

改性石墨烯/丁腈橡胶纳米复合材料的制备及性能研究

唐功庆*, 解希铭, 孙攀, 王丽丽, 李绍宁

(中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院, 北京 102500)

摘要:通过简单的回流氧化石墨烯(GO)和二乙基甲苯二胺(E-100)成功实现氧化石墨烯的原位功能化还原,制备了导电及表面修饰的氧化石墨烯(GO-E100),其电导率由GO的 1.0×10^{-7} S/m提高到1 S/m。此外,制备的GO-E100有效地增强了以丁腈橡胶(NBR)为基体的柔性复合材料的力学性能和导电性能。当GO-E100在复合材料中的质量分数为4.2%时,复合材料电导率达到 3.2×10^{-12} S/m,比纯NBR增加了3个数量级,同时拉伸强度提高了18.6%;当GO-E100在复合材料中的质量分数为6.8%时,其拉伸强度提高了12%,耐油性稍有改善,复合材料电导率达到 5.6×10^{-8} S/m,比纯的NBR增加了7个数量级,基本满足抗静电要求。

关键词:氧化石墨烯;二乙基甲苯二胺;丁腈橡胶;拉伸强度;电导率

中图分类号:TQ317.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0181-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.040

Preparation of modified graphene/NBR nanocomposites and performance

TANG Gong-qing*, XIE Xi-ming, SUN Pan, WANG Li-li, LI Shao-ning

(Yanshan Branch, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 102500, China)

Abstract: The reduction and functionalization of graphene oxide (GO) are realized simultaneously by simply refluxing graphene oxide (GO) with diethyltoluene diamine (E100), and GO-E100 with conductivity and surface modification is prepared. GO-E100 exhibits an electrical conductivity of 1 S/m, comparing with 1.0×10^{-7} S/m of common GO. Benefiting from the improved compatibility and high conductivity of GO-E100, GO-E100/NBR nanocomposites behaves a 18.6% improvement in tensile strength with GO-E100 content of 4.2 wt%. When the content of GO-E100 in nanocomposites reaches 6.8 wt%, the tensile strength of GO-E100/NBR composites rises by 12%, its oil resistivity is improved a little and the electrical conductivity is 7 orders higher, which meets basically antistatic requirements.

Key words: graphene oxide; diethyltoluene diamine; nitrile-butadiene rubber; tensile strength; electrical conductivity

丁腈橡胶作为特种橡胶具有优异的耐油性和力学性能,在汽车、电子、航空以及能源等领域具有广泛的用途,因此,实现丁腈橡胶的抗静电性和力学增强具有十分重要的意义。石墨烯于2004年首次报道,由于其突出的机械、导电以及导热性能,获得了科学界和工业界的广泛关注。制备石墨烯/聚合物纳米复合材料,提高聚合物的力学性能以及实现聚合物的功能化,是石墨烯应用研究的重要热点之一。目前可以通过化学气相沉积、外延生长或超声剥离等方法制备高质量石墨烯,但是此类方法产量低、成本高,难以大规模应用。简单化学还原氧化石墨烯与聚合物相容性不理想,影响复合材料性能的充分发挥。因此,原位还原功能化氧化石墨烯由于成本低廉、环境友好,且与聚合物相容性较好,具有很强的应用前景。二乙基甲苯二胺(DMTDA)是商品化

的大宗工业产品,商品牌号为E-100,笔者利用DMTDA与GO的简单回流,实现同时功能化和还原氧化石墨烯,成功制备了柔性纳米复合材料GO-E100/NBR,并系统研究了其力学性能和导电性能。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

丁腈橡胶(NBR),牌号为Perbunan3945F,德国朗盛生产;丙烯腈,质量分数为39%,门尼黏度为45;DMTDA,牌号为E-100,美国雅宝公司生产;炭黑N550,自卡博特公司生产;氧化锌(ZnO)、硬脂酸(SA)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、防老剂RD、防老剂4020、硫黄(S)、促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)均为市售工业级产品;GO通过改良的Staudenmaier法制备。

