

石墨烯改性硅橡胶功能复合材料的制备及应用

母林鹏^{1,2},王 娜^{1,2},苏 杰^{1,2},何周坤^{2*},兰小蓉^{3,4*}

(1. 成都大学 机械工程学院, 四川 成都 610106; 2. 成都大学高等研究院 成都大学复合材料和表界面工程研究中心, 四川 成都 610106; 3. 西南医科大学附属口腔医院 口腔颌面修复重建和再生泸州市重点实验室, 四川 泸州 646000; 4. 西南医科大学口腔医学研究所, 四川 泸州 646000)

摘要:综合性能优异的石墨烯改性硅橡胶复合材料在航天航空、电子电器以及医药卫生等领域展现出广泛的应用前景。总结石墨烯改性硅橡胶复合材料的主要制备方法及其优缺点, 重点介绍具有特殊润湿性、导热性能和导电性能的石墨烯改性硅橡胶功能复合材料的研究进展。提高石墨烯的功能改性效率及石墨烯在复合材料中的含量和均匀分散性、实现复合材料的多功能化等是未来研究的难点和重点。

关键词:石墨烯; 硅橡胶; 复合材料; 表面润湿性; 功能化

中图分类号: TQ333.93; G316

文章编号: 2095-5448(2024)04-0185-07

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2024.04.0185



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶材料是工业和高科技领域不可或缺的关键材料之一,在轮胎、化学防护装备、航空航天等领域应用广泛^[1]。

硅橡胶作为工业生产的重要材料之一,受到了广泛的关注。硅橡胶种类丰富,按照硫化方式可分为室温硫化硅橡胶和高温硫化硅橡胶^[2];按照侧基类型可分为二甲基硅橡胶^[3]、甲基乙烯基硅橡胶^[4]、甲基乙烯基苯基硅橡胶^[5]、氟基硅橡胶^[6]和腈基硅橡胶^[7]等。硅橡胶是一种宽温域特种橡胶,未经改性的通用型硅橡胶能在-70~250℃的温度范围下使用,一些特种硅橡胶的工作温度范围能达到-140~350℃^[8]。硅橡胶还具有优异的耐辐照、抗紫外光、耐臭氧老化、耐燃、耐油、耐化学腐

蚀等独有特性,以及良好的弹性和加工性能等,因此硅橡胶在航天航空、武器装备、轨道交通和建筑建材等领域均有广泛的应用。虽然硅橡胶材料的优点很多,但其仍存在拉伸强度和撕裂强度低、耐磨性能和耐酸碱性能差等不足,且随着产品多样化,对硅橡胶材料的性能要求越来越高,故需要对硅橡胶进行改性以弥补其不足。

在石墨烯问世前,炭黑和白炭黑作为橡胶材料的常用补强剂,在各种橡胶制品中广泛应用^[9]。石墨烯是以sp²杂化连接的二维碳材料,其中碳原子排列类似于蜂窝状的六边形^[10]。石墨烯因其良好的疏水性,与聚合物复合可制成超疏水复合材料^[11-12]。石墨烯具有优异的导热性能,其理论热导率可达到4 000~5 000 W·m⁻¹·K⁻¹,是迄今为止发现的热导率最大的碳材料^[13-15]。石墨烯还具有极高的电荷载流子迁移率,室温下其电荷载流子迁移率约为15 000 cm²·V⁻¹·S⁻¹^[16-21]。同时,石墨烯自身的理论比表面积非常大(可达2 600 m²·g⁻¹)^[22]。石墨烯凭借其优异性能,已被广泛应用于各类石墨烯/橡胶复合材料,且在材料和生物等诸多领域都展现出广阔的应用前景。

目前石墨烯的制备方法主要包括机械剥离

基金项目:泸州市重点研发项目(2022-GYF-12);国家自然科学基金面上项目(51873240);西南医科大学附属口腔医院2022年“创新领军人才计划”项目(2022LJ02)

作者简介:母林鹏(1998—),男,四川剑阁县人,成都大学在读硕士研究生,主要从事硅橡胶及其复合材料的研究。

***通信联系人:**何周坤(1985—),男,四川射洪县人,成都大学高等研究院研究员,博士,主要从事功能复合材料及表界面工程的基础研究和应用开发(hezhounhe@163.com);兰小蓉(1985—),女,重庆人,西南医科大学口腔医学研究所副研究员,博士,主要从事生物医用材料及医疗器械的基础研究和应用开发(xiaoronglan@163.com)。

