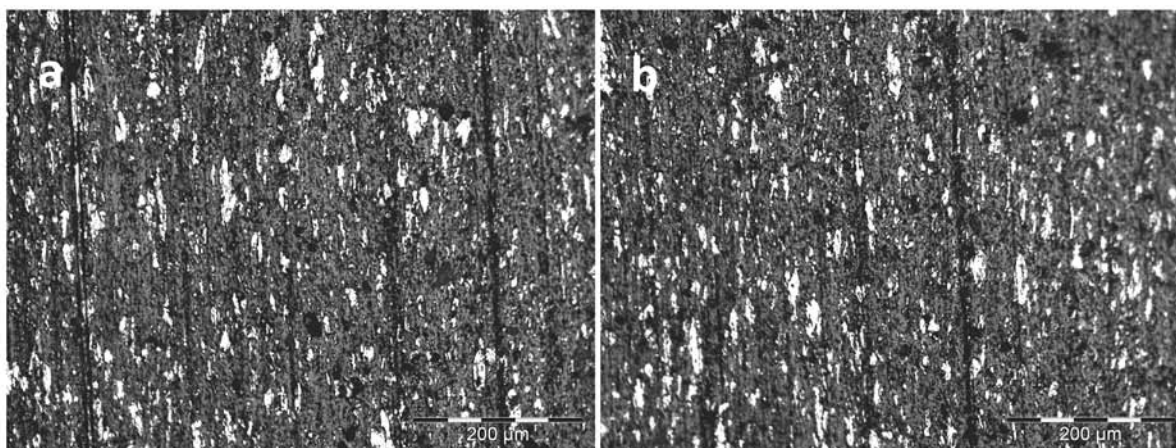


Fig. 5. DIAS images of SBR samples prepared by ultramicrotome section, filled with 10 vol.% graphene xg M 25. The sections were made at two different locations (a and b) of the vulcanizate [38]

Rys. 5. Zdjęcia DIAS próbek SBR przygotowanych przez cięcie ultramikrotomowe, napełnionych 10% obj. grafenu xg M25. Cięcia wykonano w dwóch różnych miejscach (a i b) wulkanizatu [38]

3.3. Badanie właściwości mechanicznych

Na rysunku 6 przedstawiono krzywe naprężenie w funkcji odkształcenia dla kompozytów grafenu i grafitu SBR. Przeprowadzono 5 pomiarów dla każdej próbki elastomeru. Dodatkowo zbadano kompozyty elastomerowe napełnione sadzą N121, dla których uzyskano najwyższe wartości naprężeń i wydłużenia. Kompozyt elastomeru napełniony grafenem typu xg C750 charakteryzuje się najwyższą wytrzymałością spośród próbek grafenu lub grafitu; zmierzone wartości różniły się od siebie tylko w niewielkim stopniu. Wynika to prawdopodobnie ze stosunkowo dobrego rozkładu agregatów grafenowych w matrycy elastomerowej. Ponadto powierzchnia właściwa xg C750 jest znacznie większa w porównaniu z innymi materiałami, co oznacza lepsze oddziaływanie z elastomerem. Natomiast dla grafenu typu xg M25 uzyskano najniższe wartości zależności naprężenia–odkształcenie ze względu na znacznie bardziej niejednorodny rozkład i wielkość agregatów w elastomerze. Grafen typu xg M5 ma podobnie dużą powierzchnię

3.3. Tensile Testing

Fig. 6 shows the stress-strain curves for the SBR graphene and graphite composites. Five measurements per elastomer sample were carried out. In addition, the elastomer composite filled with carbon black N 121 was examined, for which the highest stress and elongation values were achieved. The elastomer composite filled with the graphene type xg C 750 has the highest strength among the graphene or graphite specimens; the measured values scatter only very slightly. This is possibly due to the relatively good distribution of the graphene aggregates in the elastomer matrix. Furthermore, the specific surface area of xg C 750 is significantly larger compared to the other materials; this implies a better interaction with the elastomer. In contrast, for the graphene type xg M 25 the lowest stress-strain values are obtained due to the significantly more inhomogeneous distribution and size of the aggregates in the elastomer. The graphene type xg M 5 has a similarly high specific surface area and therefore comparable mechanical properties are expected. The thickness of

właściwą i dlatego można spodziewać się po nim porównywalnych właściwości mechanicznych. Grubość płytek nie ma bezpośredniego wpływu na właściwości mechaniczne. Możliwe, że rozkład agregatów lub cząstek w matrycy jest nieco lepszy, przy czym rozpraszanie jest znacznie większe niż w przypadku próbki xg M25. W przypadku grafitu naturalnego UF 198 C uzyskuje się zarówno bardzo wysokie wartości wydłużenia (ok. 400%), jak i znacznie niższe wartości (ok. 250%), jednak wartości naprężeń są niewiele wyższe w porównaniu do próbki xg M5. Możliwe, że agregaty grafitowe różnią się znacznie wielkością, co prowadzi do dużych odchyłki wartości naprężeń i wydłużenia (rys. 6 i tabela 1). Mała powierzchnia właściwa ma jedynie niewielki wpływ na właściwości mechaniczne. Decydującym czynnikiem jest tu rozkład wielkości grafitu naturalnego oraz, w mniejszym stopniu, występowanie małych ilości tlenków żelaza, skaleni i krzemianów w popiele grafitu naturalnego (patrz tabela 1).

