

特约来稿

# 功能化还原氧化石墨烯/天然橡胶导热复合材料的性能研究

庄昌昌, 崔怡雯, 段晓圆, 刘亚青, 赵贵哲, 张志毅\*  
(中北大学 纳米功能复合材料山西省重点实验室, 山西 太原 030051)

**摘要:**采用2-巯基苯并咪唑(防老剂MB, 以下简称MB)对氧化石墨烯(GO)进行还原及功能化, 同时与采用抗坏血酸(VC)对GO进行还原对比, 分别制得MB还原氧化石墨烯(rGO-MB)和VC还原氧化石墨烯(rGO-VC), 并采用胶乳共混法制备rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料, 对其性能进行研究。结果表明: MB成功还原了GO, MB接枝到了GO上; 与rGO-VC/NR复合材料相比, rGO-MB/NR复合材料具有较低的Payne效应和较高的结合胶含量, 拉伸强度和导热性能均明显提高。

**关键词:**氧化石墨烯; 还原氧化石墨烯; 功能化; 天然橡胶; 复合材料; 拉伸强度; 导热性能

**中图分类号:** TQ332; TQ330.38<sup>+7</sup>

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2021)03-0163-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.03.0163



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着5G时代的到来, 电子器件趋向于小型化、高功耗和集成化, 散热已经成为限制电子工业发展的核心问题。与传统的导热材料相比, 聚合物基导热复合材料有很多优良性能, 如柔韧性好、成本低、密度小、易加工等, 近年来在微电子领域备受关注<sup>[1-5]</sup>。

天然橡胶(NR)具有独特的弹性和柔韧性, 是散热复合材料的优良基体。但NR的导热性能相对较差, 通常需要添加一些导热填料, 如氧化物、氮化物和碳材料等来提高其导热性能<sup>[6-9]</sup>。其中, 石墨烯由于具有高导热性和高力学性能而备受关注。氧化石墨烯(GO)是一种很有前途的大批量生产石墨烯的前驱体, 抗坏血酸(VC)因其较高的还原效率而被公认为GO的还原剂。然而, 石墨烯在NR中分散性差及与NR的界面作用弱等问题导致石墨烯/NR复合材料的性能无法达到预期目标, 石墨烯的有机改性是解决这些问题的一个重要

途径。目前, 使用橡胶添加剂作为纳米填料的表面改性剂引起了研究者相当大的兴趣, 这可以有效减少纳米填料聚集并增强其与橡胶基体的界面作用<sup>[10-12]</sup>。

本工作采用2-巯基苯并咪唑(防老剂MB, 以下简称MB)对GO进行还原及功能化, 同时与采用VC对GO进行还原对比, 分别制得MB还原氧化石墨烯(rGO-MB)和VC还原氧化石墨烯(rGO-VC), 并采用胶乳共混法制备rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料, 探讨rGO-MB和rGO-VC对复合材料拉伸强度和导热性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然胶乳(固形物质量分数为0.60), 海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品; GO(粉末状), 深圳宏达昌进化科技有限公司产品; MB和VC, 阿拉丁试剂(上海)有限公司产品。

**基金项目:** 山西省科技重大专项项目(20181101010)

**作者简介:** 庄昌昌(1996—), 女, 山西临汾人, 中北大学在读硕士研究生, 主要从事导热天然橡胶的研究。

\*通信联系人(zhiy Zhang@sohu.com)

**引用本文:** 庄昌昌, 崔怡雯, 段晓圆, 等. 功能化还原氧化石墨烯/天然橡胶导热复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(3): 163-167.

**Citation:** ZHUANG Changchang, CUI Yiwen, DUAN Xiaoyuan, et al. Study on properties of functionalized reduced graphene oxide/NR thermally conductive composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(3): 163-167.

## 1.2 配方

NR 100, rGO-MB(或rGO-VC) 变量, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂RD 1, 防老剂4010NA 1, 硫黄 2, 促进剂NOBS 2。

## 1.3 主要设备和仪器

XS-K型密炼机、XL-30型开炼机和XLB-E型平板硫化机, 大连华韩橡塑机械有限公司产品; A1-7000型高低温拉力试验机和RPA8000橡胶加工分析(RPA)仪, 高铁检测仪器有限公司产品; Nicolet is50型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 美国热电公司产品; Invia型拉曼光谱仪, 英国雷尼绍公司产品; Q50型热重(TG)分析仪, 美国TA公司产品; DRL-III型热流法导热系数仪, 湘潭湘仪仪器有限公司产品。