法^[23]、外延生长法^[24]、化学气相沉积法^[25]、氧化还原法^[26]。但上述4种制备方法存在石墨烯产量低、成本高以及污染环境等不足,仍需进一步完善和提高。优化工艺流程以保证大量生产且批次稳定,以及降低生产成本和提高生产过程中的环境安全性等将是未来石墨烯领域重点关注和亟待突破的重要研究课题。

本工作介绍石墨烯改性硅橡胶复合材料的制备方法及其优缺点,并重点对具有特殊润湿性、导热性能和导电性能的石墨烯改性硅橡胶功能复合材料的研究现状进行综述,为相关功能复合材料的制备及应用提供参考。

1 石墨烯改性硅橡胶复合材料的制备

1.1 文献报道统计

截至2022年年底,中国知网(CNKI)数据库中关于“石墨烯”“硅橡胶”以及美国Web of Science(简称WOS)数据库中关于“Graphene”“Silicone Rubber”的文献数量统计结果如表1所示。

表1 与石墨烯和硅橡胶相关的文献数量

年份	中国知网数据库	WOS数据库
2011	2	4
2012	2	2
2013	4	12
2014	7	11
2015	11	16
2016	27	13
2017	29	36
2018	30	35
2019	57	50
2020	53	33
2021	51	45
2022	62	23

虽然石墨烯于2004年就被首次报道,但由表1可知,直至2011年,国内外才出现与石墨烯及硅橡胶相关的文献,之后文献数量逐渐增加,其中国际发文量和国内发文量大致相当,表明国内在石墨烯改性硅橡胶复合材料的制备及应用方面的研究,与国际研究几乎同步,近年来相关文献报道保持在数量相对较大且稳定的状态。

1.2 制备方法

根据石墨烯与橡胶共混时的状态,可以将石

墨烯/橡胶复合材料的制备方法分为乳液共混法、溶液共混法、机械共混法^[10,27-28]。目前石墨烯改性硅橡胶复合材料常用的制备方法主要是溶液共混法和机械共混法。

1.2.1 溶液共混法

溶液共混法首先需要通过超声、机械搅拌等作用将石墨烯均匀分散于溶剂中,然后将石墨烯分散液与硅橡胶溶液共混并再次均匀分散,最后将溶剂去除即可得到石墨烯改性硅橡胶复合材料的基础混合物。该方法基于溶液体系,因此聚合物必须可溶于溶剂。随着溶剂的蒸发,聚合物逐渐吸附到石墨烯片层上,同时石墨烯片层堆叠,将聚合物夹在片层中间,从而形成复合材料^[27]。

溶液共混法可以有效避免石墨烯的团聚,从而使其具有较好的分散效果,但是溶剂挥发后可能会引起石墨烯的重新团聚,而且大量的有机溶剂成本高,其挥发后对环境也存在不可避免的危害。

1.2.2 机械共混法

机械共混法是利用成型加工设备的高剪切力将石墨烯和硅橡胶均匀分散,然后成型得到复合材料。机械共混法的制备机制与溶液共混法类似,同时具有不使用有机溶剂、操作简单、产量高等优势,是目前大规模生产高性能硅橡胶纳米复合材料的主要方式之一^[28]。