收稿日期:2018-06-06;修回日期:2018-12-15

作者简介:唐功庆(1986-),男,博士,工程师,主要从事高分子材料方面的研究,通讯联系人,tang1986gongqing@126.com。

1.2 主要仪器及测试设备

天平, AL204 型, 瑞士梅特勒公司生产; 鼓风干燥箱, DHF-9053A 型, 上海一恒有限公司生产; 超声波细胞粉碎机, JY92-DN 型, 宁波新芝生物技术有限公司生产; 高速搅拌机, IKA EURO STAR 型, 德国 IKA 公司生产; 高速分散仪, IKA T-18 型, 德国 IKA 公司生产; 扫描电镜 (SEM), FE-JSM-6701F 型, 日本电子株式会社生产; 透射电镜 (TEM), JEM-3010 型, 日本电子株式会社生产; 拉曼光谱 (Raman), InVia 型, 英国 Renishaw 公司生产; X 射线衍射仪 (XRD), ADVANCE D8 型, 德国 BRUKER 公司生产; 热重分析仪 (TGA), Q50 型, 美国 Waters 公司生产; 万能试验机, 1185 型, 英国 Instron 公司生产; 高绝缘电阻测量仪, 6517B 型, 美国 Keithly 公司生产; 门尼黏度仪, GT-7080-S2 型, 台湾高铁公司生产; 无转子硫化仪, GT-M2000-A 型, 台湾高铁公司生产。

1.3 GO-E100 的制备

典型的 GO-E100 制备过程如下: 将 100 mg GO 分散于 100 mL 去离子水中, 用 JY92-DN 细胞粉碎机超声剥离。随后加入 8 g E100, 搅拌均匀后, 在三口烧瓶中加热至 95℃, 回流时间为 10 h, 随后放置于 120℃ 烘箱中加热 10 h。自然冷却至室温后, 加入 600 mL 二氯甲烷, 用孔径约 0.45 μm 的 PP 膜抽滤, 得到的抽提物在二氯甲烷中溶解。超声分散 6 min, 再次进行抽滤, 上述过程反复 5~7 次。最后, 在 70℃ 的真空烘箱中将 GO-E100 干燥 5 h。

1.4 GO-E100/NBR 纳米复合材料的制备

典型 GO-E100/NBR 纳米复合材料的制备过程如下: 将 GO-E100 分散在甲苯中, 超声剥离 1 h。在得到的分散液中加入 NBR, 用均质器分散 1 h, 在 60℃ 真空烘箱中真空干燥 10 h。得到的干胶在开炼机中塑炼 2 min, 加入 ZnO、硬脂酸、防老剂、增塑剂和炭黑混炼 3 min, 开炼机过辊后停放 2 h。将混炼胶和硫化剂、促进剂一同加入开炼机混炼 3 min, 过辊待用。硫化温度为 150~160℃, 硫化时间为 40 min。

2 结果与讨论

GO 及 GO-E100 的 XRD 谱图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, GO 片层对应的层间距为 0.69 nm, 在 12.8° 处出现特征峰, 该数值远大于石墨的层间距 0.34 nm^[4,18], 主要原因是石墨片层在氧化过程中产生大量的含氧官能团, 使层间距扩

