

石墨烯/硅橡胶复合材料性能的研究

赵 丽¹, 刘加强¹, 刘 寅¹, 吴明生¹, 梁永日², 胡海青^{1*}

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东 青岛 266042;

2. 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室/北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要:分别采用热解还原法和溶液法制备石墨烯(TrG)和 TrG/硅橡胶(MVQ)复合材料, 并对 TrG/MVQ 复合材料的导电性能和物理性能进行研究。结果表明: TrG 能够明显提高 MVQ 的导电性能, 随着 TrG 用量的增大, TrG/MVQ 复合材料的体积电阻率明显降低, TrG 的渗滤阈值为 0.019 4; TrG 对 MVQ 具有补强作用, 随着 TrG 用量的增大, TrG/MVQ 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度明显提高; TrG 在 MVQ 基体中分散良好, 部分互相交错搭接在一起, 形成了贯通的导电网络。

关键词:石墨烯; 硅橡胶; 复合材料; 导电性能; 物理性能

中图分类号: TQ333.93; TQ336.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)11-0663-04

石墨烯(TrG)是碳原子以 sp^2 杂化键合而成的单层二维碳质材料, 其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环^[1-2]。TrG 这种独特的结构使其具有许多优异的特性, 如杨氏模量和热导率高, 分别为 1 060 GPa 和 $3\ 000\text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 左右^[2], 导电性能非常优异, 载流子迁移率可达 $2 \times 10^5\text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[3]。TrG 性能优异, 成本低廉, 可将其功能化后用于开发各种高性能聚合物复合材料^[2-6]。

使用硅橡胶(MVQ)制作的导电橡胶不但具有导电、耐高低温和耐老化等性能, 而且工艺性能良好, 适于制造形状复杂、结构细小的导电橡胶制品; 将其用于电器连接器材时, 能与接触面紧密贴合, 准确可靠, 富有弹性并可起到减震和密封作用^[7]。目前研发的导电 MVQ 主要应用于抗静电材料和电磁屏蔽产品中。传统的导电填料, 如炭黑和碳纳米管都存在缺陷: 炭黑需要高填充量才

能提高导电性能, 导致复合材料的加工性能和物理性能差; 碳纳米管虽然长径比很大, 但极易团聚, 且成本很高, 限制了其应用。近年来新兴的 TrG 作为导电填料受到了中外研究者的广泛关注, 但将其应用于橡胶弹性体的研究很少。

本工作将 TrG 作为导电填料制备 TrG/MVQ 复合材料, 并对其导电性能和物理性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ, 牌号 110-2, 江苏宏达新材料股份有限公司产品; 天然鳞片石墨, 粒径为 $40\ \mu\text{m}$, 青岛瑞盛石墨有限公司产品; TrG, 实验室自制。

1.2 基本配方

MVQ 100, 硫化剂 DCP 1, TrG 变量。

1.3 试样制备

1.3.1 TrG

采用调整后的 Hummers^[8]法(溶液法)制备氧化石墨: 将 5 g 天然鳞片石墨和 3.75 g 硝酸钠放入烧瓶中, 在冰水浴下加入 230 mL 硫酸到烧瓶中, 搅拌约 30 min 后, 将 15 g 高锰酸钾缓慢加入到烧瓶中, 持续搅拌 2 h, 再在室温下搅拌 5 d 后将 500 mL 质量分数为 0.05 的硫酸稀溶液缓

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20944004); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2012EMM003); 青岛市科学基础研究项目[12-1-4-3-(7)-jch]; 国家质检总局公益性项目(201010009)

作者简介:赵丽(1987—), 女, 新疆克拉玛依人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事高分子复合材料及石墨烯/橡胶复合材料的研究。

* 通信联系人

慢加入到烧瓶中(温度控制在 60 ℃ 以内),然后升温至 98 ℃,持续搅拌 2 h 后将温度降至 60 ℃,加入 15 mL 双氧水,然后冷却至室温并搅拌 2 h。将得到的混合液先用配置的质量分数为 0.03 的硫酸和质量分数为 0.005 的双氧水混合稀溶液洗 7 次,接着用质量分数为 0.03 的盐酸稀溶液洗 3 次,再用质量分数为 0.006 的盐酸稀溶液洗 3 次,最后用去离子水洗至 pH 值为 6~7,干燥后得到氧化 TrG。将干燥的氧化 TrG 在氮气保护下高温热解还原为 TrG^[9-10]。

