

应用理论

隔离结构还原氧化石墨烯/天然橡胶导电复合材料的制备及其电性能研究

马小凡, 胡云浩, 毕红华, 孙举涛*

(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)

摘要:以氧化石墨烯(GO)和天然胶乳为主要原材料,通过冷冻干燥技术制备具有隔离结构的还原氧化石墨烯(RGO)/天然橡胶(NR)导电复合材料,对其电性能进行研究。结果表明:通过冷冻干燥法在NR基体中构筑RGO隔离结构,RGO/NR复合材料的交流电导率和介电常数随RGO体积分数的增大而增大;隔离结构大幅降低了复合材料的电逾渗阈值,并赋予复合材料优异的应变敏感特性。

关键词:隔离结构;还原氧化石墨烯;天然橡胶;导电复合材料;电性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ332

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)07-0498-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.07.0498



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

导电橡胶复合材料兼具优异的导电性能和橡胶的柔性,在柔性传感器领域广泛应用。用开炼和密炼等常规方法制备的导电橡胶复合材料中导电填料(炭黑、石墨烯、碳纳米管)形成随机分布结构,可使橡胶转变为良导体,但较高的逾渗阈值和导电填料含量会降低复合材料对外部刺激响应的敏感性,同时还导致复合材料的柔性下降和加工难度增大,难以满足下一代柔性传感器的要求^[1-7]。因此在不牺牲导电性能和力学性能的情况下,制备具有超低逾渗阈值的高导电橡胶复合材料以增强传感材料的灵敏度是当前面临的一个重大挑战。

目前,降低导电橡胶复合材料逾渗阈值最有效的方法是在基体内建立隔离结构导电网络^[8-12]。Y. LUO等^[13]通过静电相互作用使带正电荷的改性石墨烯与带负电荷的天然胶乳粒子自组装,经乙酸共凝沉后热压,制备出具有隔离结构的

石墨烯/橡胶复合材料。Y. ZHAN等^[14]通过石墨烯在天然胶乳和静态热压中自组装,制备了导电性能和水蒸气渗透性良好以及力学强度高的具有隔离结构的石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料。C. HE等^[15]采用胶乳混合联合原位还原技术,制备了具有隔离网络的环氧化天然橡胶/石墨烯复合材料。

本工作将氧化石墨烯(GO)溶液与天然胶乳混合,利用冷冻干燥技术制备出具有隔离结构的还原GO(RGO)/NR导电复合材料,并对其电性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳,青岛双蝶集团股份有限公司产品;GO,深圳市中森领航科技有限公司产品;抗坏血酸,国药集团化学试剂有限公司产品;配合剂分散体,上海朗丽化学有限公司产品。

基金项目:山东省重点研发计划项目(2018GSF117019)

作者简介:马小凡(1996—),男,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事导电橡胶复合材料的制备及性能研究。

*通信联系人(sjt-hit@163.com)

引用本文:马小凡,胡云浩,毕红华,等.隔离结构还原氧化石墨烯/天然橡胶导电复合材料的制备及其电性能研究[J].橡胶工业,2021,68(7):498-502.

Citation: MA Xiaofan, HU Yunhao, BI Honghua, et al. Preparation and electrical conductivity of RGO/NR conductive composites with isolation structure[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(7): 498-502.

1.2 主要设备和仪器

MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;VC-150T-3-FTMO-3-RT型真空平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;JY99-2D型超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司产品;低温冰箱,广州傲雪制冷设备有限公司产品;LGJ-10型冷冻干燥机,北京松原华兴科技有限公司产品;DZ-2A型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司产品;JEM-2100型透射电子显微镜(TEM),日本电子公司产品;Concept-80型介电阻抗谱仪,德国Novocontrol Technologies公司产品;Z005型万能电子拉力试验机,德国Zwick公司产品;2460型Keithley数字源表,美国Keithley仪器公司产品。

1.3 试样制备

将GO加入去离子水中并超声分散1.5 h,制得浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的GO溶液;将GO溶液与天然胶乳机械搅拌1 h,加入配合剂分散体再搅拌0.5 h;将复合胶乳放入低温冰箱中冷冻,再转移至冷冻干燥机直至完全干燥;将冻干物浸入抗坏血酸溶液,在 60°C 恒温水浴锅中还原2.5 h,过滤, 60°C 下真空干燥直至恒质量;将产物在平板硫化机上于 150°C 下硫化,得到具备隔离结构的RGO/NR复合材料。