the platelets does not directly affect the mechanical properties here. It is possible that the distribution of the aggregates or particles in the matrix is somewhat better, whereby the scattering is significantly greater than with the xg M 25 sample. With the natural graphite UF 198 C, very high elongation values (approx. 400%), but also significantly lower values (approx. 250%) are achieved, but the stress values are hardly higher compared to the xg M 5 specimen. It is possible that the graphite aggregates vary greatly in size, which leads to large deviations in the stress and elongation values (see Fig. 6 and Table 1). The low specific surface area has only a minor effect on the mechanical properties. The decisive factor here is the size distribution of the natural graphite and, to a lesser extent, the occurrence of small amounts of iron oxides, feldspars and silicates in the ash of the natural graphite (see Table 1).

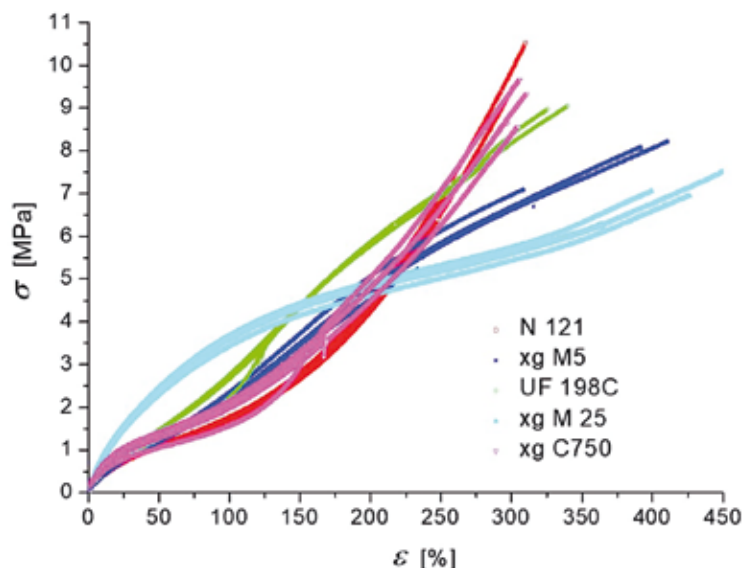


Fig. 6. Stress-strain curves of SBR composites with 10 Vol.% of different graphene nano-platelets as fillers. carbon black N 121 was used as reference

Rys. 6. Krzywe naprężenie–odkształcenie kompozytów SBR z 10% obj. różnych nanopłytek grafenowych jako napelniaczy. Jako materiał odniesienia użyto sadzy N121

3.4. Analiza właściwości dynamo–mechanicznych

Przeprowadzono ponadto badania dynamomechaniczne kompozytów elastomerowych oraz opracowano krzywe wzorcowe (rys. 7) [41]. Zastosowano w tym celu następujące materiały nanowęglowe: sadzę N121, grafit naturalny UF 198 C oraz grafen typu xg M25 i xg C750. W celu zbadania właściwości ciernych elastomerów konieczne jest zrozumienie, jak zachowują się materiały kompozytowe pod wpływem naprężeń dynamicznych.

3.4. Dynamic Mechanical Analysis

Furthermore, dynamic mechanical investigations on elastomer composites were carried out and master curves were prepared (see Fig. 7) [41]. The following nanocarbon materials were used for this purpose: carbon black N 121, the natural graphite UF 198 C and the graphene types xg M 25 and xg C750. In order to investigate the friction properties of elastomers, it is necessary to understand how the composite materials behave under dynamic stress. Figure 7a shows the storage modulus G' . It can be seen that G' increases with

Na rysunku 7a przedstawiono moduł sprężystości G' . Widać, że G' rośnie z częstotliwością i w końcu osiąga maksimum; rząd wielkości zależy od typu elastomeru. W zakresie niskich częstotliwości istnieją wyraźne różnice pomiędzy różnymi typami grafenu; przy wyższych częstotliwościach moduł jest prawie niezmienny. Dla modułu strat G'' pokazanego na rysunku 7b, takie samo zachowanie można zaobserwować przy większej różnicy pomiędzy grafenem lub grafitem a materiałami napełnionymi sadzą. Przy niskich częstotliwościach kompozyt elastomeru napełniony grafenem typu xg C750 wykazuje najwyższy moduł przy miejscowym maksimum, prawdopodobnie spowodowanym uwięzieniem polimeru w klastrach grafenu, natomiast pozostałe dwa typy grafenu wykazują wartości podobne do systemu napełnionego sadzą N121. Maksymalne wartości różnią się wysokością, ale występują przy tej samej częstotliwości.

frequency and finally reaches a maximum; the order of magnitude depends on the elastomer type. In the low frequency range there are clear differences between the different graphene types; at higher frequencies the modulus is almost unchanged. For the loss modulus G'' shown in Figure 7b, the same behaviour can be observed with a greater difference between the graphene or graphite and carbon black filled materials. At low frequencies, the elastomer composite filled with graphene type xg C 750 shows the highest modulus with a local maximum possibly caused by polymer entrapment in graphene clusters, whereas the other two graphene types show similar values to the system filled with carbon black N 121. The maximum varies in height, but not on the frequency axis.

