

石墨烯和碳纳米管在橡胶中的分散性研究

闫路瑶,周宝珍,曲顺志,赵 丽,胡海青*,刘光烨

(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,青岛 266042)

摘要:采用石墨烯(TrG)和碳纳米管(MWNTs)增强改性硅橡胶和顺丁橡胶。3%(wt)石墨烯填充橡胶后硅橡胶的拉伸强度提高了近14倍,邵氏硬度由20提高到了47,导电逾渗值为2%(wt),此时复合材料的电导率为 1×10^{-5} S/cm;碳纳米管对硅橡胶的补强效果和导电性也都有提高,但是不如石墨烯的效果明显。在顺丁橡胶石墨烯或者碳纳米管复合体系中出现了同样的现象。尽管TrG和MWNTs的化学结构相似,由于TrG和MWNTs的形貌和拓扑结构不同,导致填料与聚合物基体的相互作用有很大差异,石墨烯比碳纳米管在橡胶基体中更易分散。这主要是由于石墨烯与聚合物基底材料之间有更大的接触面积,使得石墨烯与橡胶之间的相互作用更加强烈,即使在石墨烯顺丁橡胶这种弱相互作用体系中,石墨烯也能实现良好的分散。

关键词:石墨烯;碳纳米管;硅橡胶;顺丁橡胶;范德华力

引言

自碳纳米管和石墨烯发现以来,就被广泛应用于化学、物理、材料科学、电子技术等诸多领域^[1~3]。石墨烯和碳纳米管具有特殊的纳米结构,赋予这两种碳材料优异的物理机械性能,被广泛地用作纳米填料以提高纳米复合材料的电学、力学、热学、光学等方面性能^[4~6]。石墨烯和碳纳米管在众多领域中的潜在应用前景吸引了国内外研究者的广泛关注。

碳纳米管复合材料研究已经进行了20多年,取得了很大的进步,但是碳纳米管复合材料的制备过程中仍然存在着两大问题:(1)碳纳米管的分散问题,即碳纳米管在加工过程中容易发生团聚现象;(2)碳纳米管生产成本高难以规模化生产。石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型蜂巢晶格的二维材料,厚度只有一个碳原子,碳纳米管可以看做是由石墨烯无缝卷曲而成的。虽然石墨烯和碳纳米管的化学组成相同,但是碳纳米管和石墨烯的拓扑结构和表面形貌差别很大,因此他们拥有各自独特的性能。对比碳纳米管,石墨烯的主要优势在于石墨烯的前驱体是石墨,来源丰富、廉价,有利于低成本制备高质量石墨烯,使纳米复合材料工业化成为可能,同时拥有一些与碳纳米管不同的性能,比如说分散性。

目前石墨烯碳纳米管聚合物复合材料的研究主要集中在塑料基体,例如,环氧树脂^[7,8]、PMMA^[9]、PC^[10]、PVDF^[11]、PU^[12]、PA^[13,14]、PP^[15]等。研究人员通过物理和化学的方法对石墨烯和碳纳米管进行功能化改性以提高它们在基体中的分散性,但这些处理过程往往会对其表面状态以及长径比等产生一定影响。Nobile等^[16]在微型双杆螺杆挤出机上用熔融共混法制备了聚乙烯(PE)/MWNTs复合材料,MWNTs在PE中分散良好并促进了非等温结晶性。Lv等^[17]采用分子力学和分子动力学模拟研究化学吸附作用对功能化的石墨烯聚合物复合材料界面粘结性能的影响,仿真模拟结果表明石墨烯表面官能团越多,石墨烯与聚合物基体的结合能和剪切力越大,该模拟结果与PMMA/TrG复合材料实验结果相符。关于石墨烯或者碳纳米管在橡胶材料中的分散应用研究的很少,重要的原因一方面是橡胶基体的粘度高,另一方面是橡胶的表面能低,使纳米材料在其中很难分散,纳米填料易团聚而不能充分发挥其作用。为此我们进行了高分散性高导电性的石墨烯在橡胶材料中的分散性能研究^[18,19],结果获得了良好分散的

收稿:2013-06-14;修回:2013-07-09;

基金项目:国家自然科学基金(20944004);山东省自然科学基金(ZR2012EMM003);青岛市科学基础研究(12-1-4-3-(7)-jch),国家质检总局公益性项目(201010009);

作者简介:闫路瑶,(1988-)女,硕士在读,主要从事先进有机碳材料研究;

* 通讯联系人,胡海青,E-mail:hhq@qust.edu.cn.

