

湿法混炼氧化石墨烯/天然橡胶复合材料的性能研究

杨春影, 吴明生

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用湿法混炼工艺制备氧化石墨烯(GO)/天然橡胶(NR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:加入GO的胶料门尼粘度增大, t_{10} 和 t_{90} 延长,硫化胶的物理性能、导电性能和导热性能提高,储能模量增大,损耗因子减小;随着GO用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 先延长后缩短,硫化胶的定伸应力增大,拉伸强度和撕裂强度先增大后减小,导电性能变化不大,导热性能总体提高;当GO用量为2份时,复合材料的综合性能最佳,GO在复合材料中的分散性最好。

关键词:氧化石墨烯;天然胶乳;湿法混炼;物理性能;导电性能;导热性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-05

自复合材料领域学者通过微机械剥离法从高定向石墨晶体中剥离出单原子厚度的石墨微片晶体(即石墨烯)以来,石墨烯一直以其超高的机械强度和柔韧性^[1-2]、非凡的光学透过率^[3-4]、异常高的电子迁移率^[5]、超高的热导率^[6]和良好的化学稳定性等优异特性而在材料领域备受关注。石墨烯是已知最薄的材料,并且具有极大的比表面积^[7],故存在较强的范德华力^[8],使其具有疏水性和易团聚的特点,因此很难直接通过机械混合法在橡胶基体中达到良好的分散。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的一种衍生物^[9],与石墨烯的结构大体相同,只是在一层碳原子构成的二维空间无限延伸的基面上连接有大量含氧基团^[10]。GO虽然表面存在的大量缺陷使其失去导电性,机械强度也有所降低。但与其他填料相比,GO的机械性能仍然很好,并且具有阻隔性好、成本低等特点,已成功用于橡胶的纳米改性。Lian Hunqin等^[11]将GO分散于十六烷基三甲基溴中,再加入丁基橡胶(IIR)/己烷溶液中形成胶状悬浮体,以制备GO/IIR复合材料。Yan Ning等^[12]将GO超声分散在天然胶乳中,凝聚得到GO/天然橡胶(NR)母料,再通过动态硫化过程与高密度聚乙烯(HDPE)和NR混合制备GO/

NR/HDPE复合材料。GO表面含有大量的极性基团,可与极性聚合物形成良好的界面相互作用,对极性聚合物具有较好的补强功能。Li Yuqi等^[13]将GO/二甲基甲酰胺悬浮液加入丁腈橡胶(NBR)/丙酮溶液中共混制备GO/NBR纳米复合材料。

GO比表面积大,简单的机械共混很难使其在橡胶中达到良好的分散,但是GO具有良好的润湿性和表面活性,使其能够在稀碱水和纯水中分散而形成稳定的胶状悬浮液。因此,本工作采用湿法混炼工艺,将GO溶液与天然胶乳通过高压喷射装置混合制备GO/NR复合材料,以期GO在NR中得到很好的分散,从而使NR胶料性能得以改善。

1 实验

1.1 主要原材料

质量分数为0.6的离心浓缩天然胶乳,泰国产品;质量分数为0.1的GO溶液,高通科技有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,硫黄 2.5,促进剂DM 0.7,GO 变量。

1.3 主要设备和仪器

XSK-160B型开炼机,上海轻工业机械技术研究所产品;DMG-0.8/30型空气压缩机,德蒙(上海)压缩机械有限公司产品;DGG-9053A型电

作者简介:杨春影(1990—),女,黑龙江绥化人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高分子材料先进成型加工技术的研究。

E-mail:1466736811@qq.com

热恒湿鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司产品;GT-7080S2型门尼粘度仪、GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-AI-7000M型电子拉力机和PC-68型数字高阻计,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;HS-100T-RTMO-907型硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;JSM-7500型扫描电子显微镜(SEM),日本JOSL公司产品;DTC-300型导热仪,美国TA公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪(PRA),美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 GO/NR母炼胶

