

应用理论

氧化石墨烯/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的制备及其耐有机溶剂渗透性能的研究

李晓鹏, 李雷, 赵越, 王立莹, 陆林, 韩国林, 李和国*

(防化研究院 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 100091)

摘要:采用改进Hummers法制备氧化石墨烯(GO),并以聚乙烯亚胺为“桥接分子”制备GO/羧基丁腈橡胶(XNBR)纳米复合材料,考察GO/XNBR纳米复合材料的微观形貌、力学性能和耐有机溶剂渗透性能。结果表明:GO与XNBR基体结合良好且分散均匀;GO/XNBR纳米复合材料的拉伸强度由纯XNBR胶料的3.9 MPa提高到7.2 MPa(GO用量为0.7份),提高了约1.8倍;随着GO用量增大,GO/XNBR纳米复合材料对有机溶剂的耐渗透时间明显延长。

关键词:羧基丁腈橡胶;氧化石墨烯;纳米复合材料;分散性;有机溶剂;耐渗透性能

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)03-0175-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.03.0175



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

现有化学防护服大多由橡胶或聚氯乙烯涂覆织物制作加工而成,这类材料对大多数有毒有害的有机溶剂(如甲苯、丙酮、乙酸乙酯、正己烷和二乙胺等)防护性较差,有机溶剂对防护服材料的穿透性强,对该类事故救援人员的生命健康造成严重威胁。因此,研制出一种耐有机溶剂溶胀且具有高阻隔性的化学防护服材料迫在眉睫。

氧化石墨烯(GO)是一种二维片状纳米材料,具有超大比表面积且表面含多种含氧官能团^[1],在诸多领域具有研究和应用价值。在聚合物复合材料领域,尤其是以二维片状石墨烯(GR)或GO掺杂的气体阻隔材料^[2-7]和防腐涂料^[8-13]等较常见。Z. TANG等^[4]采用共絮凝方法制备了GO/丁苯吡橡胶纳米复合材料,GO与丁苯吡橡胶分子链之间发生氢键作用,使GO在橡胶基体中分散良好,显著提高了复合材料的气体阻隔性。L. ZHENG等^[7]将GO与溴化丁基橡胶复合制得了一种对芥子气防护性能良好的复合材料,当GO用

量为3份时,可有效降低芥子气在复合材料中的扩散系数。H. H. DI等^[11]将三氧化二铁改性的GO与环氧涂料复合,结果表明由于GO的片状结构和固有的封堵性可以显著提高涂料的防腐蚀性能。J. C. CUI等^[12]制备了一种可交联的GO,并将其用于水性聚氨酯复合涂料中,结果表明分散良好的GO及其与聚氨酯的耐水性复合界面有利于提高涂料的耐腐性能。虽然GO/聚合物复合材料的研究报道较多,但用于有机溶剂防护的GR改性高分子材料鲜见报道。

羧基丁腈橡胶(XNBR)具有良好的防腐蚀性,其分子链上含有氰基和羧基基团,这两种基团可以作为活性位点与GO纳米片表面含有的羟基、羧基、羰基以及环氧基形成氢键^[14-15],抑或通过一个合适的“桥接分子”将XNBR与GO链接,从而进一步增强GO与XNBR之间的相互作用。

本工作以聚乙烯亚胺(PEI)为GO和XNBR之间的“桥接分子”,使GO通过PEI与XNBR之间形成

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFC08013)

作者简介:李晓鹏(1993—),男,山东青岛人,防化研究院工程师,硕士,主要从事石墨烯/橡胶纳米复合材料的制备及其应用研究。

*通信联系人(liheguo1972@126.com)

引用本文:李晓鹏,李雷,赵越,等.氧化石墨烯/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的制备及其耐有机溶剂渗透性能的研究[J].橡胶工业,2022,69(3):175-180.

Citation:LI Xiaopeng, LI Lei, ZHAO Yue, et al. Preparation of GO/XNBR nanocomposite and study on its organic solvent impermeability[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(3): 175-180.