石墨烯橡胶材料,对橡胶材料的力学、电学性能的研究表明,石墨烯的分散性要高于碳纳米管,而且二者可以在橡胶基体中进行协同分散。

为了说明石墨烯良好分散性的根本原因,我们采用了不同基底的橡胶材料:一种是有氧元素的硅橡胶(MVQ),它与石墨烯中残存的—OH 之间可能形成氢键;另一种是只有碳氢元素组成的顺丁橡胶(BR),与石墨烯之间只有范德华力,以及弱的 π - π 相互作用,通过不同相互作用比较,揭示导致石墨烯良好分散的根本原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料及设备

硅橡胶(MVQ),牌号 110-2,江苏宏达新材料股份有限公司;BR 9000 中国石化齐鲁石油化工有限公司;羧基化多壁碳纳米管(MWNTs),牌号 MC5, -COOH 含量 1.23%(wt),中国科学院成都化学所产品;硅烷偶联剂 KH550,二叔丁基过氧化己烷(双 25,市售);石墨烯,牌号 SGN-102,成都烯诺新材料科技有限公司;氧化锌,天津市博迪化工有限公司的常规氧化锌;硬脂酸,2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物(抗氧化剂 RD),N-环己基-N'-苯基对苯二胺(防老剂 4010),硫磺,四甲基硫代过氧化二碳酸二酐(促进剂 TT),N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(促进剂 CZ)均为市售。

XK-160 开炼机,上海橡胶机械厂;KQ2200DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;S212 恒速搅拌器,上海申顺生物科技有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州市亚荣仪器有限公司;JY92-2D 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;GT-M2000-A 无转子硫化仪,台湾高铁科技股份有限公司;平板硫化机,深圳佳鑫科技有限公司。

1.2 制备硅橡胶纳米复合材料

将硅橡胶(MVQ)溶解于四氢呋喃(THF)中,形成均一溶液。将石墨烯(或者碳纳米管)分散于四氢呋喃中,超声处理 1h,超声功率 150w。将硅橡胶溶液和石墨烯(或者碳纳米管)进行混合,超声处理 30min,超声功率 90w。在 50℃蒸发除去溶剂四氢呋喃后,真空干燥。在开炼机上通过机械法加入硫化剂,通过硫化曲线测试得到最佳硫化时间 t_{c90} ,在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 160℃,最后进行二段硫化 200℃×4h。

1.3 制备顺丁橡胶纳米复合材料

胶料配方为:BR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,抗氧化剂 RD 1,防老剂 4010 1,促进剂 CZ 1,促进剂 TT 0.5,硫磺 1.4,石墨烯(碳纳米管)变量。先将胶料在密炼机中混炼,密炼温度 70℃,时间 10min,停放 8h 以上。开炼机上加硫磺,辊温为 40~50℃,混炼 3min,辊距由 1mm 逐渐放大到 2.5mm。胶料在平板硫化机上硫化,硫化温度为 151℃,硫化时间为正硫化时间 t_{c90} 。

1.4 测试方法及表征

试样的拉伸强度按照 GB/T 528-1992 进行测试;硬度按照 GB/T 531-1999 进行测试;混炼胶的硫化曲线采用无转子硫化仪测定;电性能:电导率 $<10^{-6}$ S/cm 时,采用 PC 68 高阻计测试,上海百贺仪器科技有限公司;电导率 $>10^{-6}$ S/cm,采用四探针测试系统(MODEL SZT-2000),广州半导体材料研究所;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F),日本电子产品;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100),日本电子产品;超薄切片机(EMFC7),德国徕卡公司;拉伸试验机(AI-700M 型),台湾高铁科技股份有限公司;原子力显微镜(CSPM3000 型),中科院本原纳米仪器公司。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯(TrG)的结构和形貌表征

采用透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)观察 TrG 的结构和形貌,TEM、AFM 照片如图 1 所示。图 1a 是 TrG 的 TEM 照片。从图中可以看出,TrG 表面呈现的是一种皱褶状态,这是因为石墨被氧化后,氧化基团的引入,破坏了石墨原有共轭结构,平面的 sp^2 杂化结构变为立体的 sp^3 杂化结构。

