石墨烯微片/天然橡胶纳米复合材料的研究

张奇,王猛,荣文君,钟博

(哈尔滨工业大学(威海)材料学院,山东 威海 264209)

摘要:目的研究石墨烯微片的添量对石墨烯微片/天然橡胶纳米复合材料性能的影响,并对机械共混法和胶乳共混法进行比较。方法探索复合材料的制备工艺,利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、拉曼光谱(RDS)、万能力学试验机等对石墨烯微片和石墨烯微片/天然橡胶纳米复合材料的形貌、结构以及性能进行分析和研究。结果测试结果表明,石墨烯微片作为填料添加到复合材料中,使复合材料的性能得到了增强。相比纯橡胶而言,石墨烯微片(10 phr)/天然橡胶复合材料的拉伸强度增加了41.5%, 热导率增加了153.3%。结论石墨烯微片可以大幅度提高复合材料的性能,并且胶乳共混法制备的复合材料的性能要优于机械共混法制备的复合材料的性能。

关键词:石墨烯微片;天然橡胶;机械共混法;胶乳共混法

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2018.02.011

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1674-6457(2018)02-0061-06

Graphene Nanoplatelets/Natural Rubber Nanocomposites

ZHANG Qi, WANG Meng, RONG Wen-jun, ZHONG Bo

(Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of adding graphene nanoplatelets on graphene nanoplatelets/natural rubber nanocomposites, and compare mechanical blending with latex blending. The preparation process of composite materials was studied. The morphology, structure and properties of graphene nanoplatelets and graphene nanoplatelets/natural rubber nanocomposites were investigated via scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), Raman difference spectroscopy (RDS) and universal mechanical testing machine. The results show that the properties of the composites were enhanced by the addition of graphene nanoplatelets. And compared with pure rubber, the tensile strength of graphene nanoplatelets (10phr)/natural rubber composites was increased by 41.5%, and the thermal conductivity of composites was increased by 153.3%. Graphenenano platelets can greatly improve the properties of composites. Properties of composites prepared by latex blending method are better than that prepared by mechanical blending.h

KEY WORDS: graphene nanoplatelets; natural rubber; mechanical blending; latex blending

石墨烯是碳原子通过 *sp*²杂化紧密堆积而形成的 一种二维碳材料,厚度可以分为单层或几层。2004 年英国科学家 Geim 和 Novoselov 等^[1]从理论上证明 了石墨烯的存在,从此石墨烯这种材料便得到了广泛 关注。单层石墨烯的理论厚度为 0.34 nm^[1],是现在 所知纳米填料中最薄的一种。相比于其他传统的纳米 材料,如膨胀石墨(EG)、碳纳米管(CNTs)、黏土等,石 墨烯独特的结构赋予其更优的性能^[2],如具有很高的比

收稿日期: 2017-12-15

作者简介:张奇(1991—),男,硕士,主要研究方向为石墨烯微片/天然橡胶纳米复合材料。

通讯作者:钟博(1981—),男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为纳米材料的制备及应用、天然石墨深加 工技术、特种陶瓷及其复合材料制备技术。

表面积,约为 2630 m²/g^[3],拉伸强度可达 130 GPa^[4], 其弹性模量最高可达 1 TPa^[4],导热系数达到 5.1× 10³ W/(m·K)^[5],电导率高达 6×10⁵ S/m^[6],除此之外 还有很好的透光性和气体阻隔性,以及优异的电磁屏 蔽能力^[7]等。将石墨烯与聚合物制备成石墨烯/聚合物 复合材料是发挥石墨烯优异性能的有效手段^[8]。

橡胶是一种在室温下具有可逆形变的高弹性聚 合物材料,其作为一种重要的战略性物资,广泛应用 于人类生活的各个领域。近年来,随着科技的发展, 人们对橡胶制品提出了更高的要求。传统的橡胶材料 已经不能完全满足快速发展的使用要求。将纳米填料 与橡胶进行复合,制备纳米填料/橡胶复合材料成为 一种获得高性能橡胶的有效途径^[9]。石墨烯/天然橡胶 纳米复合材料的制备方法主要有3种: 胶乳共混法^[10]、 溶液共混法[11]及机械共混法[12]。胶乳共混法制备复 合材料的主要过程是将石墨烯水溶液与天然橡胶胶 乳充分混合,然后经过破乳沉淀、干燥及硫化得到复 合材料。溶液共混法是将天然橡胶溶解于有机溶剂, 与石墨烯的分散液充分混合,然后经过干燥和硫化, 得到复合材料。机械共混法是通过开炼机或者密炼机 将天然橡胶和石墨烯进行混合,然后经过硫化得到复 合材料。众多研究者对石墨烯与橡胶的复合材料进行 了系统研究。相关研究主要从以下两个方面来提升石 墨烯橡胶复合材料的性能[13]:首先是石墨烯分散状况 的改善,期望石墨烯或者其衍生物能在橡胶基体中达 到纳米级别的分散;其次是石墨烯与橡胶基体之间的 界面相互作用的增强。本实验拟采用物美价廉的石墨 烯微片作为填料,虽然与单层的石墨烯相比,石墨烯 微片的厚度较厚,导热、导电等性能也会有所降低, 但与橡胶材料相比,石墨烯微片的性能却仍具有绝对 优势,对提高橡胶材料的性能完全够用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂选择石墨烯微片、天然橡胶、胶乳、甲酸、防老剂、氧化锌、硬脂酸、促进剂、硫化剂、无水乙醇、去离子水。所用仪器为电子天平(JCS-600)、SF 智能磨砂分散机(SF400)、电热鼓风干燥箱(101AB-2)、双棍开炼机(BL-6175-B)、平板硫化机(BL-6170-35)等。