## 1.4 试样制备

### 1.4.1 rGO-MB和rGO-VC

将0.2 g的GO粉末配置成质量分数为0.001的溶液, 将溶液加入到三口烧瓶里; 取1 g MB溶于100 mL的无水乙醇中, 再将其滴加至三口烧瓶里, 并于90 °C下磁力搅拌2 h进行反应, 反应结束后, 用抽滤装置将反应液的溶剂去除, 并用无水乙醇和去离子水交替洗涤产物5次, 将产物放置于70 °C的烘箱中烘干, 得到rGO-MB。

rGO-VC按照rGO-MB制备的类似方法制备。

### 1.4.2 混炼胶和硫化胶

将rGO-MB和rGO-VC分别加入到天然胶乳中, 使用机械搅拌装置使其与天然胶乳混合均匀, 然后滴加氯化钙溶液, 以使胶乳絮凝成块, 将凝胶块烘干即制得母胶。使用开炼机和密炼机, 以常规混炼方法将母胶与其他配方组分充分混炼均匀, 制得混炼胶。混炼胶停放24 h后, 采用平板硫化机硫化(硫化条件为150 °C × t<sub>90</sub>), 制得硫化胶。

## 1.5 测试分析

(1) 采用FTIR仪测试GO, MB和rGO-MB的FTIR谱, 测试分辨率为4 cm<sup>-1</sup>, 测试样品与溴化钾均匀混合后压制成圆片。

(2) 采用拉曼光谱仪测试GO和rGO-MB的拉曼光谱, 测试条件为: 功率 10%, 波长 514 nm, 波数 500~2 500 cm<sup>-1</sup>。

(3) 采用TG分析仪测试GO, MB和rGO-MB的

TG曲线, 测试条件为: 氮气气氛, 以10 °C · min<sup>-1</sup>的升温速率将温度从室温升至800 °C。

(4) 采用RPA仪测试混炼胶的动态性能, 测试条件为: 温度 60 °C, 频率 1 Hz, 应变范围 1%~100%。

(5) 采用萃取法测定混炼胶的结合胶质量分数。称取0.5 g混炼胶, 将其剪成碎块放入干净的铜网中, 于室温下将其浸泡在甲苯溶剂中72 h(每24 h更换一次甲苯溶剂), 最后将铜网上残留的试样放在烘箱中干燥至恒质量。结合胶质量分数(*m*)的计算公式为

$$m = \frac{w_2 - w_1 m_t / (m_t + m_r)}{w_1 m_t / (m_t + m_r)}$$

式中, *w*<sub>1</sub>为膨胀前试样质量, *w*<sub>2</sub>为干燥后试样质量, *m*<sub>t</sub>和*m*<sub>r</sub>分别为填料和橡胶在胶料中的质量分数。每种混炼胶测试3次, 结果取平均值。

(6) 拉伸强度按照GB/T 528—2009测定, 采用哑铃状试样, 拉伸速率为500 mm · min<sup>-1</sup>。

(7) 采用热流法导热系数仪测定复合材料的热导率, 每个样品测3次, 结果取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MB还原及功能化GO的原理

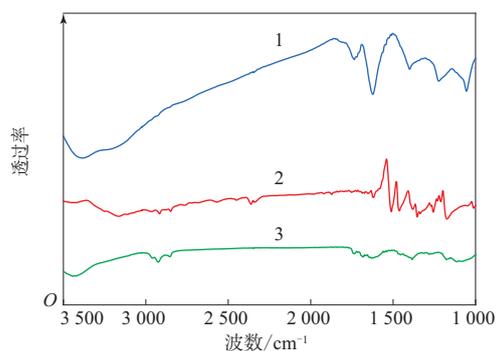
MB可以用作NR的抗氧化剂, 其巯基易被氧化, 具有良好的还原能力。MB中的巯基与GO中的环氧官能团和羟基官能团发生亲核反应, 然后进行热消除, 将GO还原为rGO; 同时MB中的巯基和氨基与GO边缘的羧基可以进行反应, MB接枝到GO上<sup>[13]</sup>, 使GO功能化。

### 2.2 FTIR分析

为了验证MB是否还原及功能化GO, 对GO, MB和rGO-MB进行FTIR分析, 结果如图1所示。

从图1可以看出, 与GO谱线相比, rGO-MB谱线上GO的C=O伸缩振动峰和C—O—C伸缩振动峰分别从1 727和1 230 cm<sup>-1</sup>处消失, 表明发生了亲核反应, 证实MB成功还原了GO。

