

原材料·配方

## 氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的制备及性能研究

刘雅琼<sup>1</sup>, 王广克<sup>2</sup>, 李文鹏<sup>3</sup>, 刘海波<sup>4</sup>, 史昌明<sup>5</sup>, 王斌<sup>6</sup>

(1. 国网经济技术研究院有限公司, 北京 102209; 2. 国网智能电网研究院, 北京 102211; 3. 国网内蒙古东部电力有限公司 呼伦贝尔供电公司, 内蒙古 呼伦贝尔 021100; 4. 国网内蒙古东部电力有限公司, 内蒙古 呼和浩特 010000; 5. 国网内蒙古东部电力有限公司 电力科学研究院, 内蒙古 呼和浩特 010020; 6. 国网浙江省电力有限公司 金华供电公司, 浙江 金华 321001)

**摘要:** 采用机械共混法制备氧化石墨烯/氟橡胶复合材料, 研究复合材料的硫化特性、耐绝缘介质苄基甲苯浸渍性能、阻尼性能和物理性能, 并对其加工性能进行优化。结果表明: 氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的耐苄基甲苯浸渍性能优异; 氧化石墨烯能够有效增大复合材料的拉伸强度; 阻尼填料受阻酚HP1098能够增大复合材料的损耗因子, 拓宽阻尼温域; 惰性端基液体氟弹性体能够有效提高复合材料的加工性能。

**关键词:** 氟橡胶; 氧化石墨烯; 复合材料; 耐介质性能; 阻尼性能; 加工性能

**中图分类号:** TQ333.93; TQ330.38<sup>+</sup>3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2022)03-0187-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0187



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

特高压输变电设备具有远距离输送、大容量、低损耗、少占地的综合优势, 特高压输变电技术为解决我国能源分布不均衡、实现能源大范围优化配置提供了条件。随着我国“新基建”决策的落地, 可以预见, 特高压输变电工程在未来的发展将更加迅猛<sup>[1-3]</sup>。在特高压输变电工程带动下, 我国特高压输变电设备的国产化技术水平不断提高, 实现了“中国创造”和“中国引领”。但国产输变电设备的振动噪声普遍偏高, 随着我国环保法律法规的日益严格和人民对噪声污染的日益关注, 输变电设备噪声过大问题亟待攻克。滤波电容器是换流站主要噪声源之一<sup>[4-5]</sup>, 滤波电容器的噪声是电容器内部元件在介质中电场力作用下引起的振动产生的, 噪声声功率级可达105 dB(A)。由于滤波电容器体积较小、结构紧凑、安装位置高、数量庞大等原因, 其噪声问题一直未得到有效解决, 目

前已成为输变电工程噪声控制的难点, 通过减振降噪手段, 解决滤波电容器的本体噪声问题是目前的重点研究方向<sup>[6-10]</sup>。

橡胶材料具有特殊的粘弹性, 拥有良好的阻尼降噪特性, 可解决输变电设备的本体噪声问题, 因为滤波电容器芯子处于绝缘介质苄基甲苯之中, 因此要求滤波电容器的阻尼橡胶材料拥有良好的耐苄基甲苯浸渍性能。氟橡胶是分子链中碳原子结合氟原子而形成的一种高分子弹性体, 由于其分子结构中含有氟原子, 氟橡胶具有优异的耐老化性能、耐腐蚀性能、耐高温性能<sup>[11-15]</sup>。

本工作采用机械共混法制备氧化石墨烯/氟橡胶复合材料, 研究石墨烯/氟橡胶复合材料的硫化特性、耐苄基甲苯浸渍性能、阻尼性能和物理性能, 并对其加工性能进行优化, 以期氟橡胶在滤波电容器中的应用奠定基础。

**基金项目:** 国家电网公司总部科技项目(5455DW170028)

**作者简介:** 刘雅琼(1991—), 女, 山东德州人, 国网经济技术研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事电力技术相关的研究。

**E-mail:** 825477467@qq.com

**引用本文:** 刘雅琼, 王广克, 李文鹏, 等. 氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(3): 187-191.

**Citation:** LIU Yaqiong, WANG Guangke, LI Wenpeng, et al. Preparation and properties of graphene oxide/fluororubber composites[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 187-191.