2 不同功能石墨烯改性硅橡胶复合材料的研究进展

通过向硅橡胶中添加不同的功能材料可以赋予硅橡胶特定的功能。不同功能硅橡胶复合材料的应用见表2^[29-39]。

2.1 具有特殊润湿性的石墨烯改性硅橡胶复合材料

硅橡胶本身的疏水性一般,水滴在硅橡胶表面难以滚动,从而导致硅橡胶无法满足疏水性要求高的应用环境的需求,因此需要进一步提高硅橡胶的疏水性。

M. T. NAZIR等^[11]利用磨碎的玻璃纤维(MGFs)和石墨烯纳米片(GNPs)制备了硅橡胶复合材料。与纯硅橡胶相比,用MGFs和GNPs填充的硅橡胶复合材料的静态水接触角有所提高,达

表2 不同功能硅橡胶复合材料的应用

种 类	特征	应用领域
特殊润湿性硅橡胶复合材料	超疏水、超疏油、超亲水、超亲油等	自清洁
抗污硅橡胶复合材料	表面抗污改性处理	无机污染、有机污染、生物污染、复合污染等
导热硅橡胶复合材料	纳米氧化铝包覆石墨烯、三维氮化硼/石墨烯混合框架	柔性电子、可穿戴设备、电子散热材料
阻燃硅橡胶复合材料	氧化石墨烯	消防辅助材料、飞机防火材料等
导电硅橡胶复合材料	石墨/石墨烯、石墨/碳纳米管	电磁屏蔽、抗静电等
吸波硅橡胶复合材料	孔状石墨烯纳米片	微波吸收等
密封硅橡胶复合材料	石墨烯纳米填料	接触压力和老化的监测
阻隔硅橡胶复合材料	功能化氧化石墨烯	汽车、机械等气体阻隔应用
抗菌硅橡胶复合材料	石墨烯涂层	医用硅橡胶材料

到了115°。

Z. H. PAN等^[12]首先将石墨烯与无水乙醇超声处理,形成石墨烯悬浮液,以糖块为模型将石墨烯嵌入到海绵骨架表面,当溶剂挥发后,石墨烯在海绵骨架表面形成片层结构;然后将聚二甲基硅氧烷(PDMS)与异丙醇混合后的溶液均匀涂覆在海绵骨架的6个面上,最后脱泡固化得到多孔的石墨烯改性硅橡胶海绵。石墨烯的嵌入提高了海绵材料的表面粗糙度,使其水接触角达到130°,有效提高了材料的疏水性。

仿生超疏水性能是一种典型的特殊润湿性,很多动植物如水黽的腿、蝴蝶的翅膀、荷叶表面都具备超疏水性能。超疏水表面在自清洁、抗污、减阻等领域具有广泛的应用前景^[32]。M. S. SELIM等^[13]利用化学沉积法将氧化石墨烯(GO)和沸石纳米棒制成纳米填料(GO-c-AIOOH),然后利用溶液浇注法将该纳米填料分散在PDMS中,制得PDMS/GO-c-AIOOH复合材料。通过测试发现,当GO-c-AIOOH纳米填料均匀地分散在PDMS中时,复合材料具有粗糙的表面结构,水接触角为151°。由于GO-c-AIOOH纳米填料具有较大的表面积和较好的稳定效应,因此PDMS/GO-c-AIOOH复合材料的抗污效果也得到了提升,而且对于不同细菌菌株均具有良好的抗菌活性。

2.2 具有导热功能的石墨烯改性硅橡胶复合材料

近年来,随着电子设备的不断发展,对于散热材料的性能有了更高的要求。传统硅橡胶材料的导热性能差,导致其散热效果深受诟病。通过向硅橡胶添加适当的导热填料,可以在不影响硅橡胶基本性能的基础上实现对其导热性能的改善^[14-15]。石墨烯作为优良的纳米填料,具有良好的导热性能,引起了研究人员的关注。