1.4 测试分析

(1) TEM分析:将RGO/NR复合材料超薄切片后,用TEM观察RCO在NR基体中的分散状态。

(2) 电性能:采用介电阻抗谱仪测试RGO/NR复合材料的交流电导率和介电常数,测试频率范围为 $1 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 。

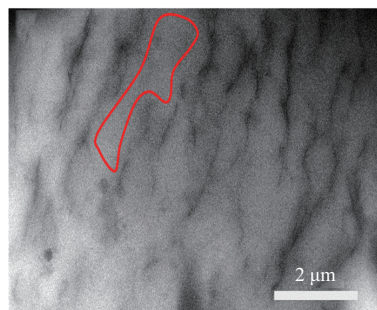
(3) 应变传感性能:采用万能电子拉力试验机在室温下进行RGO/NR复合材料的拉伸测试,采用数字源表同步记录电阻变化。

2 结果与讨论

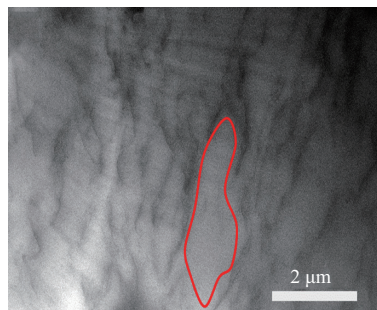
2.1 TEM分析

RGO/NR复合材料的TEM照片如图1所示。

从图1可以看出,RGO在NR基体中相互搭接,构建出完整的隔离结构导电网络。GO通过氢键作用包覆在天然胶乳粒子表面,在冷冻过程中冰晶的生长排斥NR和GO,NR与GO片之间的冰晶充当



(a) 材料表面



(b) 材料内部

图1 RGO/NR复合材料的TEM照片

Fig. 1 TEM photos of RGO/NR composites

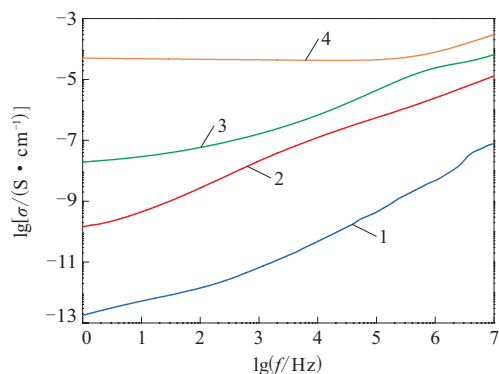
隔离结构网络形成的模板,再经过冷冻干燥方式将冰除去,使隔离结构网络完整保存。在硫化阶段由于熔融橡胶(NR)的高粘度,RGO无法在NR内部扩散,使隔离结构得以保存。

RGO在NR基体内形成的隔离结构与随机分布结构相比,RGO被分配到特定的区域内,从而在一定的填料含量下显著提高导电通路的有效密度,即由较小体积分数的RGO构建有效的导电网络,从而大幅降低RGO/NR复合材料的逾渗阈值,在较小RGO体积分数下赋予复合材料良好的导电性能。在受到外部应力的作用时这种特殊的填料分布状态易变化,使填料接触面积改变,从而产生更高的应变灵敏度,因此在RGO/NR复合材料中构建隔离网络将是制备高性能传感材料的一条可行之路。

2.2 电性能

RGO/NR复合材料的交流电导率(σ)随频率(f)的变化曲线如图2所示。

从图2可以看出,在相同频率下,RGO的体积分数越大,RGO/NR复合材料的电导率越大。以 1 Hz 为基准,NR胶料的电导率为 $1.7 \times 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而RGO体积分数为0.008时,复合材料的



1—NR胶料。RGO/NR复合材料中RGO体积分数:2—0.004;