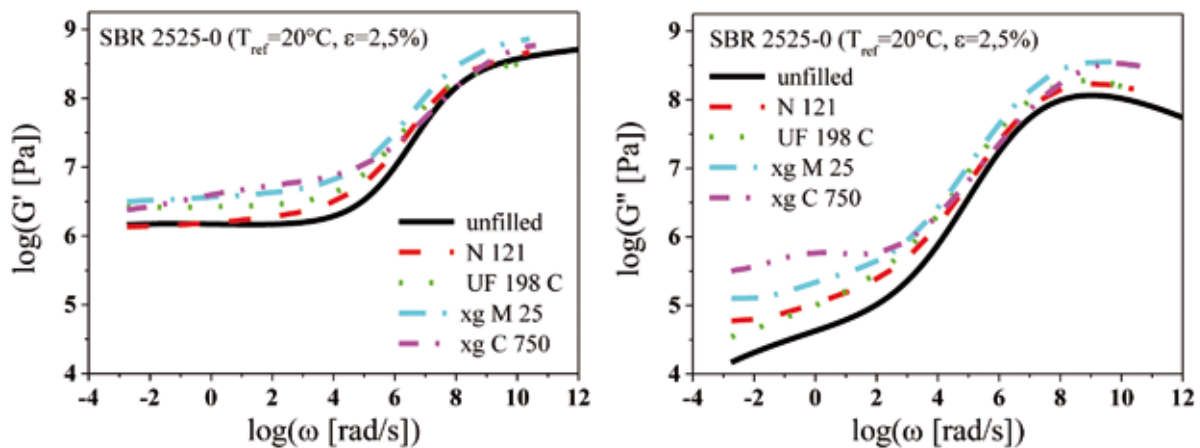


Fig. 7. Master curves of the storage modulus G' (a) and loss modulus G'' (b) for unfilled and with 10 Vol.% graphene or graphite-filled elastomer composites [41]

Rys. 7. Krzywe wzorcowe modułu zachowawczego G' (a) i modułu strat G'' (b) dla kompozytów elastomero-wych nienapełnionych i z 10% obj. grafenu lub grafitu [41]

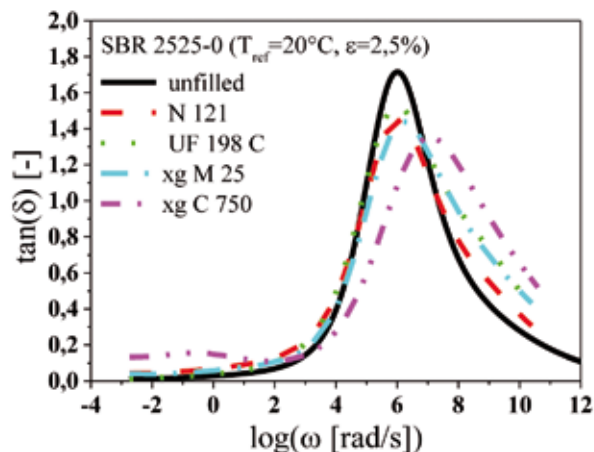


Fig. 8. Master curves of $\tan(\delta)$ for graphene and graphite SBR composite materials and the unfilled reference [41]

Rys. 8. Krzywe wzorcowe $\tan(\delta)$ dla materiałów kompozytowych SBR z napełnieniem z grafenu i grafitu oraz bez napełnienia [41]

Maksimum $\tan \delta = G''/G'$ znacznie się zmniejsza (patrz rys. 8) po dodaniu napełniacza. Tylko dla próbki kompozytowej z grafenem typu xg C750 wartość dla $\tan \delta$ zmienia się na wyższe częstotliwości tak, że temperatura zeszklenia T_g jest niższa. Można to przypisać większej powierzchni właściwej grafenu w przeciwieństwie do innych napełniaczy.

3.5. Pomiary tarcia na suchym szkle i granicie

Zbadano wpływ różnych typów napełniaczy grafenowych na właściwości trybometryczne kompozytów SBR w warunkach suchych. Jako próbkę referencyjną wykorzystano układ napełniony sadzą typu N121, jak pokazano na rysunku 9. Można zaobserwować duże różnice pomiędzy poszczególnymi związkami. Zwłaszcza próbki napełnione napełniaczami grafenopodobnymi różnią się od siebie. Patrząc najpierw na pomiary tarcia na sucho (patrz rys. 9), różnica pomiędzy N121 i xg M25 jest wyraźnie widoczna. Ale również związek napełniony xg C750 wykazuje silne właściwości zmniejszające tarcie na suchym granicie. Tylko ultradrobny grafit UF 198C o stosunkowo małej powierzchni właściwej ($24 \text{ m}^2/\text{g}$, patrz Tab. 1) zachowuje się podobnie jak próbka referencyjna napełniona wysokostrukturalną sadzą N121. Jeśli chodzi o pomiary na suchym szkle (patrz rys. 9 a) stwierdzono, że parametry tarcia są podobne do tarcia na szorstkim granicie (patrz rys. 9 b). Widać wyraźnie, że silne zmniejszenie współczynnika tarcia jest widoczne dzięki zastosowaniu napełniaczy grafenopodobnych w odniesieniu do związku odniesienia napełnionego N121. W mierzonym zakresie szybkości próbka N121 zapewnia stale wysokie wartości tarcia około 3,5, którym towarzyszą silne efekty *stick-slip*. Natomiast próbka napełniona xg M25 zachowuje się bardziej stabilnie podczas tarcia na suchym szkle i wykazuje silne siły tarcia w całym zakresie szybkości. Zarówno UF 198C, jak i xg C750 wykazują całkiem stabilne zachowanie podczas tarcia. Jednakże, *stick-slip* ma miejsce w zakresie wysokich szybkości, a współczynniki tarcia w niektórych przypadkach znacznie wzrastają. Przy małych szybkościach poślizgu obie próbki generują mniejsze tarcie z wyraźnym wzrostem przy szybkości 0,1 mm/s. Współczynnik tarcia dla xg C750 jest zawsze niższy niż dla próbki UF 198C. Próbka xg M25 wykazuje dość niskie wartości tarcia dla całego zakresu szybkości. Wskazuje to, że GNP wydają się być odpowiednie do zapewnienia lepszych właściwości ciernych, np. dla piór wycieraczek lub uszczeltek gumowych w dynamicznym kontakcie z gładkimi powierzchniami, z mniej zakłócającymi efektami *stick-slip*.