共价键作用而均匀和稳定地分散于XNBR基体中,制得GO/XNBR纳米复合材料,并研究GO的分散机理和耐有机溶剂的渗透性能。

1 实验

1.1 主要原材料

天然鳞片GR,粒径为48 μm ,纯度为99.9%,平度市华东石墨加工厂产品;硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、过氧化氢、氯化钙和浓盐酸,北京化工厂产品;羧基丁腈胶乳(XNBRL)和XNBR,靖江市通高化工有限公司产品;氧化锌、硬脂酸和防老剂MB,上海京华化工厂有限公司产品;硫黄和硫化剂DCP,临沂尔亚化工有限公司产品;促进剂MBTS和TMTD,浙江黄岩东海化工有限公司产品;PEI、甲苯、四氢呋喃(THF)、丙酮、乙腈、二乙胺、乙酸乙酯、四氯乙烯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二氯甲烷,北京伊诺凯科技有限公司产品。

1.2 试验配方

用XNBR和GO母胶制备GO/XNBR纳米复合材料,试验配方见表1。

表1 试验配方
Tab.1 Experimental formulas

组 分	GO用量				
	0	0.3	0.5	0.7	1
XNBR	100	85	75	65	50
GO母胶 ¹⁾	0	15	25	35	50

注:其他组分和用量为氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂MB

1.5,硫黄 0.5,硫化剂DCP 2,促进剂MBTS 1,促进剂TMTD

1.5。1)GO质量分数为2%,制备方法见1.4.2。

1.3 主要设备和仪器

$\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 型两辊开炼机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;XLB-350 \times 350型平板硫化机,东方机械有限公司产品; α -Premier型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;Rigaku D/Max 2500型X射线衍射(XRD)仪,日本理学株式会社产品;G2 F20 S-TWIN型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;S-4700型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;Fast Scan 2-SYS型原子力显微镜(AFM),德国布鲁克科学仪器公司产品;3365型万能电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 GO的制备

以GR为原料,采用改进Hummers法制备GO。将10 g GR和10 g硝酸钠置入三口烧瓶中,加入200 mL浓硫酸在冰浴下搅拌30 min。将30 g高锰酸钾均分成5份,每隔12 min将其中1份加入三口烧瓶中,5份高锰酸钾加完后继续搅拌40 min,撤冰浴后升温至35 $^{\circ}\text{C}$,继续反应8 h,然后缓慢加入400 mL去离子水,控制反应温度不超过110 $^{\circ}\text{C}$ 。去离子水加完后倒出反应物并用质量分数为2%的过氧化氢水溶液清洗,最后离心得到泥浆状GO。

1.4.2 GO/XNBR复合材料的制备

将泥浆状GO用去离子水稀释到质量浓度为2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,在大烧杯中搅拌1 h,然后超声40 min^{-1} 以剥离GO片层,得到GO分散液。按配比称取一定量的GO分散液和XNBRL置于大烧杯中混合均匀(GO在GO/XNBR纳米复合材料中的质量分数为2%),并以900 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速连续搅拌4 h,确保GO在XNBRL中分散均匀。将大烧杯转移至超声机中,在一边超声一边搅拌的条件下加入PEI溶液,1 h后加入配制好的氯化钙溶液对混合胶乳进行絮凝,待混合胶乳完全絮凝后用过滤网将絮凝出的GO/XNBR纳米复合材料沉淀过滤,用去离子水反复清洗3次,最后在60 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风烘箱中干燥24 h,待水分完全蒸发后得到块状GO母胶,以备后续使用。

按试验配方称取XNBR、GO母胶、小料等原材料,在开炼机上混炼。混炼胶停放1 d以上测试 t_{90} ,经平板硫化得到硫化胶,硫化胶放置24 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

胶料所有性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 GO的微观形貌表征

用XRD仪、TEM、SEM和AFM对GO的微观形貌进行表征,见图1。

从图1(a)的XRD谱可以看出,GR的特征峰对应的衍射角(2θ)在26.5 $^{\circ}$ 附近,而GO的特征峰降低到11.1 $^{\circ}$ 附近。由布拉格方程可知,GO的层间距增大是由于强氧化性的硝酸钠、浓硫酸和高锰酸钾