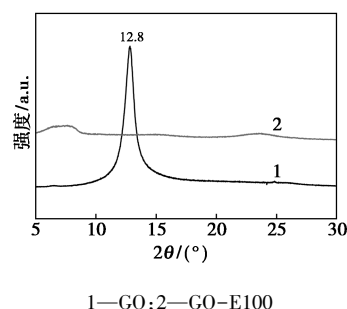


图 1 GO 及 GO-E100 的 XRD 谱图

大^[17-20]。与 GO 相比, GO-E100 的衍射峰并不明显, 表明 E100 存在于 GO 片层之间, 进一步破坏了规整的片层结构^[18]。

石墨、GO 以及 GO-E100 的拉曼谱图如图 2 所示。

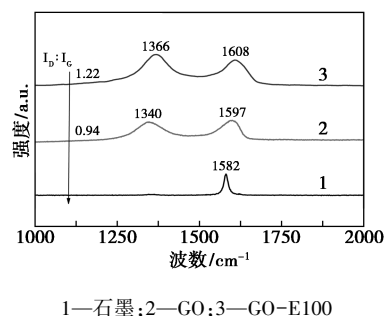


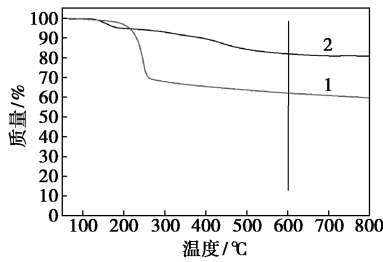
图 2 石墨、GO 以及 GO-E100 的拉曼谱图

由图 2 可以看出, 对于石墨烯, 通常具有位于 1 575 cm⁻¹ (G 模式) 和 1 350 cm⁻¹ (D 模式) 处的 2 个特征峰, 分别对应 sp² C 原子的 E_{2g} 光子的一级散射以及 A_{1g} symmetry 的 κ-point 光子的呼吸模式^[8,17-19]。天然石墨的 G 谱通常位于 1 582 cm⁻¹ 处, 主要是石墨晶格的平面振动。氧化后, GO 的 G 谱变宽且升高致 1 597 cm⁻¹ 处, D 谱出现在 1 340 cm⁻¹ 处, 说明由于过度氧化, 平面内 sp² 区域尺寸有所降低。与 E100 反应后, GO-E100 在 1 366 cm⁻¹ 处出现 D 谱, 在 1 608 cm⁻¹ 处出现 G 谱。具体来看, GO-E100 的 D/G 比值为 1.22, 高于 GO 的 0.94。说明 GO 还原后, sp² 区域的数量增多, 平均尺寸减小, 证明 D230 成功还原了 GO^[7]。

GO-100 发生还原反应的直接表现是导电性显著提升。GO-E100 的电导率接近 5 S/m, 比 GO 的 1×10⁻⁷ S/m 高出将近 7 个数量级。

GO 和 GO-E100 的 TGA 图如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, GO-E100 热稳定性相对 GO 明显升高。这是由于不稳定的含氧官能团的热分解, GO 在 100℃ 有大约质量分数 3.0% 的失重。

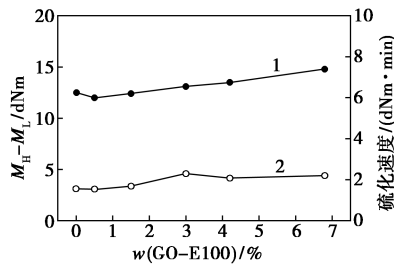


1—GO;2—GO-E100

图3 GO和GO-E100的TGA

GO在600℃大约失重38%,原因是一些较为稳定的含氧官能团在高温下发生分解^[19-20];对于GO-E100,其在600℃的失重大约为18%。通过对比发现,GO-E100材料比GO有更高的稳定性。

GO-E100/NBR复合材料的硫化程度和硫化速率随填料质量分数增加的变化规律如图4所示。



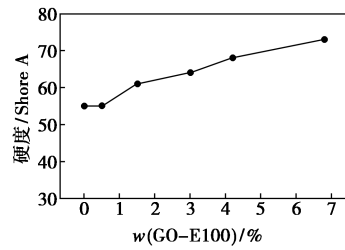
1—硫化程度;2—硫化速度

图4 GO-E100/NBR复合材料的硫化程度和硫化速率

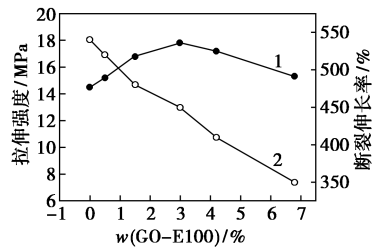
硫化速率CR用焦烧时间和正硫化时间之间转矩的直线斜率表示。由图4可以看出,随着GO-E100质量分数的增加,复合材料的硫化程度和硫化速率逐步增大。原因是GO-E100与聚合物基体间具有较强的相互作用。