Ponadto zbadano właściwości cierne na szkle kompozytu z napełnieniem z grafenu, sadzy i hybrydowych kompozytów grafenowych CNT. Najpierw wymieniono

The maximum of $\tan \delta = G''/G'$ decreases significantly (see Fig. 8) when filler is added. Only for the composite sample with graphene type xg C 750 the value for $\tan \delta$ changes to higher frequencies so that the glass transition temperature T_g is at lower temperatures. This can be attributed to the larger specific surface area of the graphene in contrast to the other fillers.

3.5. Friction Measurements on dry glass and Granite

The influence of the different graphene filler-types on the tribometric properties of SBR composites under dry conditions was investigated. The system filled with carbon black type N 121 was used as a reference sample as shown in Figure 9. Partly, strong differences can be seen between the different compounds. Especially, the samples filled with graphene like fillers differ from each other. Looking first at the dry measurements (see Fig. 9), the difference between N121 and xg M25 can be clearly seen. But also the compound filled with xg C750 shows a strong reduced friction behavior on dry granite. Only ultra-fine graphite UF198C with a relatively small specific surface area ($24 \text{ m}^2/\text{g}$, see Tab. 1) behaves similar like the reference sample filled with high structured carbon black N121. Concerning the measurements on dry glass (see Fig. 9 a) it is found that the friction behavior is similar to that on rough granite (see Fig. 9 b). It becomes evident that a strong reduction of the friction coefficient is seen by using graphene like fillers with respect to the reference compound filled with N121. In the measured speed range the N121 sample provides continuously high friction values around 3.5 accompanied by strong stick-slip effects. Instead, the sample filled with xg M25 behaves more stable during friction on dry glass and reveals strong reduced friction forces over the whole velocity range. Both, UF 198C and xg C750 demonstrate an improved quite stable friction behavior. However, stick-slip takes place in the high speed range and the coefficients of friction increase significantly in some cases. At low sliding velocities, both samples generate less friction with a pronounced increase at a speed of 0.1 mm/s. The coefficient of friction for xg C750 is always below that of the UF 198C sample. The xg M25 sample exhibits quite low friction values for the whole velocity range. This indicates that GNPs seem to be well suited for delivering improved friction properties, e.g. for wiper blades or rubber seals in dynamic contact with smooth substrates, with less disturbing stick-slip effects.

Furthermore, the friction properties of carbon black graphene and CNT graphene hybrid composites on glass have been investigated (see Fig. 10). First, 2% by volume of the graphene type xg C750 was exchanged for the corresponding quantity of CNTs (type Nanocyl NC 7000). At dry conditions, quite low

2% obj. grafenu typu xg C750 na odpowiednią ilość CNT (typu Nanocyl NC7000). W warunkach suchych dość niskie współczynniki tarcia w zakresie 0,6 osiągano dla kompozytu z grafenem xg C750 przy szybkościach poniżej 0,1 mm/s. Wraz ze wzrostem szybkości poślizgu współczynnik tarcia szybko wzrastał do wartości około 2,2. Hybrydowa próbka grafenu CNT miała znacznie wyższe wartości dla małych szybkości z μ pomiędzy 1,0 a 1,4 i wykazała lokalne minimum przy szybkości około 0,1 mm/s. W przypadku kompozytu elastomeru xg C750 wartość tarcia układu hybrydowego grafen-CNT rosła wraz ze wzrostem ruchu względnego pomiędzy blokiem gumowym a podłożem szklanym. Natomiast próbka zawierająca grafen i sadzę w równych proporcjach wykazywała właściwości cierne porównywalne z elastomerem napełnionym xg C750 bez N121. Można stwierdzić, że ilość sadzy N121 nie miała istotnego wpływu na zmianę zachowania tarcia, natomiast CNT miały duży wpływ na współczynnik tarcia, zwłaszcza przy niższych szybkościach. Porównano próbki GNP xg M25 z M5, różniące się głównie średnicą płytek grafenowych i wynikającą z tego powierzchnią właściwą (patrz Tab. 1), próbka xg M5 wykazuje bardzo odmienne właściwości cierne. Przy niższych szybkościach poślizgu nie widać istotnych zmian tarcia. Przy rosnącej szybkości, krzywe tarcia obu elastomerów różnią się, gdyż xg M5 wykazuje wyższe wartości tarcia w porównaniu z krzywą dla N121 dla wyższych szybkości ślizgania. Wykazano, że wielkość cząstek napełniacza oraz interakcja między napełniaczami a matrycą elastomeru determinują zachowanie materiałów gumowych pod względem tarcia [28, 41, 42].