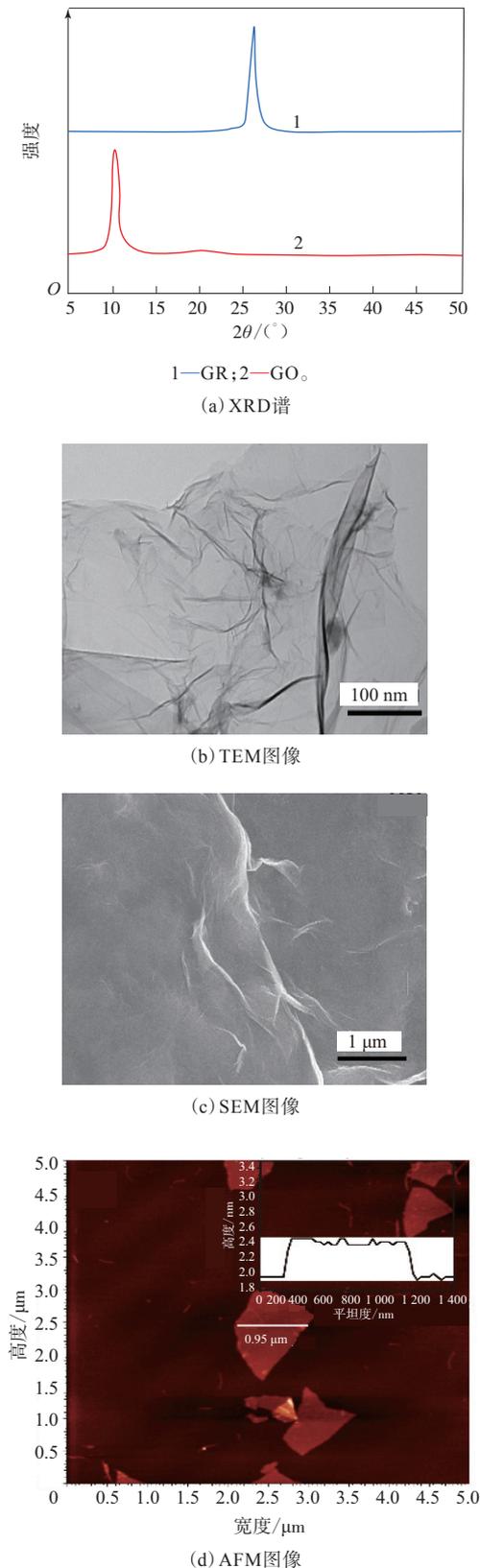


图1 GO的微观形貌表征

Fig. 1 Micro morphology characterizations of GO

将GR层氧化剥离,并且在氧化剥离过程中引入了大量的含氧官能团,赋予了GO大量活性位点,有利于其与聚合物结合。

从图1(b)的TEM图像和图1(c)的SEM图像可以清楚地看到GO完整的微观形貌结构,并且从TEM中看到GO呈透明状,说明制得的GO呈单片或少片层状态。

图1(d)的AFM图像进一步确定了GO片层的厚度约为0.6 nm,宽度约为0.95 μm。GO自身的褶皱结构有利于高分子链攀附,这为其在XNBR中的应用提供了有利条件。