GO-E100/NBR复合材料的力学性能如图5所示。其中,压缩永久变形用模压法制备试样,测试条件为100℃×72h;耐油性测试采用3#标准油,浸泡温度为室温(23±2)℃,浸泡时间为72h。

由图5可以看出,随着GO-E100质量分数的提高,复合材料的硬度显著提升,当填料质量分数为3%时,复合材料硬度为64,增加填料质量分数至6.8%,复合材料硬度为73;拉伸强度随着GO-E100的增加呈现先增加后降低的变化趋势,当填料质量分数为3%时,复合材料拉伸强度达到17.8MPa,填料质量分数增加至6.8%时,拉伸强度降低到16.3MPa,依然比纯丁腈橡胶高1.8MPa;随着填料质量分数的增加,断裂伸长率降低,磨损性能下降,耐油性稍有提升,压变性能略有下降。

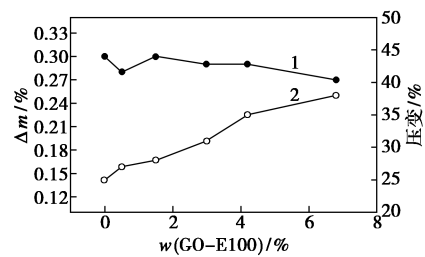


(a)复合材料的硬度



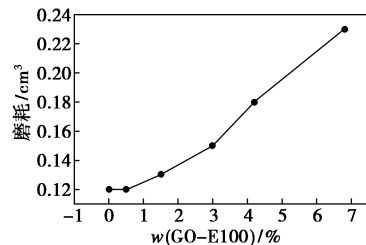
1—拉伸强度;2—断裂伸长率

(b)拉伸强度和伸长率



1—耐油性;2—压缩永久变形

(c)耐油性和压缩永久变形



(d)磨损性能

图5 复合材料的机械性能

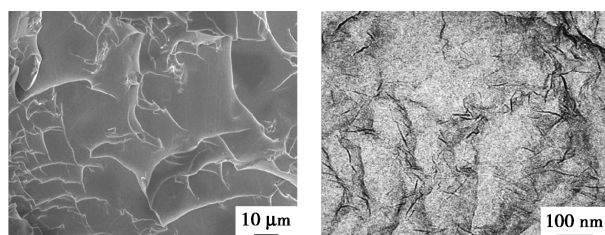
GO-E100/NBR复合材料的导电性能如表1所示。

表1 复合材料的电导率

GO-E100 质量分数/%	0	0.5	1.5
电导率/(S·m ⁻¹)	4.5×10 ⁻¹⁵	4.4×10 ⁻¹⁵	4.4×10 ⁻¹⁵
GO-E100 质量分数/%	3.0	4.2	6.8
电导率/(S·m ⁻¹)	3.3×10 ⁻¹⁵	3.2×10 ⁻¹²	5.6×10 ⁻⁸

由表1中可以看出,随着GO-E100质量分数的增加,复合材料的电导率逐步提高。GO-E00可以实现复合材料导电性能和力学强度同时提升。在GO-E100质量分数为4.2%时,复合材料电导率达

到 3.2×10^{-12} S/m, 比丁腈橡胶提高了 3 个数量级, 同时拉伸强度提高 22.7%; 当 GO-E100 质量分数为 6.8% 时, 复合材料电导率达 5.6×10^{-8} S/m, 比丁腈橡胶提高 7 个数量级, 同时拉伸强度提高 12.4%。这主要是由于 E100 同时功能化和改性 GO, 与丁腈橡胶基体具有良好的相容性。GO-E100/NBR 复合材料的扫描电镜和透射电镜如图 6 所示。由图 6 可以看出, GO-E100 在复合材料基体中分散比较均匀。