1.3.2 TrG/MVQ 复合材料

将 MVQ 溶解于四氢呋喃中,形成均一 MVQ 溶液;同时将 TrG 分散于四氢呋喃中,超声处理 1 h,超声功率为 150 W;然后将 MVQ 溶液和 TrG 悬浮液进行混合,搅拌下超声处理 30 min,超声功率 90 W;在搅拌条件下,于 50 ℃ 下将溶剂四氢呋喃蒸发除去,抽真空干燥;在开炼机上通过机械法加入硫化剂,然后在平板硫化机上进行一段硫化(硫化条件为 160 ℃/10 MPa × t_{90}),最后进行二段硫化(硫化条件为 200 ℃/10 MPa × 4 h)制得 TrG/MVQ 复合材料。

1.4 性能测试

1.4.1 物理性能

邵尔 A 型硬度采用 LX-A 型橡胶硬度计(上海险峰电影机械厂产品)按照 GB/T 531—1999《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测定。拉伸性能采用 AI-700M 型实验机(中国台湾高铁科技股份有限公司产品)按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力性能的测定》进行测定,拉伸速率为 500 mm · min⁻¹。

1.4.2 导电性能

体积电阻率(ρ_v)大于 10⁶ Ω · cm 时,导电性能采用 PC-68 型高阻计(上海百贺仪器科技有限公司产品)进行测定; ρ_v 小于 10⁶ Ω · cm 时,导电性能采用 MODEL SZT-2000 型四探针测试系统(广州半导体材料研究所产品)进行测定。

1.4.3 扫描电子显微镜(SEM)分析

将复合材料在液氮中淬断,并对断面进行喷金处理,然后采用 JSM-6700F 型 SEM(日本电子公司产品)观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 导电性能

TrG 用量对 TrG/MVQ 复合材料 ρ_v 的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出:随着 TrG 用量的增大,TrG/MVQ 复合材料的 ρ_v 呈快速下降的趋势;当 TrG 用量小于 1 份时,TrG/MVQ 复合材料的 ρ_v 变化缓慢;当 TrG 用量为 1 份时,TrG/MVQ 复合材料的 ρ_v 为 10¹¹ Ω · cm;当 TrG 用量为 2 份时,TrG/MVQ 复合材料的 ρ_v 突降到 10⁵ Ω · cm,表现出导电性能。分析认为:当 TrG 用量小于 1 份时,TrG 间距较大,即 TrG 间的接触很少,橡胶主要靠较远距离的电子跃迁导电,电子跃迁需要冲破自身势垒的限制,而 TrG 间距较大时电子突破势垒较困难,导致复合材料的 ρ_v 变化缓慢;当 TrG 用量大于 1 份时,TrG 粒子间的距离缩小呈接触状态,即形成导电网络,使复合材料的导电性能迅速提高, ρ_v 迅速减小;TrG 用量为 2 份时 ρ_v 出现突降是由于 TrG 为二维平面结构,在 MVQ 中更易接近或呈接触状态形成导电网络。TrG 的渗滤阈值(体积电阻率发生突变的导电填料的质量分数)为 0.019 4(TrG 用量为 2 份)。

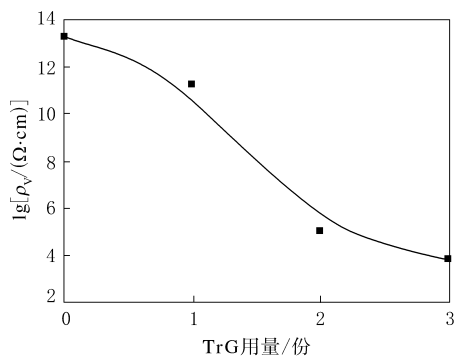


图1 TrG 用量对 TrG/MVQ 复合材料 ρ_v 的影响

2.2 物理性能

TrG 用量对 TrG/MVQ 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度的影响分别如图 2 和 3 所示。从图 2 和 3 可以看出:随着 TrG 用量的增大,TrG/MVQ 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度逐渐提高;当 TrG 用量为 3 份时,TrG/MVQ 复合材料的邵尔 A 型硬度提高到 47 度,比 MVQ (邵尔 A 型硬度为 20 度)提高了 27 度,拉伸强