2.2 GO在XNBR基体中的分散性表征

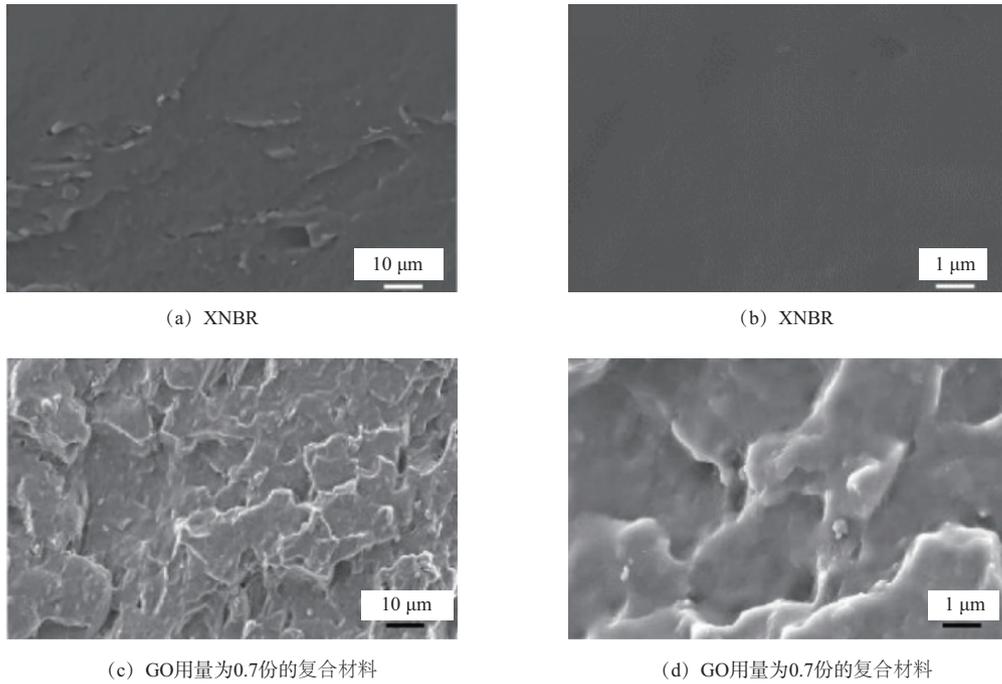
GO/XNBR纳米复合材料断面的SEM图像见图2。

从图2(a)和(b)可以看出,纯XNBR硫化胶断面十分平滑规整,没有明显的片层堆叠层次感;从图2(c)和(d)可以看出,GO/XNBR纳米复合材料(GO用量为0.7份)断面出现明显且均匀的片层堆叠,表明GO在XNBR基体中分散性良好,并且GO的分散排列方式大幅延长了有机溶剂分子在复合材料内部的扩散路径,明显提高了其耐有机溶剂性能。

对GO/XNBR纳米复合材料进行XRD表征,进一步研究GO在XNBR基体中的分散情况,如图3所示。

从图3可以看出:所有GO/XNBR纳米复合材料在衍射角 20° 附近均有1个宽衍射峰出现,这个峰代表橡胶基体的非晶衍射峰,表明橡胶材料的非晶相结构;GO在衍射角 $11^\circ\sim 14^\circ$ 之间有1个明显的衍射峰,而GO/XNBR纳米复合材料在衍射角 $11^\circ\sim 14^\circ$ 之间的峰消失,这说明GO已经分散在XNBR基体中,即GO在橡胶基体中分散性良好而没有出现明显的团聚现象。

GO和XNBR分子链之间通过PEI作为“桥接分子”产生酰胺共价键,使GO紧密地与XNBR分子结合。分析认为,由于GO纳米片表面与XNBR分子链上都带有功能化的羟基,而羟基可以与PEI分子链上的氨基发生相互作用形生酰胺键,这可以使GO纳米片层与XNBR分子牢固结合,有利于GO在XNBR基体中有序分布,赋予GO/XNBR纳米复合材料良好的耐有机溶剂渗透性。



(a) XNBR

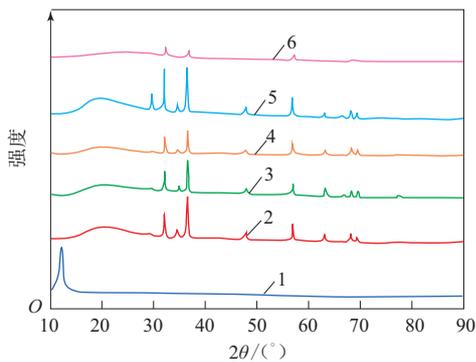
(b) XNBR

(c) GO用量为0.7份的复合材料

(d) GO用量为0.7份的复合材料

图2 GO/XNBR纳米复合材料断面的SEM图像

Fig.2 SEM images of cross sections of GO/XNBR nanocomposites



1—GO; 复合材料GO用量/份: 2—0.1; 3—0.3; 4—0.5; 5—0.7; 6—1.