1.2 复合材料的制备

机械共混法:取 200g天然橡胶用双辊开炼机进行开炼,直到橡胶包辊之后,加入一定量的石墨烯微片,通过不停地开炼,将石墨烯微片分散均匀,然后依次加入防老剂、氧化锌、硬脂酸、促进剂、硫化剂,具体配比见表1,每个小料添加的时间间隔为5 min。 开炼完成之后将试样取出放置8 h,然后用硫化仪测定硫化曲线,确定最佳硫化时间,最后用平板硫化机 在 140 ℃的温度下进行硫化,然后就得到了石墨烯 微片/天然橡胶纳米复合材料。指定为 NRG-1, NRG-2, NRG-5, NRG-10 是石墨烯微片的含量分别为 1, 2, 5, 10 phr(phr 表示每百份橡胶中添加的填料份数)的复合材料,不含石墨烯的天然橡胶指定为 NR。

表 1 石墨烯微片/天然橡胶复合材料的配方 Tab.1 Formula of graphene nanoplatelets/natural rubber nanocomposites

	rubber nanocomposites									
	石墨烯	天然橡胶	防老剂	氧化锌	硬脂酸	促进剂	硫化剂			
NR	0	200	2	10	4	2	5			
NRG-1	2	200	2	10	4	2	5			
NRG-2	4	200	2	10	4	2	5			
NRG-5	10	200	2	10	4	2	5			
NRG-10	20	200	2	10	4	2	5			

胶乳共混法:取一定量的石墨烯微片与去离子水 混合搅拌 30 min,然后加入 333.3 g的胶乳(固含量 为 60%),搅拌 30 min。接着用甲酸溶液进行破乳沉 淀,将上述得到的固体切割并用水清洗,以中和多余 的甲酸,然后放到电热鼓风干燥箱里 60 ℃烘干 24 h。 上述实验得到的混合物在双辊开炼机上进行开炼,并 依次加入防老剂、氧化锌、硬脂酸、促进剂、硫化剂, 具体配比见表 2,每个小料添加的时间间隔为 5 min。 开炼完成 8 h之后,用硫化仪测定硫化曲线,确定最 佳硫化时间。最后用平板硫化机在 140 ℃进行硫化 就得到石墨烯微片/天然橡胶复合材料。指定为 RLG-1, RLG-2, RLG-5, RLG-10 石墨烯微片的含量分 别为 1, 2, 5, 10 phr 的复合材料。

表 2 石墨烯微片/天然橡胶复合材料的配方 Tab.2 Formula of graphene nanoplatelets/natural

rubber nanocomposites										
	石墨烯	胶乳	防老剂	氧化锌	硬脂酸	促进剂	硫化剂			
RLG-1	2	333.3	2	10	4	2	5			
RLG-2	4	333.3	2	10	4	2	5			
RLG-5	10	333.3	2	10	4	2	5			
RLG-10	20	333.3	2	10	4	2	5			

1.3 测试与表征仪器

选用德国 Zeiss 公司生产的型号为 MERLIN Compact 的场发射扫描电子显微镜对样品进行二次 电子像形貌观察,操作电压为 20.00 kV。选用日本电 子公司生产的 JEOL-2100 型透射电子显微镜,样品用 无水乙醇稀释并经过超声分散,加速电压为 200 kV, 点分辨率为 0.23 nm,线分辨率为 0.14 nm,束斑尺寸 为 1.0~25 nm。选用英国 Renishaw in Via 激光显微拉 曼光谱仪对材料进行分子结构的表征,将样品粉末置 于显微镜载物台上,在稳定条件下进行扫描,波长为 532 nm。选用美国英斯特朗公司生产的型号为 Instron5967 的 30 kN 万能材料试验机对复合材料进行力学性能 测试,试样按照国家标准制成哑铃状,厚度为 2 mm。 第10卷 第2期