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

氟橡胶, 牌号2602, 山东华夏神舟新材料有限公司产品; 惰性端基液体氟弹性体和端羧基液体氟弹性体(羧基质量分数为1.48%), 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司产品; Hummers法氧化石墨烯, 北京化工大学制备; 受阻酚HP1098, 江苏华立明化工有限公司产品。

### 1.2 试验配方

氟橡胶 100, 惰性端基液体氟弹性体或端羧基液体氟弹性体 变量, 氧化石墨烯 变量, 受阻酚HP1098 变量, 氧化镁 2, 硫化剂AF 1.5。

### 1.3 主要设备和仪器

SY-KLJ-6型开炼机, 青岛亚华机械有限公司产品; XLB系列平板硫化机, 上海浦大液压机械制造有限公司产品; M-3000型无转子硫化仪和XB-220A型天平, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; XD-121W型万能材料试验机, 上海信任达仪器有限公司产品; DMA8000型动态热力学分析仪, 美国PE公司产品; DHG-9030A型电鼓风烘箱, 上海标承实验仪器有限公司产品; WH-9029型门尼

粘度计, 宁波伟恒检测仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

采用机械共混法制备氧化石墨烯/氟橡胶复合材料, 工艺流程如图1所示。

(1) 混炼工艺。在开炼机上, 先将氟橡胶包辊塑炼, 然后依次加入氟弹性体、氧化石墨烯、小料和硫化剂, 薄通、打三角包, 混炼均匀。

(2) 硫化工艺。采用平板硫化机进行一段硫化, 硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ ; 二段硫化在真空烘箱中进行, 硫化条件为 $250\text{ }^{\circ}\text{C} \times 3\text{ h}$ 。

### 1.5 测试分析

硫化特性采用无转子硫化仪按照GB/T 16584—1996进行测试; 样条体积采用天平称量样条质量、采用排水法测试其密度, 通过计算得出; 物理性能采用万能材料试验机按照GB/T 528—2009进行测试; 损耗因子采用动态热力学分析仪进行测试, 采用拉伸模式, 试样尺寸为 $40\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ , 测试频率为125 Hz, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为 $-60 \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 采用应变控制, 应变幅值为0.05%, 预紧力为0.01 N; 门尼粘度采用门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2016

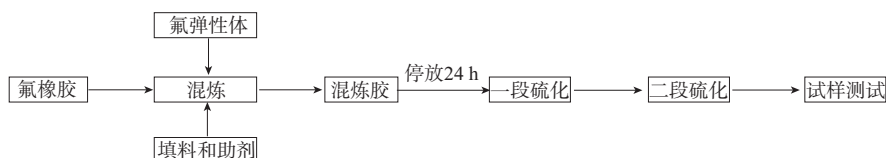


图1 氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的制备工艺流程示意

Fig. 1 Preparation process diagram of graphene oxide/fluororubber composites

进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

氟橡胶的自身力学强度偏低, 可以采用纳米片层填料氧化石墨烯对其补强。不同用量氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的硫化曲线如图2所示(惰性端基液体氟弹性体质量分数为10%, 受阻酚HP1098用量为0)。

从图2可以看出, 随着氧化石墨烯用量的增大, 胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 无明显改变, 说明氧化石墨烯对胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 影响不大。氧化石墨烯用量为0时, 胶料的 $F_L$ 和 $F_{max}$ 均较小, 加入氧化石墨烯后, 胶料

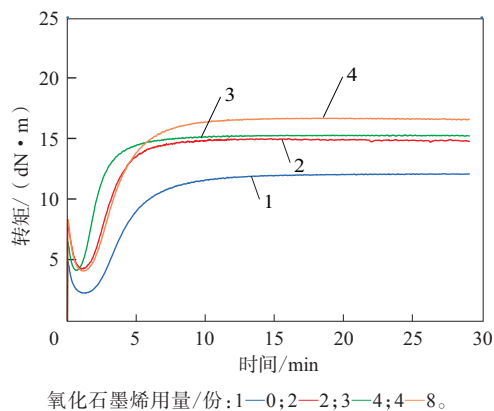


图2 不同用量氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的硫化曲线

Fig. 2 Curing curves of different dosages graphene oxide/fluororubber composites

的 $F_L$ 和 $F_{max}$ 明显增大,补强效果显著,且随着氧化石墨烯用量的增大, $F_{max}-F_L$ 增大,说明硫化胶的交联密度增大。

2.2 耐苄基甲苯浸渍性能

将硫化胶按照规定尺寸裁成样条,称取每个样条原始质量和体积,然后在80℃下的滤波电容器绝缘介质苄基甲苯中浸泡72 h,取出后用滤纸吸干样条表面,再称其质量并测试其密度,计算其体积变化。不同用量氧化石墨烯/氟橡胶复合材料在苄基甲苯中浸泡后的体积变化如图3所示(惰性端基液体氟弹性体质量分数为10%,受阻酚HP1098用量为0)。