称取250 g天然胶乳,加500 mL去离子水稀释到质量分数为0.2,将质量分数为0.1的石墨烯浆体(0,15,30和45 g)与稀释后的天然胶乳进行混合、搅拌,然后用高压喷射装置在1 MPa压力下进行雾化处理,收集雾化后的混合溶液,倒入搪瓷盘中放入烘箱,在60 °C下烘干48 h,制成2 mm左右的薄膜。

1.4.2 GO/NR硫化胶

将母炼胶投入开炼机上,辊筒温度为60 °C;待其包辊后割刀两次,加入氧化锌、硬脂酸,混炼3 min;吃料完毕后左右3/4割刀各3次,加入促进剂DM、硫黄,混炼3 min;吃料完毕后左右3/4割刀各3次,薄通打三角包5次,排气,下片;混炼胶在硫化机上硫化,条件为145 °C/10 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 分析测试

1.5.1 SEM分析

将GO/NR复合材料拉断后对断面进行喷金处理,采用SEM观察其微观结构。

1.5.2 物理性能

拉伸性能和撕裂强度分别按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测试,拉伸速率为500 mm $\cdot$ min⁻¹,其中撕裂强度测试采用直角形试样。

1.5.3 导电性能

采用数字高阻计测试导电性能,试样为直径100 mm、厚度2 mm左右的圆片,电压取100 V。

1.5.4 导热性能

采用导热仪测试导热性能,试样厚度为2 mm

左右,直径为50 mm,测试温度为25 °C。

1.5.5 动态力学性能

采用RPA测试动态力学性能,应变扫描条件为:温度 60 °C,频率 0.1 Hz,应变范围 0.28%~100%。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

GO用量对GO/NR胶料门尼粘度和硫化特性的影响如表1所示。

表1 GO用量对GO/NR胶料硫化特性的影响

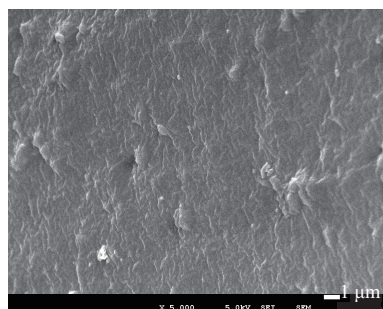
项 目	GO用量/份			
	0	1	2	3
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	18	23	23	22
硫化仪数据(150 °C)				
F_L /(dN $\cdot$ m)	0.64	0.84	0.91	0.83
F_{max} /(dN $\cdot$ m)	13.05	13.89	14.32	14.13
$F_{max}-F_L$ /(dN $\cdot$ m)	12.41	13.05	13.41	13.30
t_{10} /min	3.87	4.23	4.68	4.28
t_{90} /min	18.17	19.67	20.25	19.37

从表1可以看出:加入GO后胶料的门尼粘度、 F_L 和 F_{max} 均增大, t_{10} 和 t_{90} 延长;但随着GO用量的增大,胶料的门尼粘度变化不明显, F_L 和 F_{max} 先增大后减小,这是因为随着GO用量的增大,结合胶含量增大,GO用量为2份时 F_L 和 F_{max} 最大,GO用量为3份时由于GO较多而发生了团聚; $F_{max}-F_L$ 可以在一定程度上反映交联程度的大小,随着GO用量的增大,胶料的 $F_{max}-F_L$ 先增大后减小,GO用量为2份时交联密度最大;胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均随着GO用量的增大而先延长后缩短,这是由于GO表面的含氧基团与GO片层共同作用所致,GO表面的羟基、羧基、环氧基等含氧基团吸附促进剂,延长了硫化时间,并且GO片层也会阻碍硫化,但GO用量达到3份时,GO会发生团聚,对促进剂的吸附和片层的阻碍作用有所减弱。