从图1还可以看出, rGO-MB谱线上出现了新的特征峰, 1 546和1 166 cm<sup>-1</sup>处分别为苯环和C—S特征吸收峰, 说明MB成功接枝到了GO上。此外, rGO-MB谱线上MB的特征峰均有显示, 进



1—GO; 2—MB; 3—rGO-MB。

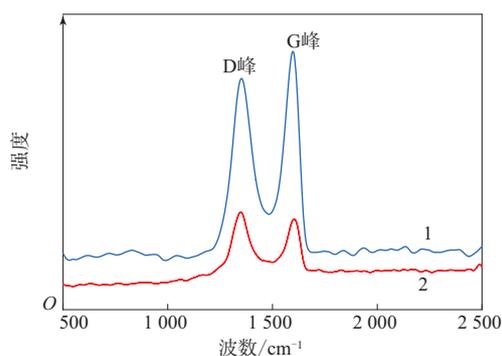
图1 GO, MB和rGO-MB的FTIR谱

Fig. 1 FTIR spectra of GO, MB and rGO-MB

一步说明MB接枝到了GO上。

### 2.3 拉曼光谱分析

通过拉曼光谱分析可以表征rGO-MB的结构变化。GO和rGO-MB的Invia拉曼光谱如图2所示。



1—GO; 2—rGO-MB。

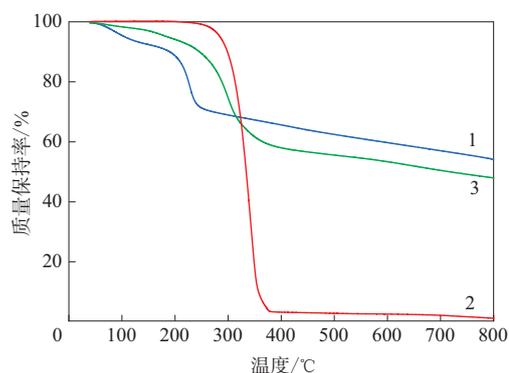
图2 GO和rGO-MB的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of GO and rGO-MB

从图2可以看出:GO和rGO-MB均在1 350和1 600  $\text{cm}^{-1}$ 处附近有明显的特征峰,分别对应D峰和G峰,其中D峰与结构缺陷和六角形晶格平移对称性的破坏有关;G峰是由碳原子中 $\text{sp}^2$ 区域 $\text{E}_{2g}$ 声子散射引起的。D峰和G峰的强度比( $I_D/I_G$ )可以用作量化碳材料的石墨化和无序化指标。对于rGO-MB,G峰移动到了1 597  $\text{cm}^{-1}$ ,接近原始石墨的峰值,也可以表明MB已成功还原GO。与GO相比,rGO-MB的 $I_D/I_G$ 增大,说明MB成功接枝到了GO上,rGO-MB的无序化增大。

### 2.4 TG分析

GO, MB和rGO-MB的TG曲线如图3所示。



注同图1。

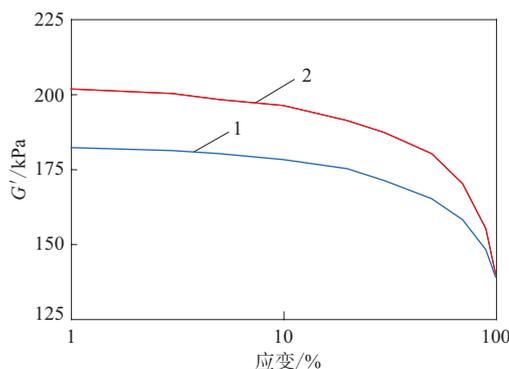
图3 GO, MB和rGO-MB的TG曲线

Fig. 3 TG curves of GO, MB and rGO-MB

从图3可以看出,温度低于100  $^{\circ}\text{C}$ 时,GO, MB和rGO-MB都有少量质量损失,这是吸附水的质量损失。在150~300  $^{\circ}\text{C}$ 间,GO和rGO-MB的质量损失较大,归因于GO含氧基团的分解,其中rGO-MB在150~240  $^{\circ}\text{C}$ 间的质量损失远远小于GO,这表明rGO-MB已经有效脱氧。与GO相比,rGO-MB在260~380  $^{\circ}\text{C}$ 的范围内显示出明显的质量损失,这与MB的质量损失几乎相同(质量损失率约为18%),因此认为rGO-MB在260~380  $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失为GO上MB的质量损失,即MB接枝率约为18%。

### 2.5 动态性能

rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料(混炼胶)的应变扫描曲线如图4所示(rGO-MB和rGO-VC用量均为1份), $G'$ 为储能模量。Payne效应是由混炼胶的微观结构变化引起的,以应变开始前