3—0.006;4—0.008。

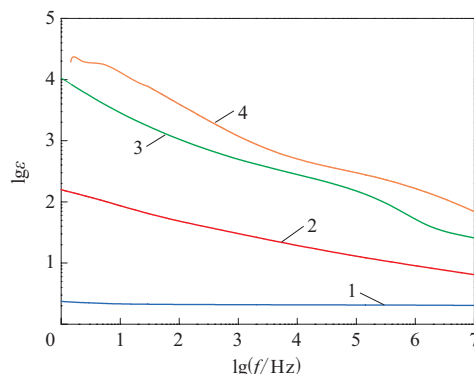
图2 RGO/NR复合材料的交流电导率随频率变化曲线
Fig.2 Frequency dependence of AC conductivity of

RGO/NR composites

电导率为 $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,比NR胶料增大了8个数量级。另外,NR/RGO复合材料的电导率表现出较强的频率依赖性,而随着RGO体积分数的增大,复合材料的电导率的频率依赖性逐渐减弱,在试验范围内,当RGO体积分数为0.004时,复合材料的电导率随频率增大的增幅跨越5个数量级;当RGO体积分数为0.008时,复合材料的电导率随频率增大的增幅不超过1个数量级。

RGO体积分数处于逾渗阈值以下时,RGO被绝缘NR基体隔离,这种阻碍可视为具有一定势能的势垒。由于微观粒子具有波动性,即使电子不具有足够的能量从势垒顶部翻越过势垒,它们仍然能够在势垒的一边消失,而在势垒的另一边出现,因而可以在相互靠近但并不接触的导电粒子之间进行电子传递,RGO粒子之间电子的跳跃传输是复合材料电导率的频率依赖性的主要原因。RGO体积分数增大到逾渗阈值以上时,RGO粒子之间相互接触,在NR基体中构建连续导电网络使电子流通,因此RGO/NR复合材料的电导率的频率依赖性随RGO体积分数的增大而逐渐减小。当RGO体积分数为0.008时,RGO在NR基体中构筑完整的导电网络。对比随机分布结构RGO/NR复合材料的逾渗阈值(体积分数为0.036),证明隔离结构可以大幅降低RGO/NR复合材料的逾渗阈值。

RGO/NR复合材料的介电常数(ϵ)随频率的变化曲线如图3所示。



注同图2。

图3 RGO/NR复合材料的介电常数随频率变化曲线
Fig.3 Frequency dependence of dielectric constant of

RGO/NR composites

从图3可以看出:在测试频率范围内,NR胶料的介电常数基本没有变化,介电常数在2.03~2.36之间;在相同频率下,随着RGO体积分数的增大,RGO/NR复合材料在低频区域的介电常数急剧增大。此外,RGO/NR复合材料的介电常数表现出很强的频率依赖性,随着频率的增大,介电常数逐渐减小。

复合材料介电常数的增大与Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) 界面极化效应有关,RGO的加入提高了界面极化能力,使RGO/NR复合材料的介电常数增大。随着RGO体积分数的增大,RGO粒子之间的距离减小使界面极化作用越来越显著,从而使复合材料的介电常数逐渐增大。介电常数的频率依赖性是由界面极化效应和偶极极化综合作用的结果,频率的增大使得RGO与NR基体的界面积累诱导电荷的速度跟不上外加电场的变化速度,积累的诱导电荷减少,同时高频率下偶极子反转跟不上电场的速度,某些偶极子停止反转,导致RGO/NR复合材料的介电常数随频率的增大而减小。

2.3 应变传感性能

当应变速率为 4.5 min^{-1} 、RGO体积分数为0.006时,RGO/NR复合材料在拉伸应变过程中的相对电阻随应变的变化曲线如图4所示。

导电复合材料应变传感的响应机理主要是受外力(拉伸、压缩或弯曲等)场作用时高分子基体分子链发生位移,致使分布其中的导电网络发生破坏与重排,导电填料之间的接触面积发生变化