2 结果与讨论

2.1 石墨烯微片的表面形貌

石墨烯微片样品扫描电镜见图 1。从图 1a 可明 显看到,石墨烯微片呈现波浪状且具有大量褶皱,并 且由于层与层之间存在着范德华力而使部分片层重 叠团聚在一起。从图 1b 可以看出,石墨烯微片的片 层相对较薄,并且片层有着较大的长厚比,呈现出半 透明的轻纱状结构,仍能清晰看到褶皱结构。

图 1 石墨烯微片的扫描电镜 Fig.1 SEM images of graphene nanoplatelets



图 2 石墨烯微片的 TEM Fig.2 TEM images of graphene nanoplatelets

石墨烯微片的拉曼图谱见图 3,可以看出 G 峰位 于 1580.37 cm⁻¹处,它是由于 sp²碳原子的面内振动 引起的。2711.88 cm⁻¹处是 G'峰,也被称为 2D 峰, 是双声子共振拉曼二阶峰,主要反映了石墨烯微片样 品中碳原子的堆垛方式。在 1350.43 cm⁻¹处的是 D峰, D 峰主要反映了石墨烯微片存在的表面缺陷,图中 D 峰强度较小,说明该石墨烯微片表面缺陷少,结构比 较完整。这与参照文献^[15]所述结果基本一致。

2.2 复合材料的形貌表征

复合材料的电镜扫描见图 4, 其中图 4a 为机械 共混法制备的石墨烯微片/天然橡胶纳米复合材料扫



石墨烯微片样品的透射电镜扫描见图 2。从图 2a

可以看出,石墨烯微片呈薄片状,平面尺寸为微米级别,石墨烯微片存在着堆叠现象;图 2b 为高分辨透

射电子显微镜,可以观察到明显的晶格,选取 10 条

明暗晶格条纹,经过对比测量,其间距和为 3.44 nm,

即晶格间距为 0.344 nm, 与单层石墨烯厚度 0.344 nm^[2]

基本符合;图 2c 为石墨烯微片的电子衍射斑点,衍

射斑点呈现圆环状,这是由于石墨烯微片取向不同,

形成了旋转错位[14],对石墨烯微片重叠部分进行选取

描电镜图,可以看出该方法制备的复合材料表面粗糙,存在着较多的缺陷,石墨烯微片有团聚现象分散不均匀,且橡胶对石墨烯微片包覆性不好,导致复合材料性能不是很好。图 4b 胶乳共混法制备的复合材料扫描电镜图,相比于机械共混法,该方法制备的复合材料表面更加光滑,表面缺陷少,石墨烯微片分散

更加均匀,橡胶对石墨烯微片的包覆性较好,有利于 复合材料性能的增强。

2.3 力学性能分析

机械共混法制备的石墨烯微片/天然橡胶纳米复 合材料的力学性能见图 5。从图 5a 可以看出,复合





材料的拉伸强度随着石墨烯微片含量的增加并没有 明显的规律。主要是由于机械共混法制备的复合材料 中,石墨烯微片分散不均匀,石墨烯微片与橡胶之间 的界面结合强度较低,存在微观缺陷,因此复合材料 的拉伸强度不能表现出规律性的提高,图4a的微观 结构图也说明了这一点。复合材料在伸长 100%, 200%,300%时的拉伸应力随着石墨烯微片含量的增 加呈现出增强趋势。复合材料的断裂伸长率和拉伸应 力为10 MPa 时的伸长率,随着石墨烯微片含量的增 加而呈现下降趋势。

胶乳共混法制备的石墨烯微片/天然橡胶纳米复 合材料的力学性能见图 6。可以看出,复合材料的力 学性能随着石墨烯微片含量的增加,表现出较好的规 律性。在图 6a, 6c, 6d, 6e 中复合材料的拉伸强度以及 在伸长 100%, 200%, 300%时的拉伸应力都随着石墨 烯微片含量的增加表现出增强趋势。这是由于天然橡 胶与石墨烯微片界面结合较好,在拉伸过程中具有更 低的变形熵,更有利于天然橡胶的应变诱导结晶^[16]。 同时发现随着石墨烯微片含量的增加,复合材料的伸 长率降低,这说明石墨烯微片的加入在一定程度上也 阻碍了分子链的运动^[9]。对比图 5 和图 6 可以发现,使 用胶乳共混法比机械共混法制备的复合材料的力学 性能更好。当含有 10 份石墨烯微片时,复合材料的拉 伸强度增加了 41.5%,相应的定伸应力也得到了提高。