coefficients of friction in the range of 0.6 are achieved at speeds of less than 0.1 mm/s for the graphene xg C750 composite. With increasing sliding speed the friction coefficient increases rapidly and shows values around 2.2. The CNT graphene hybrid sample has significantly higher values for small velocities with μ between 1.0 and 1.4 and reveals a local minimum at a speed of approximately 0.1 mm/s. As the xg C750 elastomer composite, the friction value of the graphene-CNT-hybrid system increases with increasing relative motion between the rubber block and glass substrate. In contrast, the sample, which contains graphene and carbon black in equal proportions, shows comparable friction behavior as the xg C750 filled elastomer without N121. It can be concluded, that the amount of the carbon black N121 is not significant to change the friction behavior whereas CNTs have a big influence on the coefficient of friction, especially for lower moving speeds. Comparing the samples GNP xg M25 with M5, which differ mainly due to their diameter of the graphene platelets and thereby resulting specific surface area (see Tab. 1), the xg M5 sample exhibits a very different friction behavior. At lower sliding speed no significant change in friction can be seen. With increasing speed, friction curves of both elastomers diverge, where xg M5 shows higher friction values compared to the curve of N121 for higher sliding velocities. It has been shown that the particle size of the filler and the interaction between the fillers and the elastomer matrix determine the friction behavior of rubber materials [28, 41, 42].

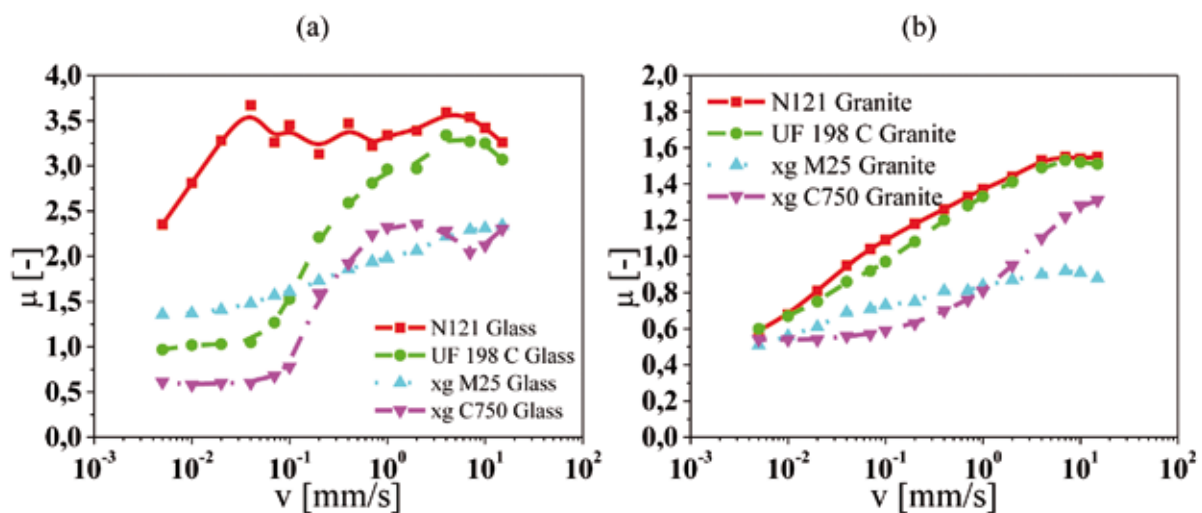


Fig. 9. Velocity dependent friction coefficient of SBR filled with different graphene nano platelets, ultra-fine graphite and carbon black N121 at 25°C on glass using 4 kPa load (a) and on granite using 24 kPa (b). The composites contain 10 Vol.% GNP or carbon black N121

Rys. 9. Zależność współczynnika tarcia od szybkości dla SBR napełnionego różnymi nanopłytkami grafenowymi, ultradrobny grafitem i sadzą N121 w temperaturze 25°C na szkle przy obciążeniu 4 kPa (a) i na granicie przy obciążeniu 24 kPa (b). Kompozyty zawierają 10% obj. GNP lub sadzy N121