1—rGO-MB/NR复合材料; 2—rGO-VC/NR复合材料。

图4 复合材料的应变扫描曲线

Fig. 4 Strain scanning curves of composites

后对应的 $G'$ 之差(即 $\Delta G'$ )表征。 $\Delta G'$ 越小,Payne效应越低,表明填料在基体中分散良好。

从图4可以看出,当应变大于1%时,rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料的 $G'$ 随着应变的增大而减小。rGO-MB/NR复合材料的 $\Delta G'$ 小于rGO-VC/NR复合材料,说明rGO-MB比rGO-VC在NR中的分散性好。

## 2.6 结合胶含量

结合胶是指由填料物理或化学作用连接的橡胶层,其含量直观反映了填料与橡胶间界面作用的强弱。rGO-MB和rGO-VC用量为1份的rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料(混炼胶)的结合胶质量分数分别为0.249和0.197,可见rGO-MB与NR的界面作用更强,这是因为rGO-MB自身团聚较少,同时rGO-MB与NR间的化学连接使界面作用较强,导致结合胶含量增大;在rGO-VC/NR复合材料中,rGO-VC团聚较严重并且填料与橡胶基体之间的界面作用较弱,导致结合胶含量较小。

## 2.7 拉伸性能

rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料的拉伸强度如图5所示。

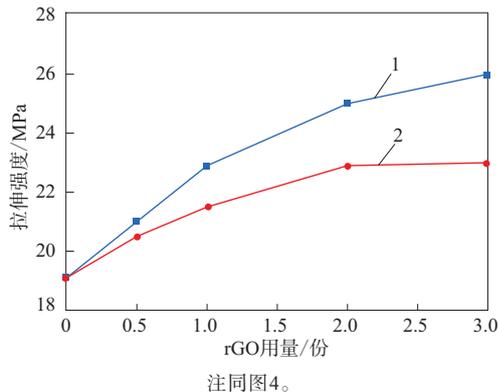


图5 复合材料的拉伸强度  
Fig. 5 Tensile strength of composites

从图5可以看出,rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料的拉伸强度分别随着rGO-MB和rGO-VC用量的增大而不断提高,当rGO-MB和rGO-VC用量相同时,rGO-MB/NR复合材料的拉伸强度比rGO-VC/NR复合材料高,且rGO-MB与rGO-VC的用量越大,差距越明显。当rGO-MB和rGO-VC的用量为3份时,rGO-MB/NR复合材

料的拉伸强度比rGO-VC/NR复合材料提高了13.1%,是不加rGO的NR硫化胶的1.36倍。这主要是由于经过MB的功能化的rGO-MB与NR之间具有较强的界面作用,在NR中的分散性较好;当rGO-MB/NR复合材料受到外力拉伸时,rGO-MB填料网络和NR橡胶分子链会一起承受外力,从而提高了复合材料的拉伸性能。

## 2.8 导热性能

rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料的热导率如图6所示。

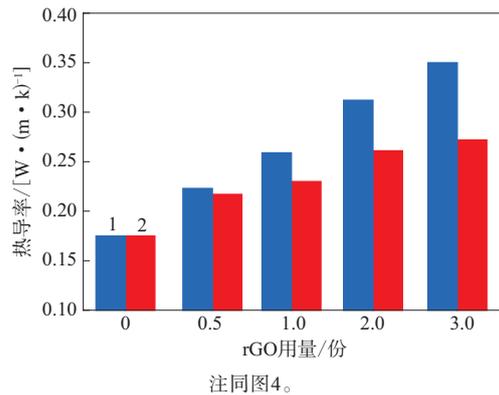


图6 复合材料的热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of composites

从图6可以看出,与不加rGO的NR硫化胶相比,rGO-MB/NR和rGO-VC/NR复合材料的热导率均有所提高。当rGO-MB和rGO-VC用量相同时,rGO-MB/NR复合材料的热导率高于rGO-VC/NR复合材料,且rGO-MB与rGO-VC用量越大,差距越大。当rGO-MB和rGO-VC用量为3份时,rGO-MB/NR复合材料的热导率比rGO-VC/NR复合材料提高了28.7%,是不加rGO的NR硫化胶的2倍。这是因为经过MB功能化的rGO-MB可以均匀分散在NR中,且与NR界面作用增强,从而使界面热阻降低,搭建了良好的导热通路,从而提高了复合材料的导热性能。