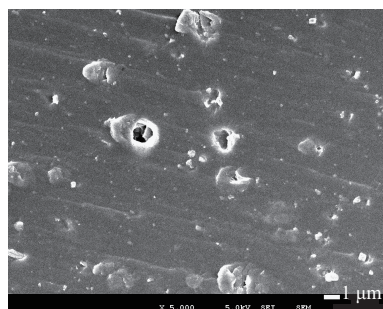
2.2 SEM分析

GO/NR复合材料的SEM照片如图1所示。

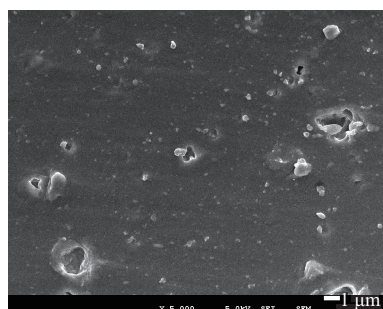
从图1可以看出:添加1份GO时,由于添加量较小,GO零星地分布在NR基体中;添加2份GO时,可以明显看到GO均匀地分散在基体中,但是有少量小的GO聚集体分散在其中;添加3份GO时,可以看到大量的空穴,说明GO发生了团聚,与橡胶基体的结合变差,在拉伸过程中,GO聚集体发



(a) 1份GO



(b) 2份GO



(c) 3份GO

放大5 000倍。

图1 GO/NR复合材料的SEM照片
生剥离,因此在断面表面产生空穴。

2.3 物理性能

GO用量对GO/NR复合材料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:随着GO用量的增大,复合材

表2 GO用量对GO/NR复合材料物理性能的影响

项 目	GO用量/份			
	0	1	2	3
邵尔A型硬度/度	36	37	37	37
100%定伸应力/MPa	0.62	0.66	0.72	0.74
300%定伸应力/MPa	1.27	1.39	1.56	1.63
拉伸强度/MPa	16.8	18.4	22.9	20.0
拉断伸长率/%	821	833	856	816
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	28	30	31	30

料的100%和300%定伸应力逐渐增大,硬度几乎没有变化;拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均先增大后减小,GO用量为2份时复合材料的拉伸强度和撕裂强度分别提高了36.3%和10.7%。分析认为,一方面由于GO片层具有较高的强度,另一方面由于天然胶乳是橡胶粒子的水分散体,橡胶粒子的最外层由吸附的蛋白质、类酯及脂肪酸组成的保护层,蛋白质上的氨基会与GO表面的羟基形成氢键,脂肪酸则会与GO表面的羟基脱水缩合,因此天然胶乳与GO具有良好的相容性,复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度随GO用量的增大而增大,但是GO用量为3份时,GO发生团聚,导致物理性能下降。

2.4 导电性能

GO用量对GO/NR复合材料导电性能的影响如图2所示。

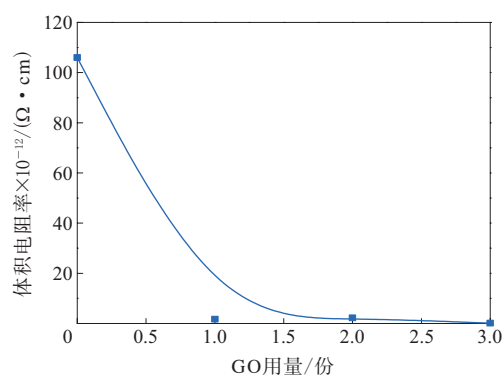


图2 GO用量对GO/NR复合材料导电性能的影响

从图2可以看出,加入GO后复合材料的体积电阻率明显减小,导电性能提高,但随着GO用量的增大,体积电阻率变化并不明显。理论上讲,GO表面的含氧官能团会破坏石墨烯的共轭结构,从而失去导电性,而图2显示复合材料的导电性能却有所增强,可能是在烘干过程中,GO受热,部分片层表面的羟基和环氧基分解成二氧化碳和水蒸气,当气体压力大于层间的范德华力时就会发生剥离,从而产生部分石墨烯,提高了复合材料的导电性能。

2.5 导热性能

GO用量对GO/NR混炼胶和硫化胶导热性能的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着GO用量的增大,GO/NR混炼胶和硫化胶的热导率均呈增大趋势,且硫

化胶的热导率比混炼胶显著增大,在GO用量为3份时热导率从 $0.142 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 增大到 $0.261 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$,提高了83.8%。分析认为,GO在 100°C 及以上温度下将出现脱羧反应,硫化过程中 145°C 的温度会使GO表面的含氧基团裂解生成水蒸气和二氧化碳等气体,使GO层间产生剥离,提高了GO在复合材料中的分散性。因此,相比GO/NR混炼胶,硫化胶的导热性能显著提高。