吴向荣等^[14]分别利用两种混合工艺(离心机混合和动混机搅拌)将石墨烯添加到乙烯基硅油中,制备硅橡胶导热垫片,两种工艺的胶料配方相同,其组分及用量(单位为g)如下:乙烯基硅油 6.4,交联剂(侧链含氢硅油) 0.48,扩链剂(端含氢硅油) 1.22,抑制剂(1-乙炔基环己烷) 0.15,催化剂 0.3,表面处理剂(乙烯基三甲氧基硅烷) 0.2,石墨烯/球形氧化铝复配填料 90.4[石墨烯/球形氧化铝用量比分别为0/90.4, 0.3/90.1, 0.7/89.7, 1.0/89.4, 1.5/88.9]。试验结果表明,随着石墨烯用量由0 g增大到1.5 g,用离心机混合工艺制备的硅橡胶导热垫片胶料的粘度从32.4 mPa·s增大到63.8 mPa·s,密度和邵尔A型硬度保持稳定(分别为3.21 Mg·m⁻³和62度),拉伸强度从0.23 MPa先升高到0.41 MPa然后降低到0.17 MPa,拉断伸长率由52.1%先升高到69.3%然后降低到31.0%,阻燃等级从V-1级提高到V-0级,热导率从2.5 W·m⁻¹·K⁻¹提高到6.5 W·m⁻¹·K⁻¹,电绝缘性能降低。在石墨烯用量为0.3 g、球型氧化铝用量为90.1 g的条件下,用动混机搅拌工艺制备的硅橡胶导热垫片的热导率为4.76 W·m⁻¹·K⁻¹,拉伸强度为0.42 MPa,拉断伸长率为77.8%,阻燃等级为V-0级,而用离心机混合工艺制备的硅橡胶导热垫片的热导率为4.0 W·m⁻¹·K⁻¹,拉伸强度为0.34 MPa,拉断伸长率为65.1%,阻燃等级为V-1级,可见采用动混机搅拌工艺制备的硅橡胶导热垫片的性能更优异,这可能是由于动混机搅拌工艺能更好地解决石墨烯团聚的问题,使石墨烯在硅橡胶中分散更均匀。

J. N. SONG等^[15]先将硅橡胶、铂催化剂和聚乙二醇单十二烷基醚溶于四氢呋喃(THF)溶液,并在烧杯中搅拌1 h;然后将GO分散于THF得到GO悬

浮液;利用自旋辅助逐层组装(硅橡胶溶液与GO分散液交替纺丝)的方法制备具有优异导热性能的石墨烯改性硅橡胶复合材料。凭借石墨烯的高有序性和高取向性,在复合材料内部构建出连续且具有方向性的导热通道,在水平方向上有连续的导热途径,可达到高热导率的性能要求。经过40次组装循环的多层复合薄膜在水平方向上的热导率为 $2.03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外,该复合薄膜还具有优异的力学性能,能被大幅扭曲到任何角度,并且具有高达325%的拉断伸长率。即使在50%的应变下进行500次拉伸-恢复循环,复合薄膜的热导率也几乎不变,体现出优异的耐用性、拉伸性能和物理韧性,在柔性电子器件、智能电子皮肤等领域展现出良好的应用前景。

2.3 具有导电功能的石墨烯改性硅橡胶复合材料

导电高分子材料在化工能源、电子材料、磁性材料、光电材料等领域都展现出非常可观的应用前景。硅橡胶本身为绝缘材料,石墨、碳纳米管和碳纳米纤维等常用于提高硅橡胶的导电性能。石墨烯也具有非常优异的导电性能,为导电硅橡胶复合材料的研发提供了新思路^[16-21]。

牟雪婷等^[18]利用机械共混法将导电填料石墨和石墨烯填充到室温硫化硅橡胶中,利用常温加压固化工艺制备含石墨烯与不含石墨烯的两种导电硅橡胶,研究石墨烯对硅橡胶导电性能的提升作用。结果表明,在导电填料总质量分数为35.5%~41.2%时,仅添加0.04 g石墨烯就能有效改善硅橡胶复合材料的导电性能。

P. J. XU等^[19]受到天然血栓和海狸水坝的启发,将一维和二维的概念引入纳米填料中。结果发现,一维与二维互相叠加的网络结构比一维与一维、二维与二维的单一叠加的结构更密集,且一维与二维互相叠加的结构可以同时提高硅橡胶的导电性能和透明度。因此,将一维的碳纳米管与二维的石墨烯混合,然后将混合填料均匀涂覆在硅橡胶的表面,研发出了具有导电性能的透明硅橡胶复合材料。性能测试结果表明,随着碳纳米管和石墨烯浓度的增大,透明导电硅橡胶复合材料的薄层电阻从 $327.13 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 降低到 $54.43 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 。

王玉朋等^[20]将PDMS溶于THF中,同时利用超声分散1 h将热解后的石墨烯均匀分散在THF溶液中,得到石墨烯分散液;将两种溶液混合并超声分散30 min,再将混合溶液中的THF除去,得到硅橡胶/石墨烯混合物;最后将硅橡胶/石墨烯混合物放在模具上成型,得到具有导电性能的硅橡胶/石墨烯复合材料。该复合材料有望应用于防静电橡胶和电磁屏蔽制品。