图 6 胶乳共混法制备的复合材料的力学性能图 Fig.6 Mechanical properties diagram of graphene nanoplatelets/natural rubber nanocomposites prepared by latex blending

2.4 导热性能分析

胶乳共混法制备的石墨烯微片/天然橡胶纳米复 合材料的热导率见图 7。可以看出,随着石墨烯微片 含量的增加,复合材料的热导率也逐步提高,当含有 10 份石墨烯微片时,复合材料的热导率比天然橡胶 提高了 153.3%。这主要是由于在橡胶复合材料中, 热能主要通过声子进行传递,强的填料-填料、填料-橡胶耦合有利于热能的传导^[6]。石墨烯微片有着很大 的比表面积,因此与天然橡胶的接触面积大,并且有 着很强的界面作用^[17],降低了石墨烯微片与橡胶界面 的声子散射,提高了复合材料的导热性能^[18]。另外复 合材料的制备方法也对导热性能有影响,胶乳共混法 制备的复合材料石墨烯微片分散更加均匀,更有利于 形成导通网络^[19—20]。



3 结论

本实验以成本相对较低的石墨烯微片为填料,以 天然橡胶为基体,制备了石墨烯微片/天然橡胶纳米 复合材料。通过对机械共混法和胶乳共混法制备的复 合材料的对比,发现胶乳共混法制备的复合材料中, 石墨烯微片分散得更为均匀,橡胶对石墨烯微片的包 覆性更好,因此胶乳共混法制备的复合材料的性能好 于机械共混法制备的复合材料。通过实验发现,随着 石墨烯微片含量的增加,复合材料的性能也得到了相 应的提高,比如含有 10 份石墨烯微片时,断裂拉伸 强度提高了 47.5%,导热性能提高了 153.3%。极大提 高了橡胶材料的性能,而且制备过程中使用的原料易 得,价格便宜,实验条件易于实现。

参考文献:

- NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666–669.
- [2] TERRONES M, MARTIN O, GONZALEZ M, et al. Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites:

Achievements and Challenges[J]. Advanced Materials, 2011, 23(44): 5302—5310.

- [3] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based, Ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498—3502.
- [4] LEE C, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385–388.
- [5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902–907.
- [6] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(8): 491–495.
- [7] LIU P B, HUANG Y, WANG L, et al. Hydrothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide-Co₃O₄ Composites and the Excellent Microwave Electromagnetic Proprtties[J]. Materials Letters, 2013, 107: 166–169.
- [8] KIM H, ABDALA A A, MACOSKO C W. Graphene/ Polymer Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6515–6530.
- [9] WU Hao, ZHANG Jian-ming, DUAN Yong-xin, et al. Progress in the Research of Graphene/Rubber Nanocomposites[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2015, 36(5): 473–481.
- [10] POTTS J R, SHANKAR O, et al. Processing-Morphology-Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2012, 45(15): 6045–6055.
- [11] LIAN H, LI S, LIU K, et al. Study on Modified Graphene/Butyl Rubber Nanocomposites. I. Preparation and Characterization[J]. Polymer Engineering & Science, 2011, 51(11): 2254–2260.
- [12] WANG Y, CHEN L, YU J, et al. Strong and Conductive Poly-benzimidazole Composites with High Graphene Contents[J]. RSC Advance, 2013, 3(30): 12255—12266.
- [13] 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—10468.
- [14] WARNER J H, RÜMMELI M H, GEMMING T, et al. Direct Imaging of Rotational Stacking Faults in Few Layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 9(1): 102–106.
- [15] CONG C, YU T, SATO K, et al. Raman Characterization of ABA-and ABC-stacked Trilayer Graphene[J]. ACS Nano, 2011, 5(11): 8760–8768.
- [16] LI F, YAN N, ZHAN Y, et al. Probing the Reinforcing Mechanism of Graphene and Graphene Oxide in Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2342–2351.
- [17] SHEN J, LI T, LONG Y, et al. Comparison of Thermal Properties of Silicone Reinforced by Different Nanocarbon Materials[J]. Soft Materials, 2013, 11(3): 326–333.
- [18] TANG Z, KANG H, SHEN Z, et al. Grafting of Polyester onto Graphene for Electrically and Thermally Conductive Composites[J]. Macromolecules, 2012, 45(8): 3444—3451.
- [19] POTTS J R, SHANKAR O, MURALI S, et al. Latex and Two-roll Mill Processing of Thermally-Exfoliated Graphite Oxide/Natural Rubber Nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2013, 74: 166–172.
- [20] YANG J, TIAN M, JIA Q X, et al. Improved Mechanical and Functional Properties of Elastomer/Graphite Nanocomposites Prepared by Latex Compounding[J]. Acta Materialia, 2007, 55(18): 6372–6382.