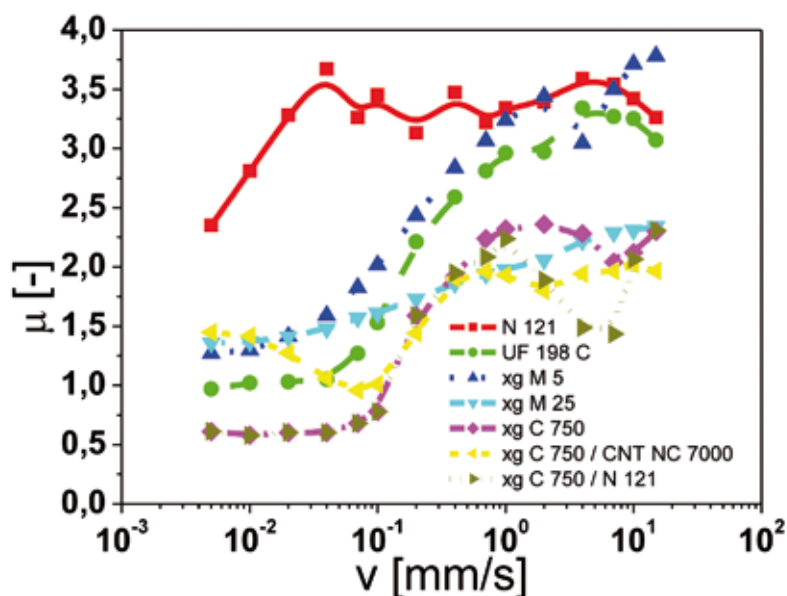


Fig. 10. Velocity dependent friction coefficient of SBR filled (10 Vol.% each sample) with different graphene nano platelets, ultra-fine graphite and carbon black N121 or a mixture of two carbon nanomaterials based on xg C750 (hybrid composites) at 25°C on glass using 4 kPa load. The graphene-CNT hybrid sample contains 8 Vol.% xg C750 and 2 Vol.% CNTs; the graphene-N121 hybrid sample contains 5 Vol.% xg C750 and 5 Vol.% N121

Rys. 10. Zależność współczynnik tarcia od szybkości dla SBR napełnionego (10% obj. każdej próbki) różnymi nanopłytkami grafenowymi, ultradrobny grafitem i sadzą N121 lub mieszaniną dwóch nanomateriałów węglowych na bazie xg C750 (kompozyty hybrydowe) w temperaturze 25°C na szkle z obciążeniem 4 kPa. Próbkę hybrydową grafen–CNT zawiera 8% obj. xg C750 i 2% obj. CNT; próbkę hybrydową grafen–N121 zawiera 5% obj. xg C750 i 5% obj. N121

4. Wnioski

Zbadano wiele różnych typów grafenu z wyjątkiem użycia kosztownego grafenu jednowarstwowego. W artykule tym wykazano, że nanopłytki grafenowe (GNP) stanowią nową klasę materiałów arkuszopodobnych, które mogą być stosowane jako napełniacz wzmacniający w elastomerach w celu poprawy właściwości mechanicznych i ciernych na różnych podłożach. Jednak mechanizmy wzmacniające grafenu w elastomerach różnią się od mechanizmów dla innych napełniaczy.

Napełniacze węglowe, takie jak GNP, muszą być dobrze rozproszone w matrycy, aby osiągnąć pożądane właściwości kompozytu elastomerowego. Interakcja napełniaczy z matrycą elastomerową zależy od takich parametrów jak wielkość, morfologia i powierzchnia [16, 28, 31]. Napełniacze muszą mieć niewielkie rozmiary, tworząc koloidalną zawiesinę w obrębie matrycy [45]. Duże cząstki o średnicy powyżej 5 μm mają tendencję do degradacji właściwości elastomerowych. Tworzą one lokalne niejednorodności, będące punktami powstawania pęknięć.

Jednak wcześniejsze prace wykazały, że mniejsze cząstki o średnicy od 1 do 5 μm są kompatybilne z elastomerami. Silne wzmocnienie występuje zwłaszcza dla cząstek mniejszych niż 1 μm [46]. Pożądana byłaby poprawa dyspersji zwłaszcza nanonapełniaczy, ponieważ

4. Conclusions

A plethora of different graphene types were investigated without using expensive monolayer graphene. This paper shows that graphene nano-platelets (GNPs) represent a new class of sheet-like materials which can be used as reinforcing filler in elastomer compounds to improve mechanical and friction properties on various substrates. However, reinforcing mechanisms of graphene in elastomers differ from other fillers.

Carbon based fillers such as GNPs need to be well dispersed in the matrix to reach the desired properties for the elastomer composite. The interaction of the fillers with the elastomer matrix depends on parameters like size, morphology and surface area [16, 28, 31]. Fillers have to be of a small size forming a colloidal suspension within the matrix [45]. Large particles with a diameter of more than 5 μm have the tendency to degrade elastomeric properties. They create local heterogeneities being the starting points for cracks.

However, previous works have shown that smaller particles with a diameter between 1 and 5 μm are compatible with elastomers. Strong reinforcement is found for particles smaller than 1 μm [46]. It would be desirable to improve the dispersion of especially nanofillers, since the large interfacial area could decrease

duża powierzchnia międzyfazowa mogłaby zmniejszyć średnią odległość pomiędzy cząstkami. W związku z tym konieczne jest mniejsze obciążenie cząstek. Ponadto uzyskuje się wtedy zmniejszenie ciężaru przy zachowaniu wysokiej elastyczności [47].

Wykazaliśmy, że kompozyty elastomerowe zawierające GNP typu C wykazują podobny charakter wzmocnienia jak próbka wzmocniona dodatkiem sadzy, chociaż powierzchnia właściwa jest około dziesięciokrotnie większa. Dodatkowo, tylko GNP typu C o znacznie mniejszym rozmiarze płytki wydaje się być w stanie utworzyć wystarczająco sztywną sieć napełniającą, wykazującą reakcję na naprężenia i odkształcenia charakterystyczną dla gumy napełnionej sadzą.