L. JIN等^[21]以低缺陷的GNPs作为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 的载体,用两步法制备了GNPs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 混合材料(GFBT);然后用溶液共混法制备了甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)/GFBT/多壁碳纳米管(MWCNTs)纳米复合材料(VGFBTM);最后将VGFBTM通过固化工艺制备成既具有良好的导电性能、又对宽频率具备一定屏蔽效果的复合材料。当填料总质量分数为16.1%(GFBT/MWCNTs质量比为5/1)时,在1~20 GHz的宽频率范围内,纳米复合材料的屏蔽效果为26.7~33.3 dB(衰减>99.8%),电导率为 $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.4 具有其他功能的石墨烯改性硅橡胶复合材料

硅橡胶常被用作生物医用材料,如腹部透析导管^[38],而在导管植入过程中,存在细菌和病毒等感染风险,可能引发相关的一系列疾病,严重时甚至导致患者死亡。因此,有研究人员利用石墨烯对硅橡胶进行抗菌改性。R. N. GOMES等^[39]研究了GNPs不同表面固定方法对硅橡胶抗菌性能的影响。研究中用到了溶液共混的方法。将平均直径为5 μm 的GNPs(GNPs-M5)或其氧化形态的GNPs(GNPs-M5ox)加入THF溶液中并辅以超声分散,然后将未固化的橡胶加入上述溶液中,加入固化剂后再搅拌10 min,得到混合物分散体。分别采用浸渍法和喷涂法将含GNPs-M5或GNPs-M5ox的混合物分散体沉积在硅橡胶表面,从而使得GNPs成功地覆盖在硅橡胶表面上。研究表明,浸渍法能使两种GNPs具有更好的粘附性,而喷涂法能使GNPs在硅橡胶表面覆盖均匀且覆盖率更高。与喷涂法和无涂层的硅橡胶相比,浸渍法得到的硅橡胶材料对细菌的粘附性增强。与GNPs-M5涂层相比,GNPs-M5ox涂层使更多的细菌死亡。因此,通过浸渍法制备的硅橡胶/GNPs-M5ox涂层具有更

优的抗菌效果,在保持硅橡胶的细菌粘附水平的同时将细菌死亡率提高到80%左右,有望拓展石墨烯改性硅橡胶材料在生物医药行业中的应用。

除抗菌功能改性外,石墨烯还具有非常良好的微波吸收能力。C. Y. CHEN等^[40]通过在氧化石墨的热还原剥离步骤中引入超快速加热制得了孔状石墨烯纳米片(HGNS)。先用离心搅拌机将HGNS与硅橡胶基体预混合,真空处理5 min,然后利用三辊研磨机的剪切力将HGNS与硅橡胶基体充分混合(重复9次),实现了HGNS在硅橡胶基体中的均匀分散,最后用离心机将混合物混合5 min,通过模具固化成型得到孔状石墨烯改性硅橡胶复合材料。结果表明:当复合材料厚度为2 mm时,其回波损耗在13.2 GHz下为-32.1 dB;当复合材料厚度为3 mm时,其回波损耗在7.8 GHz下为-45.3 dB。孔状石墨烯改性硅橡胶复合材料在微波吸收方面展现出良好的应用前景。

此外,通过石墨烯对硅橡胶改性还能改善硅橡胶复合材料的力学性能及热稳定性。H. L. WANG等^[41]将纳米二氧化硅(SiO_2)嵌入到石墨烯/硅橡胶复合材料界面作为缓冲层,制备出能够有效减小外部冲击的石墨烯/硅橡胶复合材料。首先,原位制备 SiO_2 ,再用制备的 SiO_2 实现化学还原石墨烯(rGE)原位覆盖,从而形成夹层状的rGE/ SiO_2 (rGES);然后将rGES与甲基乙烯基聚硅氧烷复合,硫化,最终得到rGES改性硅橡胶纳米复合材料。利用 SiO_2 与石墨烯形成夹层,再与硅橡胶复合,是在石墨烯与硅橡胶之间建立了一个刚性-柔性的缓冲区。通过这种界面改性方式,使石墨烯和硅橡胶的界面相互作用力增强,从而得到热性能和力学性能都有明显改善的复合材料。性能测试结果表明:添加质量分数为30%的rGES可使rGES改性硅橡胶纳米复合材料的拉伸强度达到6.13 MPa、撕裂强度达到 $18 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 、拉断伸长率达到267%;与仅添加 SiO_2 的复合材料相比,添加质量分数为5%的rGES可使复合材料的热分解温度提高98 °C。