度提高到 3.04 MPa,比 MVQ(拉伸强度为 0.22 MPa)提高了近 14 倍,可见 TrG 对 MVQ 具有优异的补强效果。分析认为,这是由 TrG 的结构特点及其在 MVQ 中分散良好决定的。TrG 有很大的比表面积,H. C. Schniepp 等^[6]通过氮吸附比表面积测试法测得 TrG 比表面积约为 $2\,630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,其与 MVQ 有巨大的接触面积,易生成结合橡胶;TrG 的皱褶结构抑制了其在 MVQ 中的团聚,使其具有良好的分散性;此外,TrG 片层上的氧化基团与 MVQ 分子中的氧形成氢键作用,增强了 TrG 与 MVQ 分子的相互作用,限制了 MVQ 的分子运动,故对 MVQ 表现出优异的补强增硬效果。

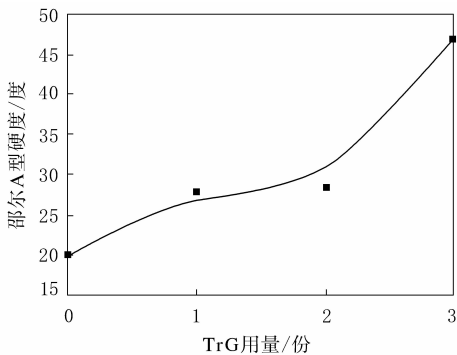


图 2 TrG 用量对 TrG/MVQ 复合材料邵尔 A 型硬度的影响

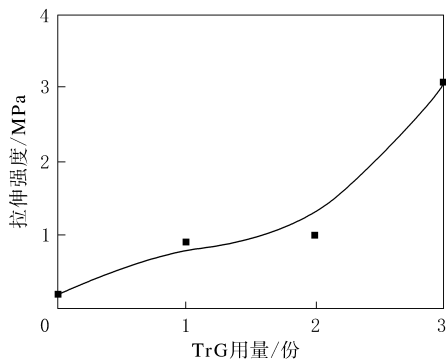
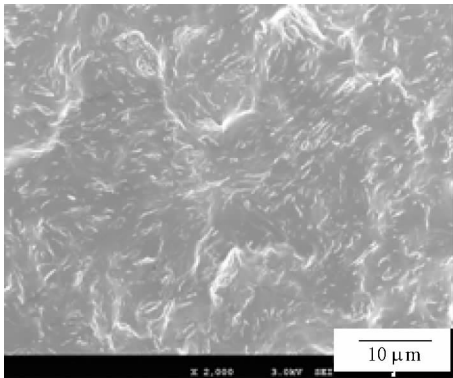


图 3 TrG 用量对 TrG/MVQ 复合材料拉伸强度的影响

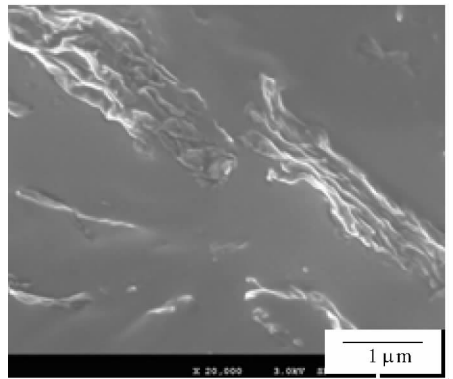
2.3 SEM 分析

TrG/MVQ 复合材料(TrG 用量为 3 份)低温淬断断面的 SEM 照片如图 4 所示。

从图 4(a)可以看出,总体上 TrG 在 MVQ 基体中分散良好,部分互相交错搭接在一起,形成了贯通的导电网络,因此在 TrG 填充量很低时 TrG/MVQ 复合材料的 ρ_v 就出现了突变,渗透阈