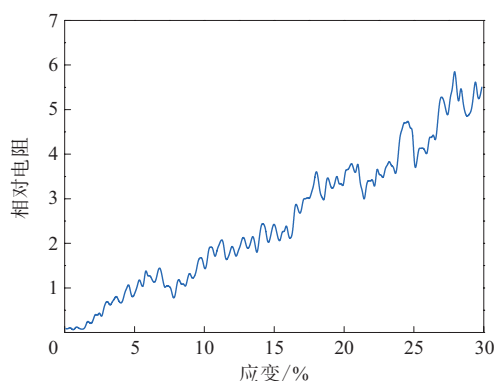


图4 RGO/NR复合材料的相对电阻随应变变化曲线

Fig.4 Strain dependence of relative resistance of RGO/NR composites

而改变接触电阻,导致复合材料的电阻变化。

从图4可以看出,随着应变的增大,RGO/NR复合材料的相对电阻总体呈增大趋势,这是复合材料内部导电网络的破坏与重排共存的结果。RGO形成的导电网络有众多的连接点,在拉伸过程中橡胶分子链受力滑移,某些导电网络的连接点断开,致使RGO的接触面积减小,复合材料的电阻增大。

3 结论

(1) 将GO与天然胶乳混合后冷冻,再通过冷冻干燥,制备出RGO/NR导电复合材料。TEM分析表明,RGO在NR基体内彼此搭建而形成隔离结构。

(2) RGO/NR复合材料的交流电导率和介电常数随RGO体积分数的增大而增大,隔离结构大幅降低了复合材料的逾渗阈值,并赋予复合材料优异的应变敏感特性。

参考文献:

- [1] 金范龙,赵森,王宏,等. 石墨烯类复合材料电磁屏蔽研究进展[J]. 塑料科技,2019,47(1):129-133.
JIN F L, ZHAO M, WANG H, et al. Research progress on electromagnetic shielding of graphene-based composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(1): 129-133.
- [2] 刘平,黄英,廉超,等. 基于炭黑填充导电橡胶的压力传感器非线性特性[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(8):72-75.
LIU P, HUANG Y, LIAN C, et al. Nonlinear characteristic of pressure-sensitive sensor based on conductive rubber filled by carbon black[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(8): 72-75.

- [3] 董勇,陈善勇,刘俊红. 导电复合橡胶研究进展[J]. 贵州化工, 2009,34(4):14-17,23.
DONG Y, CHEN S Y, LIU J H. Research progress of conductive rubber composites[J]. *Guizhou Chemical Industry*, 2009, 34(4): 14-17, 23.
- [4] 丁俊香,葛运建,徐菲,等. 基于导电橡胶的一种新型类皮肤触觉传感器阵列[J]. 传感技术学报,2010,23(3):315-321.
DING J X, GE Y J, XU F, et al. Study of a new type skin liked arrayed tactile sensor based on conductive rubber[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2010, 23(3): 315-321.
- [5] 曾敏,伍江涛,冯猛,等. 碳系填料在聚合物基导电复合材料中的应用[J]. 橡胶工业,2010,57(6):378-382.
ZENG M, WU J T, FENG M, et al. Application of carbon based fillers in polymer based conductive composites[J]. *China Rubber Industry*, 2010, 57(6): 378-382.
- [6] 董慧民,钱黄海,程丽君,等. 石墨烯/橡胶导电纳米复合材料的研究进展[J]. 材料工程,2017,45(3):17-27.
DONG H M, QIAN H H, CHENG L J, et al. Research progress in graphene/rubber conducting nanocomposites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(3): 17-27.
- [7] SRINIVASARAO Y, HANUM Y R, CHAN C H, et al. Electrical properties of graphene filled natural rubber composites[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 812: 263-266.
- [8] 代坤,张荣正,郑国强,等. 具有隔离结构的导电高分子复合材料的研究进展[J]. 高分子通报,2012(6):12-19.
DAI K, ZHANG R Z, ZHENG G Q, et al. Progress on conductive polymer composites with segregated conductive network[J]. *Polymer Bulletin*, 2012(6): 12-19.
- [9] PANG H, XU L, YAN D X, et al. Conductive polymer composites with segregated structures[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(11): 1908-1933.
- [10] HUANG Q, TANG Z, WANG D, et al. Engineering segregated structures in a cross-linked elastomeric network enabled by dynamic cross-link reshuffling[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10: 231-236.
- [11] LIN Y, LIU S, PENG J, et al. Constructing a segregated graphene network in rubber composites towards improved electrically conductive and barrier properties[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 131(2): 40-47.
- [12] ZHAN Y, LI Y, MENG Y, et al. Electric heating behavior of reduced oxide graphene/carbon nanotube/natural rubber composites with macro-porous structure and segregated filler network[J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2411.
- [13] LUO Y, ZHAO P, YANG Q, et al. Fabrication of conductive elastic nanocomposites via framing intact interconnected graphene networks[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 100: 143-151.
- [14] ZHAN Y, LAVORGNA M, BUONOCORE G, et al. Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex

mixing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22 (21) : 10464-10467.