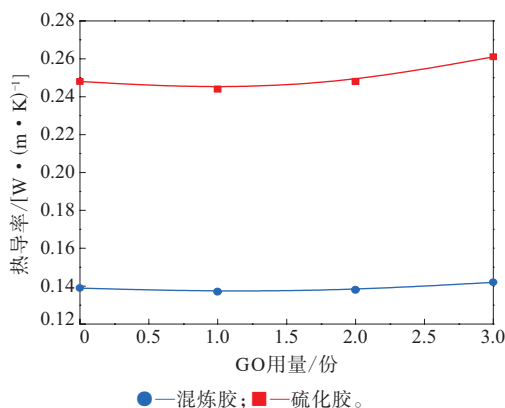


图3 GO用量对GO/NR混炼胶和硫化胶导热性能的影响

2.6 动态力学性能

不同GO用量的GO/NR复合材料的应变扫描曲线如图4所示, G' 为储能模量, ε 为应变, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图4(a)可以看出,随着GO用量的增大,不同应变下的 G' 有所增大,这是因为填料粒子在分子链比较柔顺、可以自由运动的NR中自发聚集,以降低其表面能,从而形成三维网络结构,使复合材料的 G' 有所增大。

GO用量为0,1,2和3份时,复合材料的 $\Delta G'$ 分别为42.11,45.80,46.98和49.05 MPa。可以看出,添加3份GO时复合材料的 $\Delta G'$ 明显大于添加1份GO时,这可以用Payne效应来解释:当GO用量达到3份时,形成了填料网络,GO片层之间团聚,随着应变的增大,填料网络遭到破坏,因此 G' 下降比较大;另一方面,GO表面的羧基与NR中蛋白质分子链上的氨基形成的氢键遭到破坏,也会使 G' 减小。

从图4(b)可以看出,加入GO后复合材料的 $\tan\delta$ 减小,这是因为GO吸附橡胶分子链以及GO与NR中蛋白质间的氢键作用阻碍了GO的滑移,因此在应变作用下所需的能耗较低, $\tan\delta$ 减小,但当应

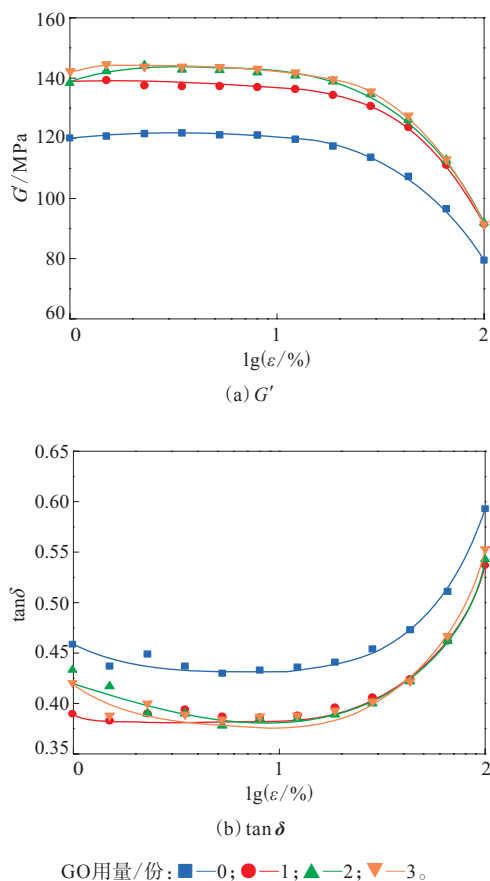


图4 不同GO用量的GO/NR复合材料的应变扫描曲线
变达到一定值后 $\tan\delta$ 增大,这是因为分子链之间相对滑移,需要的能量增大,所以 $\tan\delta$ 也增大。