图3 GO/XNBR纳米复合材料的XRD谱

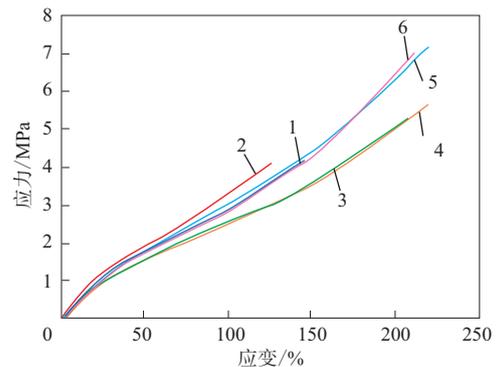
Fig.3 XRD spectra of GO/XNBR nanocomposites

2.3 GO/XNBR纳米复合材料的力学性能

GO/XNBR纳米复合材料的力学性能见图4。

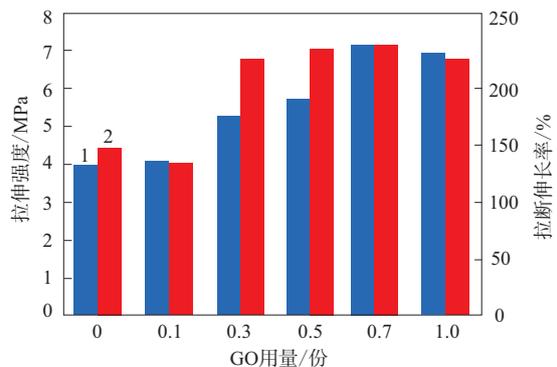
从图4可以看出: 随着GO用量增大, GO/XNBR纳米复合材料的拉伸强度先逐渐提高, 其拉伸强度由纯XNBR胶料的3.9 MPa提高到7.2 MPa(复合材料的GO用量为0.7份), 提高了约1.8倍, 其后略有降低; 拉断伸长率呈先提高后降低趋势。这说明在一定范围内, GO的加入有利于提高复合材料的交联程度和力学性能。

综合来看, 当GO用量为0.7份时, GO/XNBR纳米复合材料的力学性能最好, 从图2(c)和(d)的



GO用量/份: 1—0; 2—0.1; 3—0.3; 4—0.5; 5—0.7; 6—1.

(a) 应力-应变曲线



1—拉伸强度; 2—拉断伸长率。

(b) 拉伸性能

图4 GO/XNBR纳米复合材料的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of GO/XNBR nanocomposites

SEM图像也可以看出当GO用量为0.7份时,GO在XNBR基体中呈有序堆叠片层状分布。

2.4 GO/XNBR纳米复合材料的耐渗透性能

GO/XNBR纳米复合材料的耐有机溶剂渗透时间见图5。

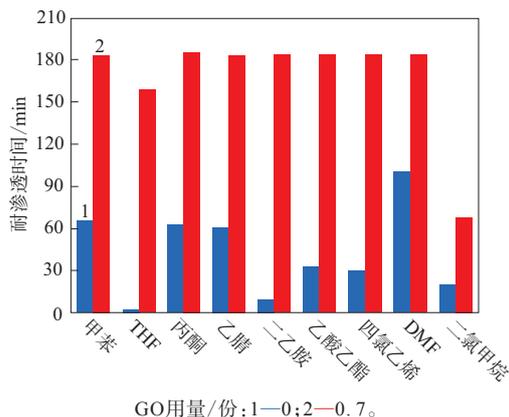


图5 GO/XNBR纳米复合材料的耐有机溶剂渗透时间
Fig.5 Organic solvent impermeability time of GO/XNBR nanocomposites