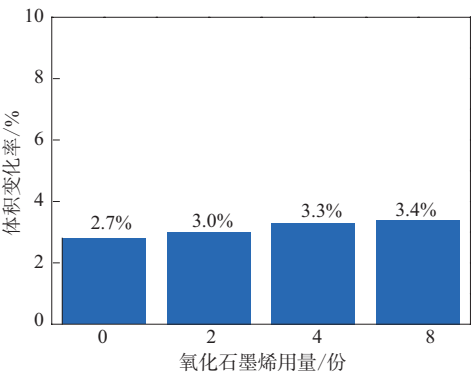


图3 不同用量氧化石墨烯/氟橡胶复合材料在苄基甲苯中浸泡后的体积变化率  
Fig.3 Volume change rates of different dosage graphene oxide/fluororubber composites after immersion in benzyl toluene

从图3可以看出,在苄基甲苯中浸泡后,硫化胶的体积变化率随氧化石墨烯用量增大而略有增大,但均不大于4%,具有良好的耐苄基甲苯浸渍性能。分析认为,氟橡胶分子链没有不饱和键,同时氢原子被氟原子取代,极性极强的氟原子与非极性的绝缘介质分子不相容,从而使其难以渗透进入橡胶基体,故硫化胶的溶胀性低。

2.3 物理性能

不同用量氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的物理性能如表1所示(惰性端基液体氟弹性体质量分数为10%,受阻酚HP1098用量为0)。

由表1可以看出:随着氧化石墨烯用量的增大,硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度增大,说明氧化石墨烯对氟橡胶具有较好的补强效果;当氧化石墨烯用量达到8份时,硫化胶的拉伸强度达到

表1 不同用量氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的物理性能  
Tab.1 Physical properties of different dosage graphene oxide/fluororubber composites

| 项 目                        | 氧化石墨烯用量/份 |      |      |      |
|----------------------------|-----------|------|------|------|
|                            | 0         | 2    | 4    | 8    |
| 300%定伸应力/MPa               | 9.8       | 10.2 | 11.7 | 12.1 |
| 拉伸强度/MPa                   | 9.8       | 10.2 | 12.9 | 13.2 |
| 拉断伸长率/%                    | 356       | 301  | 302  | 342  |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 23        | 24   | 25   | 27   |

13.2 MPa。

2.4 阻尼性能

氟橡胶阻尼材料在滤波电容器中应用时,由于电容器芯子产生热量,电容器绝缘介质苄基甲苯温度在室温以上,但氟橡胶的玻璃化温度低于0℃,且阻尼温域偏低,因此需要通过一定方法来提升氟橡胶阻尼材料的阻尼特性。本试验采用极性小分子阻尼填料受阻酚HP1098来提升氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的阻尼性能。不同受阻酚HP1098用量的氧化石墨烯/氟橡胶复合材料损耗因子(tanδ)-温度曲线如图4所示(惰性端基液体氟弹性体质量分数为10%,氧化石墨烯用量为2份)。

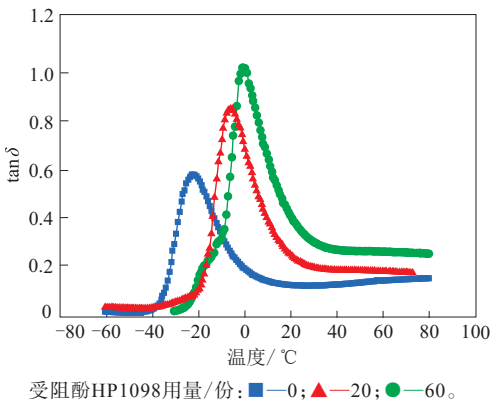


图4 不同受阻酚HP1098用量的氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的tanδ-温度曲线  
Fig.4 The tanδ-temperature curves of graphene oxide/fluororubber composites with different hindered phenol HP1098 dosages

从图4可以看出,当受阻酚HP1098用量达到60份后,硫化胶的tanδ峰值达到1.1左右,比未加受阻酚HP1098的硫化胶增大了80%以上,同时峰温也升高了28℃左右,接近室温。更重要的是,当受阻酚HP1098用量达到60份时,硫化胶的有效阻尼温域从约-15℃一直延续到约38℃,温域宽度达到50℃左右。由此可知,通过添加小分子阻尼填料

受阻酚HP1098可以有效提升硫化胶的阻尼性能。分析认为,受阻酚HP1098小分子与极性橡胶基体间存在强烈的氢键网络作用,当氢键网络在动态行为中遭到破坏时会大量吸收能量,从而显著提高硫化胶的 $\tan\delta$ 峰值和有效阻尼温域。