3 结论

(1) 随着GO用量的增大,GO/NR混炼胶的门尼粘度变化不大; F_L 和 $F_{\max}$ 先增大后减小, t_{10} 和 t_{90} 先延长后缩短,在GO用量为2份时均达到最大值。

(2) SEM分析显示,随着GO用量的增大,GO在NR基体中的分散性变差。

(3) 随着GO用量的增大,GO/NR复合材料的定伸应力逐渐增大,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小,当GO用量为2份时,复合材料的物理性能最佳。

(4) 加入GO后,GO/NR复合材料的导电性能显著提高,但随着GO用量的增大,复合材料的导电性能变化不大。

(5) 随着GO用量的增大,GO/NR混炼胶和硫化胶的热导率均呈增大趋势,且硫化胶的导热性

能明显优于混炼胶。

(6) 加入 GO 后, GO/NR 复合材料的储能模量增大, $\tan\delta$ 减小, 但随着 GO 用量的增大, $\tan\delta$ 变化不大。

参考文献:

- [1] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321 (5887): 385–388.
- [2] Schniepp H C, Kudin K N, Li J L, et al. Bending Properties of Single Functionalized Graphene Sheets Probed by Atomic Force Microscopy[J]. ACS Nano, 2008, 2 (12): 2577–2584.
- [3] Gusynin V P, Sharapov S G, Carbotte J P. Unusual Microwave Response of Dirac Quasiparticles in Graphene[J]. Phys. Rev. Lett., 2006, 96 (25): 256802–1–4.
- [4] Dawlaty J M, Shivaraman S, Chandrashekar M, et al. Measurement of Ultrafast Carrier Dynamics in Epitaxial Graphene[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92 (4): 042116–1–3.
- [5] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene[J]. Nature, 2005, 438 (7065): 201–204.
- [6] 匡达, 胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28 (3): 235–245.
- [7] 李明华, 邵梦珠, 周康, 等. 碳材料在橡胶中的应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (11): 697–702.
- [8] Li Xu, Zhao Weifeng, Chen Guohua. Research Progress in Preparation and Characterization of Graphenes[J]. Materials Review, 2008, 22 (8): 48–52.
- [9] 崔隽雷, 刘力, 毛迎燕, 等. 氧化石墨烯/炭黑/乳聚丁苯橡胶纳米复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (8): 453–457.
- [10] Szabo T, Tombacz E, Illes E, et al. Enhanced Acidity and pH-dependent Surface Charge Characterization of Successively Oxidized Graphite Oxides[J]. Carbon, 2006, 44 (3): 537–545.
- [11] Lian Hunqin, Li Shuxin, Liu Kelong, et al. Study on Modified Grapheme/Butyl Rubber Nanocomposites [J]. Polymer Engineering and Science, 2011, 51 (11): 2254–2260.
- [12] Yan Ning, Xia Hesheng, Wu Jinkui, et al. Compatibilization of Natural Rubber/High Density Polyethylene Thermoplastic Vulcanizate with Graphene Oxide through Ultrasonically Assisted Latex Mixing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127 (2): 933–941.
- [13] Li Yuqi, Wang Qihua, Wang Tingmei, et al. Preparation and Tribological Properties of Grapheme Oxide/Nitrile Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (2): 730–738.

收稿日期: 2016–08–22

Properties of Graphene Oxide/NR Composites by Wet Mixing Method

YANG Chunying, WU Mingsheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The graphene oxide (GO)/NR composites were prepared by wet mixing method, and its properties were investigated. The results showed that, for the compound added GO, the Mooney viscosity increased, t_{10} and t_{90} extended, the physical properties, electrical conductivity and thermal conductivity of the vulcanizate improved, storage modulus increased and loss factor decreased. As the addition level of GO increased, the t_{10} and t_{90} of the compound first extended and then shortened, the modulus of the vulcanizate increased, tensile strength and tear strength first increased and then decreased, electrical conductivity changed little, thermal conductivity overall improved. When the addition level of GO was 2 phr, the comprehensive properties of the composite was the best, and dispersion of GO in NR matrix was the best.

Key words: grapheme oxide; natural rubber latex; wet mixing; physical property; electrical conductivity; thermal conductivity; dynamic mechanical property