梁颖超等^[42]采用溶液共混法将石墨烯分散到PDMS中,先将PDMS溶于THF中得到PDMS溶液,再取适量石墨烯在THF中均匀分散,得到石墨烯分散液,随后将PDMS溶液与石墨烯分散液均匀混

合,并高速机械混合30 min,除去THF溶剂,采用室温硫化的方式制得硅橡胶/石墨烯复合材料。结果表明,石墨烯作为填料对复合材料的力学性能有明显提高效果,当石墨烯质量分数为1%时,复合材料的拉伸强度达到5.13 MPa,是纯硅橡胶拉伸强度的4.8倍。

3 展望

石墨烯凭借其优异的性能在各行业发挥重要价值,石墨烯改性硅橡胶复合材料在航空航天、电子电器、生物医用等领域也得到了广泛的关注。经过近10年的研究,石墨烯改性硅橡胶复合材料在制备技术和性能优化方面都取得了显著的成果,但仍然存在一些问题亟待突破,比如提高石墨烯的功能改性效率及石墨烯在复合材料中的含量和均匀分散性、实现复合材料的多功能化等,这些问题也是未来相关研究工作的难点和重点。

参考文献:

- [1] 郑龙. 高阻隔石墨烯/橡胶纳米复合材料的设计与制备[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [2] 张爱霞, 陈莉, 李文强, 等. 2017年国内有机硅进展[J]. 有机硅材料, 2018, 32(3): 229-255.
- [3] 胡思聪. 微纳颗粒/二甲基硅橡胶复合热界面材料的制备及数值模拟研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [4] ZHANG Y, XU J, FENG Y, et al. Hot-air aging failure mechanisms of carbonyl iron powder/methyl vinyl silicone rubber microwave-absorbing materials[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(8): 3262-3275.
- [5] XIONG G, KANG P, ZHANG J, et al. Improved adhesion, heat resistance, anticorrosion properties of epoxy resins/POSS/methyl phenyl silicone coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 454-464.
- [6] 陈贤宏. 氟硅橡胶的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2018.
- [7] 张志杰. 新型腈基硅橡胶的合成及性能研究[C]. 第十二届中国橡胶基础研究研讨会论文集. 北京: 中国化学学会橡胶专业委员会, 2016: 12.
- [8] 张继华, 任灵, 赵云峰, 等. 空间环境用耐低温硅橡胶密封材料研究[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 161-166.
- [9] 唐征海, 郭宝春, 张立群, 等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料[J]. 高分子学报, 2014(7): 865-877.
- [10] 补强, 何方方, 夏和生. 石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 高分子学报, 2014(6): 715-723.
- [11] NAZIR M T, KHALID A, WANG C, et al. Enhanced fire