Można stwierdzić, że nieco pojedynczych GNP zostało oddzielonych i rozproszonych podczas mieszania, ale również większe stopy rozproszonych GNP wydają się być obecne w kompozycie elastomerowym. Badania mikroskopowe wykazały, że rozmiary cząstek wynoszą od 5 do 15 μm w odniesieniu do GNP typu C. Próbka SBR z napełniaczem xg M25 zawiera agregaty o rozmiarach od 3–5 μm do 60–80 μm .

Z wyjątkiem ultradrobego grafitu UF 198C, moduł zachowawczy wzrasta wraz z dostępną powierzchnią właściwą. W przypadku xg C750, również położenie maksimum jest przesunięte ku znacznie wyższej częstotliwości. Oznacza to, że może wystąpić większa mobilność łańcucha z powodu odpychających oddziaływań między elastomerem i cząstkami napełniacza. Drugie maksimum niskiej częstotliwości próbki xg C750 prawdopodobnie wynika z wysokiej strukturalności sieci GNP z zamkniętymi domenami polimerowymi. Jeśli chodzi o badania tarcia, materiał napełniony xg C750 wykazuje silną redukcję tarcia na suchym granicie. Kompozyt z UF 198C (mała powierzchnia właściwa) zachowuje się podobnie jak próbka referencyjna napełniona sadzą N121.

Wykazano, że zastosowanie eksfoliowanych nanopłytek grafenowych (xGNP) typu xg C750 i xg M5 jako nanonapełniaczy istotnie poprawia właściwości nanokompozytów gumowych.

W przyszłości GNP pojawią się w wielu wyrobach gumowych ze względu na ich unikatowe właściwości, takie jak dobra wytrzymałość na oddziaływania i powinowactwo do elastomerów. Na przykład, czas inkubacji, który jest skrócony za pomocą nanopłytek grafenowych, może być istotny dla skrócenia czasu produkcji kompozytów elastomerowych.

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe projektu „Kompozyty elastomerowe na bazie grafenów” przez BMBF (dotacja 03X0110A). Szczególne podziękowania kierują do prof. Gerta Heinricha i prof. Amita Dasa z IPF w Dreźnie za bardzo owocną współpracę w ramach tego projektu.

the average distance between the particles. Hence, a lower loading of particle is needed. Furthermore a reduction of weight as well as keeping high elasticity is obtained [47].

We have shown that the elastomer composite containing the C-type GNPs exhibits a similar reinforcement character as the carbon black sample although the specific surface area is about ten times larger. Additionally, only the C-type GNP having a significantly smaller platelet size seems to be able to form a sufficiently stiff filler network showing the characteristic stress-strain response of CB filled rubbers.

It can be concluded that several single GNPs have been separated and dispersed during mixing but also larger stacks of undispersed GNPs seem to be present in the elastomer composite. It was shown by light microscopic investigations that the particle sizes range from 5–15 μm concerning the C-type GNPs. The specimen SBR with xg M25 as filler contains aggregates ranging from 3–5 μm up to 60–80 μm in size.

With the exception of the ultra-fine graphite UF 198C, the storage modulus increases with available specific surface area. In case of xg C750, also the location of the maximum is shifted to significantly higher frequencies. This indicates that there could be higher chain mobility due to repulsive interactions between elastomer and filler particles. The second low frequency maximum of the xg C750 sample probably results from the high structure of the GNP network with confined polymer domains. As far as the friction investigations are concerned, the compound filled with xg C750 shows a strong reduced friction behavior on dry granite. The composite with UF 198C (small specific surface area) behaves similar as the reference sample filled with carbon black N121.

It has been demonstrated that the use of exfoliated Graphene nano-platelets (xGNPs) of type xg C750 and xg M5 as nanofillers improves the properties of rubber nanocomposites significantly.

In the future GNPs will appear in many rubber goods due to their unique properties, as good interaction strength and affinity with elastomers. For instance, the incubation time which is reduced using graphene nano-platelets could be important to reduce the production time of elastomer composites.

Acknowledgements

Financial support of the project “elastomer composites based on graphenes” by the BMBF (grant 03X0110A) is highly appreciated. Special thanks are extended to Prof. Gert Heinrich and Prof. Amit Das from IPF Dresden for the very fruitful cooperation within this project.