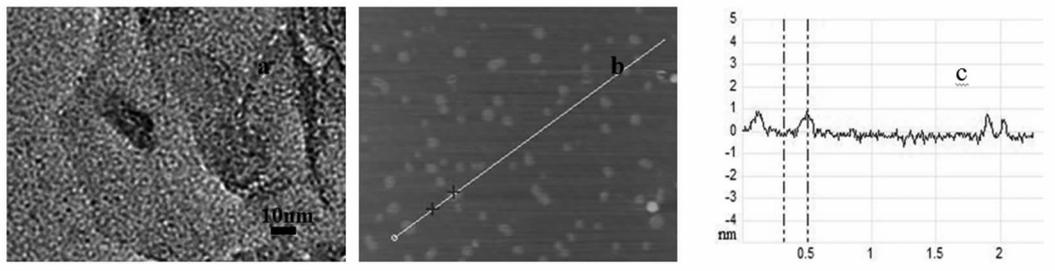


图 1 石墨烯的 TEM 和 AFM 照片

(a) 石墨烯的 TEM 照片; (b) 石墨烯的 AFM 照片; (c) b 中蓝色标记位置的高度谱

Figure 1 (a) TEM image of graphene; (b) AFM image of graphene; (c) Height of the position marked by the blue cross

这种褶皱或者扭曲结构可以使石墨烯片层不易重新堆叠,有利于石墨烯在橡胶体系中的良好分散。图 1b、1c 是 TrG 的 AFM 图像和高度谱。从图 1b 和图 1c 中可以看出,样品高度接近 1nm,由于石墨烯与硅片之间存在间隙大约为 0.5~0.8nm^[20],由此可以推断该区域的石墨烯为单层石墨烯片或双层石墨烯片,说明制备的石墨烯以单层或双层为主。

2.2 石墨烯碳纳米管在橡胶复合材料中的分散性研究

图 2 是硅橡胶及顺丁橡胶复合材料的扫描电子显微镜(SEM)照片。从 SEM 照片可以看出石墨烯在硅橡胶中分散均匀(见图 2a)。图 2b 是 MWNTs 用量为 5 份时复合材料的 SEM 照片,大量的 MWNTs 团聚体分散在硅橡胶中,尺寸为 1~6 μm 。这是由于 MWNTs 的比表面积大,分子间聚集和缠结严重,因此在硅橡胶基体中很难达到均匀分散。

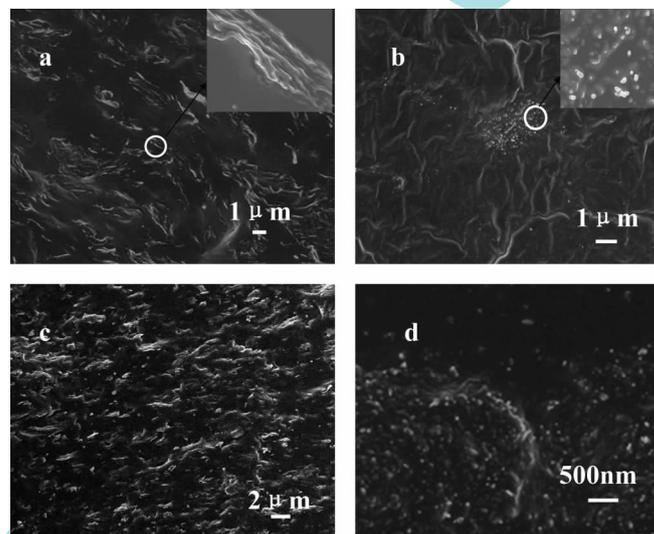


图 2 橡胶复合材料的 SEM 照片

(a) 硅橡胶/石墨烯(3phr)复合材料的 SEM 照片; (b) 硅橡胶/碳纳米管(5phr)复合材料的 SEM 照片;
(c) 顺丁橡胶/石墨烯(5phr)复合材料的 SEM 照片; (d) 顺丁橡胶/碳纳米管(10phr)复合材料的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of rubber composites

(a) SEM image of MVQ/TrG(3phr) composites; (b) SEM image of MVQ/MWNTs(5phr) composites;
(c) SEM image of BR/TrG(5phr) composites; (d) SEM image of BR/MWNTs(10phr) composites

采用 BR 作为基体,研究 TrG、MWNTs 在 BR 中的分散状况,同样可以发现,TrG 在顺丁橡胶中分散良好(见图 2c),MWNTs 在 BR 中出现了大量的团聚(图 2d),TrG 在 BR 中的分散性明显好于 MWNTs。