- retardancy with excellent electrical breakdown voltage, mechanical and hydrophobicity of silicone rubber/aluminium trihydroxide composites by milled glass fibres and graphene nanoplatelets[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 35. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102494.
- [12] PAN Z H, GUAN Y H, LIU Y H, et al. Facile fabrication of hydrophobic and underwater superoleophilic elastic and mechanical robust graphene/PDMS sponge for oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261:118273.
- [13] SELIM M S, FATTHALLAH N A, HIGAZY S A, et al. A comparative study between two novel silicone/graphene-based nanostructured surfaces for maritime antifouling[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606:367–383.
- [14] 吴向荣, 苏俊杰, 李苗, 等. 石墨烯对硅橡胶导热垫片性能的影响[J]. *有机硅材料*, 2022, 36(3):43–45, 64.
- [15] SONG J N, CHEN C B, ZHANG Y. High thermal conductivity and stretchability of layer-by-layer assembled silicone rubber/graphene nanosheets multilayered films[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 105:1–8.
- [16] 杨晓东, 逢见光, 李洪春. 填充型导电硅橡胶的制备与性能研究[J]. *橡胶工业*, 2021, 68(7):503–507.
- [17] 虞东霖, 邹华, 宁南英. 硅橡胶基高导电复合材料的制备及其性能研究[J]. *橡胶工业*, 2023, 70(7):483–489.
- [18] 牟雪婷, 谢泉, 肖清泉, 等. 石墨和石墨烯填充导电硅橡胶的拉敏特性研究[J]. *电子元件与材料*, 2015, 34(7):24–27.
- [19] XU P J, ZHANG R, ZHANG N, et al. Marangoni interface self-assembly hybrid carbon nano-network for transparent conductive silicone rubber[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129:26–31.
- [20] 王玉朋, 安瑞冰, 贾守玉, 等. 硅橡胶/石墨烯复合材料的制备及性能研究[J]. *泰山医学院学报*, 2017, 38(1):52–54.
- [21] JIN L, ZHAO X M, XU J F, et al. The synergistic effect of a graphene nanoplate/Fe₃O₄@BaTiO₃ hybrid and MWCNTs on enhancing broadband electromagnetic interference shielding performance[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(4):2065–2071.
- [22] 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.
- [23] 江莞, 范宇驰, 刘霞, 等. 机械剥离法制备石墨烯及其在石墨烯/陶瓷复合材料制备中的应用[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(1):12–20.
- [24] 刘乐浩, 李铁虎, 赵廷凯, 等. 石墨烯的研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(9):37–41, 51.
- [25] 李兴鳌, 王博琳, 刘忠儒. 石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(1):61–65.
- [26] 王湘, 张晓红, 乔金樑. 石墨烯及其聚合物复合材料[J]. *高分子通报*, 2012(3):38–44.
- [27] 赵丽, 刘加强, 刘寅, 等. 石墨烯/硅橡胶复合材料性能的研究[J]. *橡胶工业*, 2013, 60(11):663–666.
- [28] 武卫莉, 黄贺. 石墨烯改性硅橡胶研究进展[J]. *高分子通报*, 2018(9):36–40.
- [29] HE Z K, MU L P, WANG N, et al. Design, fabrication, and applications of bioinspired slippery surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 318:102948.
- [30] HE Z K, WANG N, MU L P, et al. Porous polydimethylsiloxane films with specific surface wettability but distinct regular physical structures fabricated by 3D printing[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 11:1272565.
- [31] HE Z K, WANG N, YANG X C, et al. Antifouling induced by surface wettability of poly (dimethyl siloxane) and its nanocomposites[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2023, 12(1). DOI: 10.1515/NTREV-2022-0552.
- [32] HE Z K, LAN X R, HU Q S, et al. Antifouling strategies based on super-phobic polymer materials[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157:106285.
- [33] HE Z K, YANG X C, MU L P, et al. A versatile “3M” methodology to obtain superhydrophobic PDMS-based materials for antifouling applications[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10:998852.
- [34] HE Z K, YANG X C, WANG N, et al. Anti-biofouling polymers with special surface wettability for biomedical applications[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9:807357.
- [35] GUO B F, WANG P H, CAO C F, et al. Restricted assembly of ultralow loading of graphene oxide for lightweight, mechanically flexible and flame retardant polydimethylsiloxane foam composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 247:110290.
- [36] YANG H, YAO X F, ZHENG Z, et al. Graphene rubber composites integrated sealing rings for monitoring contact pressure and the aging process[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 118:171–178.
- [37] LI M, NEOH K G, XU L Q, et al. Surface modification of silicone for biomedical applications requiring long-term antibacterial, antifouling, and hemocompatible properties[J]. *Langmuir*, 2012, 28(47):16408–16422.
- [38] ZHANG R, XU Z C, ZHENG L, et al. Pickering emulsion template method induced highly oriented functionalized graphene oxide in PDMS composites to achieve high gas barrier properties[J]. *Polymer*, 2021, 235:124273.
- [39] GOMES R N, BORGES I, PEREIRA A T, et al. Antimicrobial graphene nanoplatelets coatings for silicone catheters[J]. *Carbon*, 2018, 139:635–647.
- [40] CHEN C Y, PU N W, LIU Y M, et al. Microwave absorption properties of holey graphene/silicone rubber composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 135:119–128.
- [41] WANG H L, YANG C, LIU R S, et al. Build a rigid-flexible graphene/silicone interface by embedding SiO₂ for adhesive application[J]. *ACS Omega*, 2017, 2(3):1063–1073.
- [42] 梁颖超, 崔燕燕, 马天浩, 等. 硅橡胶/石墨烯复合材料的制备及力学性能[J]. *山东化工*, 2019, 48(20):41–42, 7.