从图5可以看出:与纯XNBR相比,GO/XNBR纳米复合材料的耐有机溶剂渗透时间明显延长;GO/XNBR纳米复合材料(GO用量为0.7份)的耐有机溶剂渗透时间全部超过60 min。分析认为,GO在XNBR基体中作为一种微观尺度的“阻隔板”,当有机溶剂分子侵蚀时,由于GO在复合材料中起到二维阻隔片的作用,溶剂分子在复合材料中的渗透路径会大大延长,从而阻止有限的溶剂分子穿透或者延长溶剂分子的穿透时间。

GB 24539—2009《防护服装 化学防护服通用技术要求》规定了15种代表性化学物质作为防护服的防护测试对象。本工作选用了其中9种渗透性强的有机溶剂,包括甲苯、THF、丙酮、乙腈、二乙胺、乙酸乙酯、四氯乙烯、DMF和二氯甲烷,这些化学品对高分子材料具有强渗透性,常被用作橡胶等高分子材料的溶剂使用,可被人体皮肤吸收,对健康影响很大。其中,四氯乙烯和DMF毒性较大。

不同用量GO的GO/XNBR纳米复合材料(厚度为1 mm)的耐有机溶剂渗透时间见表2。

从图5与表2可以看出:纯XNBR胶料对于绝大多数有机溶剂的耐渗透时间都较短,对THF、二乙胺和二氯甲烷的防护时间均不到20 min;随着GO

表2 不同用量GO的GO/XNBR纳米复合材料的耐有机溶剂渗透时间

Tab.2 Organic solvent impermeability time of GO/XNBR nanocomposites with different dosages of GO min

有机溶剂	GO用量/份			
	0	0.1	0.5	0.7
甲苯	66.0	157.0	183.0	>183.0
THF	1.0	1.5	48.0	>160.0
丙酮	62.0	75.0	121.0	185.0
乙腈	61.0	123.0	175.0	>180.0
二乙胺	9.0	170.0	>180.0	>180.0
乙酸乙酯	35.0	140.0	150.0	>180.0
四氯乙烯	30.0	50.0	>180.0	>180.0
DMF	100.0	150.0	>180.0	>180.0
二氯甲烷	19.0	41.0	42.0	70.0

用量逐渐增大,GO/XNBR纳米复合材料对有机溶剂的耐渗透时间明显延长。这是由于有机溶剂小分子遇到GO的阻隔,延长了穿透复合材料的路径,进而表现为复合材料的耐有机溶剂渗透时间延长。

3 结论

(1) 采用改进Hummers法制备了片状GO,并采用乳液共混法在XNBR中加入GO分散液和PEI,通过超声分散和机械分散,得到GO/XNBR均匀分散乳液,再通过絮凝、干燥制得GO母胶,将XNBR、GO母胶和配合剂混炼,混炼胶硫化后制得GO/XNBR纳米复合材料。

(2) PEI的加入使GO与XNBR之间产生共价键作用,同时XNBR分子链与GO之间产生氢键作用,二者使得GO能够很好地与XNBR基体结合并且均匀和稳定分散。

(3) GO能够大幅提高GO/XNBR纳米复合材料的拉伸强度,其拉伸强度由纯XNBR胶料的3.9 MPa提高到7.2 MPa(复合材料的GO用量为0.7份),提高了约1.8倍。

(4) 随着GO用量增大,GO/XNBR纳米复合材料对有机溶剂的耐渗透时间明显延长,这在有机溶剂防护领域具有重要意义。

参考文献:

- [1] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(46): 5226.
- [2] 张利召,刘亚青,赵贵哲,等. 绿色轮胎用功能化石墨烯/天然橡胶