## 2.5 加工性能

氟橡胶虽然具有优异的耐油性能,但其自身的门尼粘度高,开炼机混炼过程中容易出现胶料的硬度大、生热高、加工困难、混炼时间长等问题。为了保证胶料混炼的可操作性及硫化制品性能的稳定性和生产效率,采用液体氟弹性体来改善其加工性能。本试验分别采用惰性端基液体氟弹性体和羧基质量分数为1.48%的端羧基液体氟弹性体作加工助剂。不同液体氟弹性体质量分数对氧化石墨烯/氟橡胶复合材料门尼粘度的影响如图5所示(氧化石墨烯用量为2份,受阻酚HP1098用量为0)。

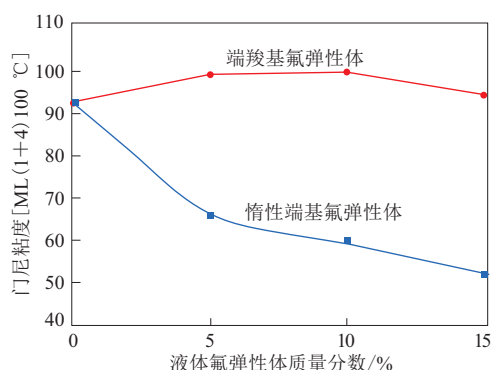


图5 液体氟弹性体质量分数对氧化石墨烯/氟橡胶复合材料门尼粘度的影响

Fig. 5 Influence of liquid fluoroelastomer mass fractions on Mooney viscosities of graphene oxide/fluororubber composites

从图5可以看出,添加惰性端基液体氟弹性体的胶料的门尼粘度明显降低,且随惰性端基液体氟弹性体质量分数的增大而降低,在试验范围内惰性端基液体氟弹性体质量分数为15%时,胶料的门尼粘度最低,为53。添加端羧基液体氟弹性体的胶料的门尼粘度随着端羧基液体氟弹性体质量分数的增大先略有提升后降低,这是因为端羧基液体氟弹性体中的羧基会与吸酸剂氧化镁反应形成离子交联,由于离子交联作用在室温条件下就会形成,因此胶料在离子交联的影响下加工性能

变差,但随着端羧基液体氟弹性体质量分数的增大,其小分子降低门尼粘度的作用越来越明显,使得胶料的门尼粘度降低。

## 3 结论

(1) 氟橡胶具有良好的耐化学介质浸渍性能,氧化石墨烯/氟橡胶复合材料经滤波电容器绝缘介质苕基甲苯浸泡(80 °C × 72 h)后的体积变化率不大于4%。

(2) 氧化石墨烯能够增大氟橡胶的交联密度,起到补强作用,当氧化石墨烯用量为8份时,氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的拉伸强度增至13.2 MPa。

(3) 受阻酚HP1098能够有效提高氟橡胶的阻尼性能,当其用量达到60份时,氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的有效阻尼温域从约-15 °C一直延续到约38 °C,温域宽度达到50 °C左右。

(4) 惰性端基液体氟弹性体能够有效改善氟橡胶的加工性能,当惰性端基液体氟弹性体质量分数为15%时,氧化石墨烯/氟橡胶复合材料的门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]由93降至53。

## 参考文献:

- [1] 刘振亚. 全球能源互联网[M]. 北京:中国电力出版社,2015.
- [2] 杨万开,印永华,班连庚,等.  $\pm 1100$  kV特高压直流系统试验方案研究[J]. 电网技术,2015,39(10):2815-2821.  
YANG W K, YIN Y H, BAN L G, et al. Study on  $\pm 1100$  kV UHVDC system commissioning test program[J]. Power System Technology,2015,39(10):2815-2821.
- [3] 董飞飞. 特高压输电技术的现状分析和发展趋势研究[J]. 陕西电力,2016,44(11):1-3,8.  
DONG F F. Research on situation and development trend of UHV power transmission and transformation technology[J]. Shaanxi Electric Power,2016,44(11):1-3,8.
- [4] 吴鹏,汲胜昌,曹涛,等. 换流站交流滤波电容器外壳振动研究[J]. 电力电容器与无功补偿,2010,31(4):37-41.  
WU P, JI S C, CAO T, et al. Study on vibration of filter capacitor case at converter station[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation,2010,31(4):37-41.
- [5] 曹涛,汲胜昌,吴鹏,等. 高压直流换流站电容器的振动与噪声特性[J]. 电工技术学报,2010,25(10):87-93.  
CAO T, JI S C, WU P, et al. Vibration and noise characteristics