收稿日期: 2023-11-27

Preparation and Application of Graphene-modified Silicone Rubber Functional Composites

MU Linpeng^{1,2}, WANG Na^{1,2}, SU Jie^{1,2}, HE Zhoukun², LAN Xiaorong^{3,4}

(1. School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China; 2. Institute for Advanced Study, Research Center of Composites & Surface and Interface Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China; 3. Luzhou Key Laboratory of Oral & Maxillofacial Reconstruction and Regeneration, The Affiliated Stomatological Hospital, Southwest Medical University, Luzhou 646000, China; 4. Institute of Stomatology, Southwest Medical University, Luzhou 646000, China)

Abstract: Graphene-modified silicone rubber composites with excellent overall performance have extensive applications in many fields, such as aerospace, electronics and electrical appliances, as well as medicine and health. In this paper, the main preparation methods of graphene-modified silicone rubber composites and their advantages and disadvantages are summarized, with an emphasis on the research progress of graphene-modified silicone rubber functional composites with surface wettability, thermal conductivity, and electrical conductivity. Improving the efficiency of functional modification of graphene, the graphene content and uniform dispersion of graphene in the composites, and realizing multifunctionality of the composites, are the difficulties and key points of future research in the field of graphene-modified silicone rubber composites.

Key words: graphene; silicone rubber; composite; surface wettability; functional

胶粘剂:行业将迎发展新机遇

近日,国家发展改革委发布的《产业结构调整指导目录(2024年本)》(简称《目录》)明确提到,“低VOCs含量胶粘剂”列入鼓励类条目;“氯丁橡胶类、丁苯热塑性橡胶类、聚氨酯类和聚丙烯酸酯类中溶剂型通用胶粘剂生产装置”列入限制类条目;“107胶(聚乙烯醇缩甲醛胶粘剂)”列入淘汰类条目落后产品。此次《目录》调整将给胶粘剂行业发展带来新机遇和驱动力。

中国胶粘剂和胶粘带工业协会表示,我国胶粘剂和胶粘带行业市场化程度高,市场经济基础牢靠,抗风险能力强。在“双碳”目标和高质量发展战略的指引下,水基型、热熔型、无溶剂型、辐射固化、改性、生物降解等低挥发性有机物(VOCs)含量的胶粘剂产品将得到大力发展。

低VOCs含量的胶粘剂可从3个方面理解。一是《重点行业挥发性有机物综合治理方案》中明确提到的水基型、无溶剂型等低VOCs含量的胶粘剂。二是检测指标应符合GB 33372—2020的各项VOCs含量限量标准。三是企业或生产设施的

排放管理应符合GB 37824—2019或GB 37822—2019的排放限值规定。

目前,国内溶剂型通用胶粘剂供应能力过剩。值得注意的是,溶剂型胶粘剂产品在消费电子、5G通讯设备、复合包装材料、压敏胶材料、工业精密制造等特殊领域的需求还无法被其他胶粘剂完全替代。未来,溶剂型胶粘剂的发展方向主要是高端化和功能化,而不是扩大产能。欧美、日本等国家对溶剂型胶粘剂产品还有一定的市场需求,其部分特定市场需求会长期存在。

列入限制类的溶剂型通用胶粘剂生产装置主要针对建筑装饰、鞋和箱包等直接向大气排放VOCs的通用市场。这4种溶剂型胶粘剂产品的溶剂含量较高,是胶粘剂行业VOCs污染的主要来源品种,对其的限制手段主要集中在产能新建、扩建管控方面,以及通过强制性国家标准限制产品的生产排放和VOCs含量。列入淘汰类的107胶的甲醛含量严重超标且粘接强度、抗蠕变性和耐热性能较差,可通过其他环保型胶粘剂来代替107胶。

(摘自《中国化工报》,2024-01-22)