石墨烯和碳纳米管有相同的化学结构,但是在橡胶材料中表现出非常不同的分散性,这与石墨烯和碳纳米管与橡胶基底材料之间的相互作用有很大关系。

从热力学角度出发,纳米粒子分散到基体中是熵增过程,这是有利于分散的。但是由于纳米材料非常大的比表面积,熵增在分散过程中所起的作用是非常有限的,分散性最终取决于纳米粒子与基体材料之间的相互作用大小,也就是焓的作用。由于石墨烯是片层结构,一个石墨烯片的两个面与基体均有相互作用,而碳纳米管只有一个面能与基体相互作用,所以在石墨烯的片层数与碳纳米管的层数相当的情况下,与碳纳米管相比,石墨烯与基体材料之间的相互作用更强,在分散过程中具有更大的焓变,因此更加容易分散在聚合物基体中。

而我们所测试的两种橡胶材料,硅橡胶与顺丁橡胶的主链不同,硅橡胶(—O—Si—O—)结构中有一O—基团存在,有可能与石墨烯中的残余—OH基团形成氢键,有利于提高石墨烯与橡胶分子之间的相互作用。而BR分子链(—C—C=C—C—)由—C—、—H—元素组成,BR与石墨烯之间只存在范德华力和弱的 $\pi\pi$ 相互作用。因此可以推断即使在顺丁橡胶/石墨烯这种弱相互作用体系中,只是靠范德华力和弱的 $\pi\pi$ 相互作用也能实现石墨烯在橡胶基体中的良好分散。

2.3 石墨烯碳纳米管在橡胶复合材料中的力学性能研究

硅橡胶和顺丁橡胶复合材料的力学性能如图3所示。随着碳纳米管(MWNTs)和石墨烯(TrG)用量的增加,硅橡胶拉伸强度和硬度逐渐增大。当石墨烯添加量达到3%(wt)时硅橡胶的拉伸强度提高了近14倍,从0.22MPa提高到3.04MPa,邵氏硬度从20上升到47,石墨烯对硅橡胶的补强效果明显。而碳纳米管由于在聚合物基体中的分散性不如石墨烯,补强效果远不如石墨烯。当MWNTs添加量达到10%(wt)时,硅橡胶的拉伸强度提高了4倍多,从0.22MPa到0.94MPa,硬度从20上升到27。

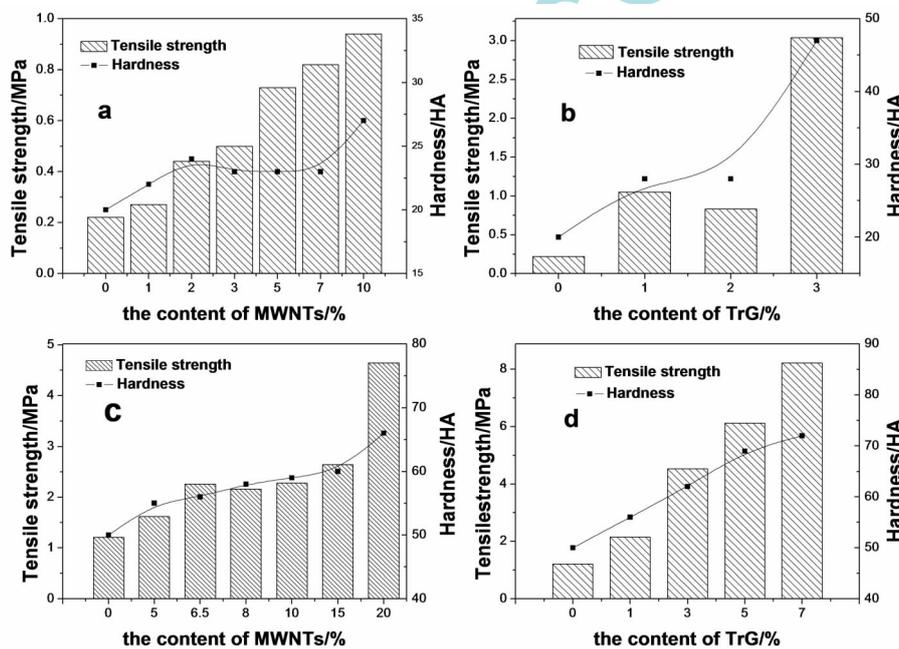


图3 填料对橡胶力学性能影响

- (a) MWNTs 对硅橡胶力学性能影响;
- (b) TrG 对硅橡胶力学性能影响;
- (c) MWNTs 对顺丁橡胶力学性能影响;
- (d) TrG 对顺丁橡胶力学性能影响