Bibliografia/Literature

1. Payne A.R., *Reinforcement of Elastomers*, G. Kraus Ed., Interscience Publishers, New York, 1965, 23.
2. Donnet J.B., Custodero E., *The Science and Technology of Rubber*, J. Mark, B. Erman Ed., Elsevier Academic Press, New York, 2005, 367.
3. Leblanc J.L., *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 627.
4. Stuebaker M.L., *Rubber Chem. Technol.*, 1957, **30**, 1400.
5. Wolff S., *Rubber Chem Technol.*, 1996, **69**, 325.
6. Payne A.R., Whittaker R.E., *Rubber Chem. Technol.*, 1971, **44**, 440.
7. Heinrich G., Vilgis T.A., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2008, **07/08**, 368.
8. Maiti M., Bhattacharya M., Bhowmick A.K., *Rubber Chem. Technol.*, 2008, **81**, 384.
9. Thomas S., Stephen R., *Rubber nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*, Wiley, New York 2010, 169–195.
10. Galimberti M., Cipolletti V., Kumar V., *Natural Rubber Based Composites and Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, Chapter 2, 2014, 34.
11. Galimberti M., *Rubber Clay Nanocomposites: Science, Technology, Applications*, John Wiley and Sons, 2011, 601.
12. Lorenz H., Fritzsche J., Das A., Stöckelhuber K.W., Jurk R., Heinrich G., Klüppel M., *Composites Science and Technology*, 2009, **69**, 2135.
13. Chougule H., Giese U., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2006, **06**, 45.
14. 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.
15. Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K., *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 638.
16. Giese U., Kumar V., Hanel T., Giannini L., Galimberti M., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2014, **10**, 38.
17. Möwes M., Fleck F., Klüppel M., *Rubber Chem. Technol.*, 2014, **87**, 70.
18. Verdejo R., Mar Bernal M., Romasanta L.J., Lopez-Manchado M.A., *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3301.
19. Jang B. Z., Zhamu A., *J. Mat. Sci.*, 2008, **43**, 5092.
20. Gu W., Zhang W., Li X., Zhu H., Wei J., Li Z., Shu Q., Wang C., Wang K., Shen W., Kang F., Wu D., *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3367.
21. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Thomas S., Grohens Y., *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 749.
22. Sun Y., Yuan L., Liang G., Chang J., Gu A., *Polym. Compos.*, 2015, **36**, 385.
23. Ranjbar B., Mirzazadeh H., Katbab A.A., Hrymak A.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**, 32.
24. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascon J.M., Zhang J., *Carbon*, 2013, **65**, 1.
25. Kumar V., PhD Thesis, University of Milan, 2014.
26. Li Y., Wang Q., Wang T., *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 730.
27. Lang A., Karl C.W., Klüppel M., Proceedings: 10th Fall Rubber Colloquium, Hanower, 2012, 99.
28. Klüppel M., Möwes M.M., Lang A., Plagge J., Wunde M., Fleck F., Karl C.W., *Designing of Elastomer Nanocomposites: From Theory to Applications, Chapter "Characterization and Application of Graphene Nano-Platelets in Elastomers"*, Advances in Polymer Science, 319. Springer International Publishing, Switzerland, 2016, 319–360.
29. *Chemical Economics Handbook*, December 2015.
30. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascon J.M.D., Zhang J., *Carbon*, 2013, **65**, 1.
31. Pazat A., Barrès C., Bruno F., Janin C., Beyou E., *Polymer Reviews*, 2018, **58**, 403.
32. Beckert F., Trenkle S., Thomann R., Müllhaupt R., *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, **299**, 12.
33. Klüppel M., *Adv. Polym. Sci.*, 2003, **164**, 1.
34. Vilgis T.A., Heinrich G., Klüppel M., *Reinforcement of Polymer Nano-Composites*, Cambridge, Cambridge University Press, 2009, 118.

35. Vilgis T.A., Heinrich G., *Macromolecules*, 1994, **27**, 7846.
36. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S., *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228.
37. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S., *Advanced Materials*, 2010, **22**, 3906.
38. Karl C., PhD Thesis, University of Hanover, 2014.
39. Lang A., Klüppel M., 11th Fall Rubber Colloquium, Hanover, 2014.
40. Karl C.W., Lang A., Busse L., Stoll A., Weiße A., Stoll M., Klüppel M., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2012, **65/5**, 33.
41. Lang A., Klüppel M., 10th Fall Rubber Colloquium, Hanover, 2012.
42. Karl C.W., NanoCarbon Conference, Würzburg, 2018.
43. Lang A., Klüppel M., *Wear*, 2017, **380**, 15.
44. Klüppel M., Schuster R.H., Heinrich G., *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, **70**, 243.
45. Kuilla T., Bhadra, S., Yao D., Kim N.H., *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 1350.
46. Leblanc J.L., *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 627.
47. Ma J., Zhang L.-Q., Geng L., "Manufacturing Techniques of Rubber Nanocomposites"
In: *Rubber Nanocomposites*, Wiley & Sons, Chichester, 2010, 21.

Instytut IMPiB oferuje monografię autorstwa Dariusza M. Bielińskiego, Jana Mężyńskiego, Marty Tomaszewskiej oraz Aleksandry Hasza-Żałoby pt.:

„Rubber powder and its application to elastomers”



Monografia jest skierowana do szerokiego grona odbiorców: jednostek naukowych, przedstawicieli przemysłu gumowego, specjalistów zajmujących się recyklingiem odpadów gumowych, a także do osób mających zamiar inwestować w nowe projekty dotyczące recyklingu gumy. Może stanowić cenną pomoc dla studentów i nauczycieli akademickich kierunków technicznych.

Monografia zawiera interesujący materiał literaturowy i eksperymentalny dotyczący zastosowań, właściwości oraz metod otrzymywania granulatów, mialów i pyłów gumowych w wyniku recyklingu odpadów gumowych. Zawiera także liczne wyniki badań własnych w obszarze wykorzystania mialu gumowego jako składnika mieszanek kauczukowych oraz opisy metod dewulkanizacji i modyfikacji powierzchniowej.

Monografia została wydana w języku angielskim.

Cena jednego egzemplarza 50 zł+VAT5%(do ceny zostaną dołączone koszty wysyłki).

Zamówienia prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Elastomerów i Technologii Gumy; 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

e-mail: u.pawlowska@impib.pl, fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289