## 3 结论

(1) MB成功还原了GO,且MB接枝到了GO上,接枝率约为18%。

(2) 与rGO-VC/NR复合材料相比,rGO-MB/NR复合材料具有较低的Payne效应和较高的结合胶含量,拉伸强度和导热性能均明显提高。

## 参考文献:

- [1] 胡思聪, 吴丰顺, 莫丽萍, 等. 聚合物基热界面材料的研究现状[J]. 电子元件与材料, 2018, 37(12): 1-8.  
HU S C, WU F S, MO L P, et al. Research status of polymer-based thermal interface materials[J]. Electronic Components and Materials, 2018, 37(12): 1-8.
- [2] 冯涛, 张新军. 导热橡胶技术的研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(9): 569-574.  
FENG T, ZHANG X J. Research progress of thermal conductive rubber technology[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(9): 569-574.
- [3] 杨云帆. 导热天然橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.  
YANG Y F. Preparation and properties of thermal conductive natural rubber composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [4] 谢婵, 彭富忠. 导热高分子材料的研究与应用分析[J]. 低碳世界, 2019, 9(12): 268-269.  
XIE C, PENG F Z. Research and application analysis of thermal conductive polymer materials[J]. Low Carbon World, 2019, 9(12): 268-269.
- [5] 周聪, 胡芹, 江学良, 等. 聚合物基导热复合材料的制备与性能研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2019, 37(4): 193-197.  
ZHOU C, HU Q, JIANG X L, et al. Progress of fabrication and thermal conductivity for polymer composites[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymers, 2019, 37(4): 193-197.
- [6] 苏甜, 谢丽丽, 郑龙, 等. 偶联剂KH550改性氧化石墨烯/聚苯乙烯磺酸钠及其与丁苯橡胶的复合材料性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(12): 908-916.  
SU T, XIE L L, ZHENG L, et al. Coupling agent KH550 modified GO/PSS and properties of KH550-GO/PSS/SBR composites[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(12): 908-916.
- [7] 宋成芝, 谢华, 胡国新, 等. 氧化石墨烯对本征石墨烯在NR基体中的分散促进作用研究[J]. 功能材料, 2019, 50(8): 8201-8204.  
SONG C Z, XIE H, HU G X, et al. Promoting effect of graphene oxide on the dispersion of pristine graphene in natural rubber[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(8): 8201-8204.
- [8] 杨波, 刘亚青, 赵贵哲, 等. 改性白炭黑/氧化石墨烯协同补强NR的研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(4): 272-275.  
YANG B, LIU Y Q, ZHAO G Z, et al. Study on synergistic reinforcement of NR with modified silica/graphene oxide[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(4): 272-275.
- [9] 温彦威, 张旭敏, 殷标, 等. 改性氧化石墨烯对不同橡胶硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 99-104.  
WEN Y W, ZHANG X M, YIN B, et al. Effects of modified graphene oxide on properties of different rubber vulcanizates[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(2): 99-104.
- [10] AN D, CHENG S, XI S, et al. Flexible thermal interfacial materials with covalent bond connections for improving high thermal conductivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2019(383): 123-151.
- [11] LIM L P, JUAN J C, HUANG N M, et al. Enhanced tensile strength and thermal conductivity of natural rubber graphene composite properties via rubber-graphene interaction[J]. Materials Science and Engineering, 2019, 246(7): 112-119.
- [12] DONG H, JIA Z, CHEN Y, et al. One-pot method to reduce and functionalize graphene oxide via vulcanization accelerator for robust elastomer composites with high thermal conductivity[J]. Composites and Technology, 2018, 164(18): 267-273.
- [13] ZHANG L, LI H, LAI X, et al. Functionalized graphene as an effective antioxidant in natural rubber[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 107: 47-54.

收稿日期: 2020-10-27

## Study on Properties of Functionalized Reduced Graphene Oxide/NR Thermally Conductive Composites

ZHUANG Changchang, CUI Yiwen, DUAN Xiaoyuan, LIU Yaqing, ZHAO Guizhe, ZHANG Zhiyi

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In this study, graphene oxide (GO) was reduced and functionalized by using 2-mercaptobenzimidazole (antioxidant MB, hereinafter referred to as MB) and ascorbic acid (VC), respectively. Natural rubber (NR) composites filled with MB reduced graphene oxide (rGO-MB) and VC reduced graphene oxide (rGO-VC) were prepared by latex blending method, and their properties were studied. The results showed that, GO was successfully reduced and grafted by MB. Compared with rGO-VC/NR composites, rGO-MB/NR composites had lower Payne effect, higher content of bound rubber, and significantly improved tensile strength and thermal conductivity.

**Key words:** GO; rGO; functionalization; NR; composite; tensile strength; thermal conductivity