Figure 3 The mechanical properties of rubber with different filler

- (a) the mechanical properties of silicon rubber with MWNTs;
- (b) the mechanical properties of silicon rubber with TrG;
- (c) the mechanical properties of butadiene rubber with MWNTs;
- (d) the mechanical properties of butadiene rubber with TrG

顺丁橡胶中,当石墨烯添加量达到7%时,顺丁橡胶的拉伸强度从1.21MPa提高到8.22MPa,硬度从50上升到72。而碳纳米管在顺丁橡胶中的分散性不如石墨烯,与橡胶基底材料之间的相互作用也不如石墨烯,因此补强效果不如石墨烯明显。当MWNTs添加量达到10%时,顺丁橡胶的拉伸强度从

0.22MPa 提高到 2.23MPa, 硬度从 50 上升到 59。

2.4 石墨烯碳纳米管橡胶复合材料的电性能研究

图 4 为橡胶复合材料的电性能。图 4a 中显示硅橡胶的电性能, 随着填料增加橡胶复合材料的电导率增加。硅橡胶/TrG 复合体系的逾渗值为 2%(wt), 此时复合材料的电导率为 1×10^{-5} S/cm, 顺丁橡胶/TrG 的逾渗值为 7%(wt), 此时复合材料的电导率为 5.56×10^{-7} S/cm。硅橡胶/MWNTs 的逾渗值为 5%(wt), 此时的复合材料的电导率为 2.38×10^{-7} S/cm, 顺丁橡胶/MWNTs 的逾渗值为 15%(wt), 此时的复合材料的电导率为 3.33×10^{-5} S/cm。石墨烯橡胶复合材料有较低的逾渗值, 是由于石墨烯比 MWNTs 的分散性好, 有利于导电网络的形成, 而 MWNTs 在橡胶中容易团聚, 导致了逾渗值的增大。

石墨烯和碳纳米管在顺丁橡胶中的逾渗值要高于它们分别在硅橡胶中的逾渗值, 与不同的制备方法有关。硅橡胶复合材料是通过溶液法制备, 填料的分散性要好很多, 而顺丁橡胶复合材料是通过机械共混完成, 填料容易团聚。我们没有进行表面改性等处理, 是希望研究在比较简易的制备方法下, 纳米填料在复合材料中的分散和改性能。

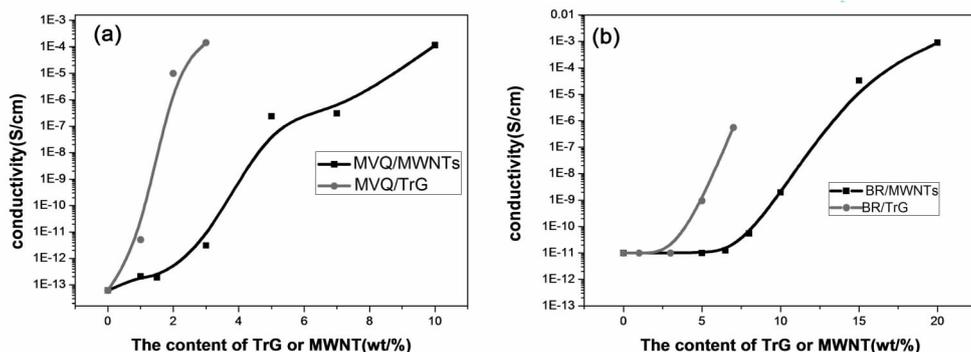


图 4 填料对橡胶电性能的影响

(a) MWNTs 和 TrG 对硅橡胶电性能影响; (b) MWNTs 和 TrG 对顺丁橡胶电性能的影响

Figure 4 The conductivity of rubber with different filler

(a) the conductivity of rubber with MWNTs and TrG; (b) the conductivity of rubber with MWNTs and TrG

3 结论

我们研究了石墨烯、碳纳米管在硅橡胶及顺丁橡胶中分散作用, 对于分散机理进行详细的讨论。当石墨烯添加量达到 3%(wt) 时硅橡胶的拉伸强度提高了近 14 倍, 逾渗值为 2%(wt), 很小添加量达到很高的补强效果。石墨烯与橡胶间的强相互作用力, 使得石墨烯在硅橡胶和顺丁橡胶中有良好的分散性。顺丁橡胶中不存在极性基团, 因此橡胶与填料之间的强相互作用主要是由范德华力提供。