- 复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 258-262.
ZHANG L Z, LIU Y Q, ZHAO G Z, et al. Preparation and performance of functional graphene/NR composites for green tires[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(4): 258-262.
- [3] 张佳佳, 张晓滕, 李姜, 等. 聚丙烯/蒙脱土和聚丙烯/石墨烯交替多层材料的结构与气体阻隔性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(9): 35-38.
ZHANG J J, ZHANG X M, LI J, et al. Structure and gas barrier properties of polypropylene/montmorillonite and polypropylene/graphene alternating multilayered composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(9): 35-38.
- [4] TANG Z, WU X, GUO B, et al. Preparation of butadiene-styrene-vinyl pyridine rubber-graphene oxide hybrids through co-coagulation process and in situ interface tailoring[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(15): 7492-7501.
- [5] WU Y H, LIN Y, WEI Y, et al. Constructing interconnected graphene network in fluoroelastomer composites by F-H polar interaction for enhanced mechanical and barrier properties[J]. Composites Science and Technology, 2017, 148: 35-42.
- [6] KANG H L, ZUO K H, WANG Z, et al. Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance[J]. Composites Science and Technology, 2014, 92: 1-8.
- [7] ZHENG L, WANG D Y, XU Z C, et al. High barrier properties against sulfur mustard of graphene oxide/butyl rubber composites[J]. Composites Science and Technology, 2019, 170: 141-147.
- [8] 吕鑫, 王维, 房冉冉, 等. 改性氧化石墨烯复合涂料的制备及其性能分析[J]. 山东化工, 2020, 49(4): 63-64.
LYU X, WANG W, FANG R R, et al. Preparation and performance analysis of modified graphene oxide composite coating[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(4): 63-64.
- [9] 李菁熠, 李小瑞, 朱科, 等. 三聚磷酸铝/氧化石墨烯复合材料在水性防腐涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2019, 49(5): 45-50, 55.
LI J Y, LI X R, ZHU K, et al. Application of aluminum triphosphate/graphene oxide nanocomposite in waterborne anticorrosive coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2019, 49(5): 45-50, 55.
- [10] 陈中华, 李青, 何畅. 石墨烯的氧化程度和含量对水性锌粉涂料防腐性能的影响[J]. 涂料工业, 2019, 49(6): 35-41.
CHEN Z H, LI Q, HE C. Effects of the oxidation degree and content of graphene on the anticorrosion properties of waterborne zinc-based coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2019, 49(6): 35-41.
- [11] DI H H, YU Z X, MA Y, et al. Graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles with advanced anticorrosive properties of epoxy coatings[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 64: 244-251.
- [12] CUI J C, XU J C, LI J, et al. A crosslinkable graphene oxide in waterborne polyurethane anticorrosive coatings: Experiments and simulation[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 188: 107889.
- [13] HARB S V, PULCINELLI S H, SANTILLI C V, et al. A comparative study on graphene oxide and carbon nanotube reinforcement of PMMA-siloxane-silica anticorrosive coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(25): 16339-16350.
- [14] WANG J Y, JIA H B, TANG Y Y, et al. Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(4): 1571-1577.
- [15] 韩珩. 丁腈橡胶表面化学改性及其摩擦学和耐油性性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2014.

收稿日期: 2021-09-10

Preparation of GO/XNBR Nanocomposite and Study on Its Organic Solvent Impermeability

LI Xiaopeng, LI Lei, ZHAO Yue, WANG Liying, LU Lin, HAN Guolin, LI Heguo

(Research Institution of Chemical Defense, Beijing 100091, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared by modified Hummers method, and GO/carboxylated nitrile rubber (XNBR) nanocomposites were prepared with polyethyleneimine as “bridging molecule”. The micro morphology, mechanical properties and organic solvents impermeability of the GO/XNBR nanocomposites were investigated. The results showed that GO and XNBR matrix were bonded well and GO was uniformly dispersed. The tensile strength of the GO/XNBR nanocomposites increased from 3.9 MPa of pure XNBR compound to 7.2 MPa (GO dosage was 0.7 phr), which was about 1.8 times increase. With the increase of GO dosage, and the organic solvents impermeability time of GO/XNBR nanocomposites was obviously prolonged.

Key words: XNBR; GO; nanocomposite; dispersibility; organic solvent; impermeability