[15] HE C, SHE X, PENG Z, et al. Graphene networks and their influence on free-volume properties of graphene-epoxidized

natural rubber composites with a segregated structure: Rheological and positron annihilation studies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17 (18) : 12175-12184.

收稿日期: 2021-02-23

Preparation and Electrical Conductivity of RGO/NR Conductive Composites with Isolation Structure

MA Xiaofan, HU Yunhao, BI Honghua, SUN Jutao

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

Abstract: Using graphene oxide (GO) and NR latex as the main raw materials, reduced graphene oxide (RGO)/natural rubber (NR) conductive composites with isolation structure were prepared by freeze-drying technology, and its conductivity properties were studied. The results showed that the isolation structure of RGO was constructed in NR matrix by freeze-drying method, and the AC conductivity and dielectric constant of RGO/NR composites increased with the increase of RGO volume fraction. The isolation structure greatly reduced electrical percolation threshold of the composites and endowed the composites with excellent strain-sensitive characteristics.

Key words: isolation structure; RGO; NR; conductive composite; conductivity property

专利三则

由南宁学院申请的专利(公布号 CN 112067098A, 公布日期 2020-12-11)“一种橡胶粉体积质量的双计量称重系统及其使用方法”, 涉及的双计量称量系统包括粉末入料端、粉末称量端和粉末出料端。粉末入料端包括入料箱, 入料箱内设斜坡状的料斗, 入料箱两侧位于料斗中间部位设有卡槽, 卡槽内插拔式装配安装板, 安装板上设有筛网, 入料箱内部设有固定轴, 固定轴上旋转套设有活动桨叶, 料斗末端设有推进螺杆, 通过推进螺杆将粉末推送到后端的粉末称量端内进行粉末称量处理, 粉末出料端设于粉末称量端后端, 将称量后的粉末出料。该发明能够蒸发掉粉末内含有的水分, 使粉末能够保持干燥, 避免胶粉存贮、运输、外界环境湿度变化而导致胶粉内含有水分, 从而致使胶料混炼时胶粉用量不准确的问题。

由广东亿达汽车密封件股份有限公司申请的专利(公布号 CN 112092269A, 公布日期 2020-12-18)“一种双色橡胶油封模具”, 涉及的双色橡胶油封模具包括压注模、上模、中模、下模和模芯。上模位于压注模下方, 中模和模芯设于上模与下模之间, 上模顶端设有向下凹陷的料腔一

和料腔二, 压注模底部结构与料腔一和料腔二相配合, 中模、下模和模芯配合形成凹腔, 下模与中模和模芯连接处设有撕边槽, 上模底部设有环状凸台, 环状凸台伸入到下模凹腔内与模芯侧面构成用于容纳内密封体的型腔一, 环状凸台伸入到下模凹腔内与中模侧面构成用于容纳外密封体的型腔二。该双色橡胶油封模具能够使具有两种不同颜色的胶料的油封产品在模具中同时硫化成型。

由威固技术(安徽)有限公司申请的专利(公布号 CN 112111107A, 公布日期 2020-12-22)

“一种吊耳用加工性能优异的三元乙丙橡胶及其制备方法”, 涉及的三元乙丙橡胶(EPDM)胶料配方为: 充油EPDM(低门尼粘度) 100~175, 炭黑 60~80, 氧化锌 4~6, 增塑剂 20~40, 润滑剂 1~3, 防老剂 1~3, 硫黄S-80 0.2~0.6, 秋兰姆类促进剂 0.7~1.5, 噻唑类促进剂 2.5~3.5。该发明通过采用低门尼粘度EPDM并优化硫化体系, 赋予胶料良好的流动性, 提高了注射成型模具的注射速度, 从而改善了橡胶吊耳制品的加工性能, 减少了产品流痕和熔接痕等缺陷, 提高了产品合格率和生产效率, 降低了生产成本。

(本刊编辑部 赵敏)