致谢: 国家自然科学基金(20944004), 山东省自然科学基金(ZR2012EMM003), 青岛市科学基础研究(12-1-4-3-(7)-jch), 国家质检总局公益性项目(201010009)。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Science, 2004, 306 (5956): 666~669.
- [2] Iijima S. Nature, 1991, 354(6348): 56~58.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. Nat Mater, 2007, 6(3): 183~191.
- [4] Du J, Cheng H M. Macromol Chem Phys, 2012, 213: 1060~1077.
- [5] Sun Y, Shi G. J Polym Sci Pol Phys, 2013, 51(4): 231~253.
- [6] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim N H, Bose S, Lee J H. Prog Polym Sci, 2010, 35(11): 1350~1375.
- [7] Bao C, Guo Y, Song L, Kan Y, Qian X, Yuan H. J Mater Chem, 2011, 21: 13290~13298.
- [8] Yang S Y, Lin W N, Huang Y L, Tien H W, Wang J Y, Ma C C, Wang Y S. Carbon, 2011, 49(3): 793~803.

- [9] Alizadeh T, Soltani L H. J Hazard Mater, 2013, 248: 401~406.
- [10] Gedler G, Antunes M, Realinho V, Velasco J I. Mat Sci Eng, 2012, 31(1): 012008.
- [11] Fan P, Wang L, Yang J, Chen F, Zhong M. Nanotechnol, 2012, 23(36): 365702.
- [12] Chen Z, Lu H. J Mater Chem, 2012, 22(25): 12479~12490.
- [13] Zheng D, Tang G, Zhang H B, Yu Z Z, Yavari F, Koratkar N. Compos Sci Technol, 2012, 72(2): 284~289.
- [14] Chiu F C, Kao G F. Compos Part A-Appl Sci, 2012, 43(1): 208~218.
- [15] 杨俊龙, 黄亚江, 李光宪. 中国塑料, 2013, 1: 7~12.
- [16] Nobile M R, Simon G P, Valentino O, Morcom M. Macromol Symp, 2007, 247(1): 78~87.
- [17] Lv C, Xue Q, Xia D, Ma M, Xie J, Chen H. J Phys Chem C, 2010, 114(14): 6588~6594.
- [18] Hu H, Zhao L, Liu J, Cheng J, Luo J, Liang Y, Zhao J. Polymer 2012, 53(15): 3378~3385.
- [19] Hu H, Liu Y, Wang Q, Zhao J, Liang Y. Mater Lett 2011, 65(17): 2582~2584.
- [20] 冯颖, 黄世华, 康凯, 段晓霞. 新型碳材料, 2011, 26(1): 26~30.

Study on the Dispersion of Graphene and Carbon Nanotubes in Rubber Composites

YAN Lu-yao, ZHOU Bao-zhen, QU Shun-zhi, ZHAO Li, HU Hai-qing*, LIU Guang-ye

(Key Laboratory of Rubber-Plastics Ministry of Education / Shandong Provincial Key Laboratory
of Rubber-plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Graphene (TrG) and multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were used to modify the mechanical properties of silicone rubber (MVQ) and butadiene rubber (BR). The tensile strength of TrG /silicone rubber composites was improved about 14 times and the Shore A hardness was increased from 20 to 47 with 3 wt% of TrG. These properties were much higher than rubbers which were improved with MWNTs. Percolation threshold of silicone rubber conductive composites filled with TrG was 2 wt%, the conductivity of which was 1×10^{-5} S/cm. MWNTs/silicone rubber composites were prepared by solution method, while percolation threshold was 5 wt%, the conductivity was 2.38×10^{-7} S/cm. The same tendency had been observed in TrG and MWNTs/BR system. The different dispersion behavior of TrG and MWNTs could be contributed to the difference in their interaction with polymer matrix due to their various geometry and topology. Based on SEM and TEM analysis, the dispersion of MWNTs in silicone rubber matrix was extremely difficult in comparison with TrG, although both of them possess the same chemical structure. Both planes of graphene could interact with polymer chains, enlarge the contact area of graphene with matrix, which lead to the strong interaction between graphene and rubber. The dispersion of graphene in rubber could be obtained even in the weak interaction system such as TrG /butadiene rubber system.

Key words: Graphene; Carbon nanotube; Silicone rubber; Butadiene rubber; Van der Waals force