(a)放大 2 000 倍



(b)放大 2 万倍

图 4 TrG/MVQ 复合材料低温淬断断面的 SEM 照片
值为 0.019 4。

从图 4(b)可以看出,TrG 的表面不是呈光滑平整的形态,而是呈现出像蠕虫状皱褶的形貌,出现了韧性断裂,表明 TrG 与 MVQ 间产生了较强的相互作用。经拉曼光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)分析测试表明,石墨经氧化后表面有氧化基团(如 C—O 和 C—O—C)存在^[11],原来 sp^2 杂化键合的二维平面结构受到了破坏,使得 TrG 出现 sp^3 杂化键合的非平面结构,造成了 TrG 表面呈现出皱褶状的形貌;此外,也可能是由于试验中对 TrG 进行超声处理,造成了 TrG 的翘曲变形。这种皱褶结构能防止 TrG 片层重新堆叠,减少团聚,改善其在橡胶中的分散性。TrG 很大的比表面积使其有更多的活性吸附点,TrG 中保留的氧化基团可以与 MVQ 中的氧形成氢键作用,因此 TrG 和 MVQ 能够形成有效的界面结合和实现力学性能的有效承载转换。

3 结论

(1)TrG 能够明显提高 MVQ 的导电性能,随

着 TrG 用量的增大, TrG/MVQ 复合材料的 ρ_v 明显降低, TrG 的渗滤阈值为 0.019 4。

(2) TrG 对 MVQ 具有补强作用, 随着 TrG 用量的增大, TrG/MVQ 复合材料的邵尔 A 型硬度和拉伸强度明显提高。

(3) TrG 在 MVQ 基体中分散良好, 部分互相交错搭接在一起, 形成了贯通的导电网络。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Sasha Stankovich, Dmitriy A D, Geoffrey H B D, et al. Graphene-based Composite Materials[J]. Nature, 2006, 442: 282-286.
- [3] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultra High Electron Mobility in Suspended Graphene[J]. Solid State Commun. , 2008, 146(9): 351-355.
- [4] Park S, Ruoff R S. Chemical Methods for the Production of Graphenes[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(4): 217-

224.

- [5] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide[J]. Phys. Chem. B, 2006, 110(17): 8535-8539.
- [6] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite[J]. Chem. Mater. , 2007, 19(18): 4396-4404.
- [7] 张洁, 冯圣玉. 导电硅橡胶理论研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 87-90.
- [8] Hummer W S, Offerman R E. Preparation of Graphite Oxide[J]. J. Am. Chem. Soc. , 1958, 80(6): 1339.
- [9] Hu H Q, Zhao L, Liu J Q, et al. Enhanced Dispersion of Carbon Nanotube in Silicone Rubber Assisted by Graphene[J]. Polymer, 2012, 53(15): 3378-3385.
- [10] Hu H Q, Liu Y, Wang Q, et al. A Study on the Preparation of Highly Conductive Graphene[J]. Mater. Lett. , 2011, 65(17-18): 2582-2584.
- [11] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets[J]. Nano Let. , 2008, 8(1): 36-41.

收稿日期: 2013-05-15

Study on Property of Graphene/Silicone Rubber Composite

ZHAO Li¹, LIU Jia-Qiang¹, LIU Yin¹, WU Ming-sheng¹, LIANG Yong-ri², HU Hai-qing¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Graphene(TrG) was prepared by using a thermal reduction method, the TrG/silicone rubber (MVQ) composites were prepared via solution method, and the electrical conductivity and physical properties of TrG/MVQ composites were investigated. The results showed that, TrG could significantly improve the electrical conductivity of MVQ, and with the increase of addition level of TrG, the volume resistivity of TrG/MVQ composite was decreased obviously. The percolation threshold of TrG was 0.019 4. TrG also showed reinforcing effect in MVQ, and with the increase of addition level of TrG, the Shore A hardness and tensile strength of TrG/MVQ composite increased significantly. TrG could be well dispersed in MVQ matrix and the grapheme sheets stacked and interlaced together, so that TrG could form a conductive network through MVQ.

Key words: graphene; silicone rubber; composite; electrical conductivity; physical property

欢迎订阅 2014 年《橡胶工业》《轮胎工业》杂志