- for capacitor in HVDC converter station[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2010, 25 (10): 87-93.
- [6] 倪学锋, 林浩, 严飞, 等. 特高压直流换流站滤波电容器噪声特性试验研究[J]. 高电压技术, 2010, 36 (1): 160-166.
- NI X F, LIN H, YAN F, et al. Experimental research noise characteristics of filter capacitors in UHVDC converter stations[J]. High Voltage Engineering, 2010, 36 (1): 160-166.
- [7] 黄莹, 李志远, 黄国兴, 等. 电力电容器可听噪声声功率级测试方法的研究[J]. 电力电容器与无功补偿, 2013, 34 (3): 28-34.
- HUANG Y, LI Z Y, HUANG G X, et al. Study on the test methods to the sound power level of audible noise from power capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2013, 34 (3): 28-34.
- [8] 张劲松. 高压直流换流站噪声综合治理研究[J]. 电力建设, 2007, 28 (8): 14-16.
- ZHANG J S. Research on comprehensive noise control of HVDC converter station[J]. Encyclopedia Form, 2007, 28 (8): 14-16.
- [9] 杨一鸣, 章旭雯. 特高压直流换流站设备的降噪措施[J]. 高电压技术, 2006, 32 (9): 149-152.
- YANG Y M, ZHANG X W. Study on noise reduce for equipment at UHVDC converter station[J]. High Voltage Engineering, 2006, 32 (9): 149-152.
- [10] WU P, JI S C, LI Y M, et al. Study on an audible noise reduction measure for the filter capacitors in the HVDC converter station based on the MPP absorber[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2009, 24 (4): 1756-1762.
- [11] NAIDEN S V, KARTSOVA L A, EMEL' YANOV G A. A new fluorinated polymer as a modifier for liquid chromatography and capillary electrophoresis[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2015, 70 (6): 752-756.
- [12] 崔小明. 氟橡胶的改性及应用研究进展[J]. 中国橡胶, 2015, 31 (8): 42-45.
- CUI X M. Research progress on modification and application of fluorine rubber[J]. China Rubber, 2015, 31 (8): 42-45.
- [13] YAN P X, WANG Y F, WANG M Y, et al. Preparation and characterization of fibrous sepiolite modified silane coupling agent/fluororubber nanocomposite[J]. Polymer Composites, 2017, 38 (1): 208-213.
- [14] 傅家森, 胡涛, 阎浩, 等. 丙烯酸酯橡胶/液体氟橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (2): 114-118.
- FU J S, HU T, YAN H, et al. Study on properties of ACM/liquid fluororubber blends[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (2): 114-118.
- [15] 陈明伟, 高前, 李孔标, 等. 氟橡胶低温脆化性能研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66 (6): 435-439.
- CHEN M W, GAO Q, LI K B, et al. Study on low temperature brittleness property of FKM[J]. China Rubber Industry, 2019, 66 (6): 435-439.

收稿日期: 2021-09-16

## Preparation and Properties of Graphene Oxide/Fluororubber Composites

LIU Yaqiong<sup>1</sup>, WANG Guangke<sup>2</sup>, LI Wenpeng<sup>3</sup>, LIU Haibo<sup>4</sup>, SHI Changming<sup>5</sup>, WANG Bin<sup>6</sup>

(1. State Grid Economic and Technological Research Institute Co., Ltd, Beijing 102209, China; 2. State Grid Smart Grid Research Institute, Beijing 102211, China; 3. Hulunbuir Power Supply Company of State Grid East Inner Mongolia Electric Power Co., Ltd, Hulunbuir 021100, China; 4. State Grid East Inner Mongolia Electric Power Co., Ltd, Hohhot 010020, China; 5. Electric Power Research Institute of State Grid East Inner Mongolia Electric Power Co., Ltd, Hohhot 010020, China; 6. Jinhua Power Supply Company of State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd, Jinhua 321001, China)

**Abstract:** The graphene oxide/fluororubber composites were prepared by mechanical blending. The vulcanization characteristics, resistance to benzyl toluene immersion, damping performance and physical properties of the composites were studied, and the processing properties were optimized. The results showed that graphene oxide/fluororubber composites had excellent resistance to benzyl toluene immersion, and the graphene oxide could effectively increase the tensile strength of the composites. The damping filler hindered phenol HP1098 could increase the loss factor of the composites and broaden the damping temperature range. Moreover, the liquid fluoroelastomer end-capped with inert groups could effectively improve the processability of the composites.

**Key words:** fluororubber; graphene oxide; composite; medium resistance; damping performance; processability