(a) 扫描电镜图

(b) 透射电镜图

图 6 GO-E100/NBR 复合材料的扫描电镜和透射电镜照片

3 结论

(1) 将 GO 水分散液与二乙基甲苯二胺 (E100) 回流, 实现同时功能化和还原 GO, 制备的 GO-E100 的电导率增加到 1 S/m。

(2) 柔性 GO-E100/NBR 纳米复合材料的力学和导电性能同时增强。当 GO-E100 在复合材料中的质量分数为 4.2% 时, 复合材料电导率达到 3.2×10^{-12} S/m, 比纯 NBR 增加了 3 个数量级, 同时拉伸强度提高了 18.6%; 当 GO-E100 在复合材料中的质量分数为 6.8% 时, 其拉伸强度提高 12%, 耐油性稍有改善, 复合材料电导率达到 5.6×10^{-8} S/m, 比纯 NBR 增加了 7 个数量级, 基本满足抗静电要求。

参考文献

- [1] Slonczewski J C, Weiss P R. Band structure of graphite [J]. *Physical Review*, 1958, 109(2): 272-279.
- [2] 刘德伟, 杜续生, 张宏书, 等. 丁腈橡胶/膨胀石墨导电纳米复合材料的制备和性能 [J]. *精细化工*, 2005, (7): 485-488.
- [3] 黄琨, 黄渝鸿, 郭静, 等. 三元乙丙橡胶/石墨功能复合材料的制备与性能分析 [J]. *绝缘材料*, 2008, (2): 53-56.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [5] 许晶玮, 庞浩, 胡美龙, 等. 高分子/石墨复合材料的制备与导电性能的研究进展 [J]. *化学通报*, 2007, (8): 577-581.
- [6] 李法华. 功能性橡胶材料及制品的发展 [J]. *橡胶工业*, 2001, (2): 112-121.
- [7] Tang G Q, Jiang Z G, Li X F, *et al.* Three dimensional graphene aerogels and their electrically conductive composites [J]. *Carbon*, 2014, 77(10): 592-599.
- [8] 孙业斌, 张新民. 填充型导电高分子材料的研究进展 [J]. *特种橡胶制品*, 2009, 30(3): 73-78.
- [9] Ye X, Zhou Q, Jia C, *et al.* Producing large-area, foldable graphene paper from graphite oxide suspensions by in-situ chemical reduction process [J]. *Carbon*, 2017, 114: 424-434.
- [10] Mondal S, Khastgir D. Elastomer reinforcement by graphene nanoplatelets and synergistic improvements of electrical and mechanical properties of composites by hybrid nano fillers of graphene-carbon black & graphene-MWCNT [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 102: 154-165.
- [11] Singh V K, Shukla A, Patra, *et al.* Microwave absorbing properties of a thermally reduced graphene oxide/nitrile butadiene rubber composite [J]. *Carbon*, 2012, 50(6): 2202-2208.
- [12] Li Y, Wang Q, Wang T, *et al.* Preparation and tribological properties of graphene oxide/nitrile rubber nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(2): 730-738.
- [13] Begum H, Ahmed M S, Cho S, *et al.* Simultaneous reduction and nitrogen functionalization of graphene oxide using lemon for metal-free oxygen reduction reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 372: 116-124.
- [14] Wang Y, Yang R, Shi Z, *et al.* Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3645-3650.
- [15] Xu L Q, Yang W J, Neoh K G, *et al.* Dopamine-induced reduction and functionalization of graphene oxide nanosheets [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8336-8339.
- [16] Liu R, Liang S, Tang X Z, *et al.* Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(28): 14160-14167.
- [17] Zhang L, Chen G, Hedhili M N, *et al.* Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 7038-7045.
- [18] Ma H L, Zhang H B, Hu Q H, *et al.* Functionalization and reduction of graphene oxide with p-phenylene diamine for electrically conductive and thermally stable polystyrene composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(4): 1948-1953.
- [19] Ansari S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet-Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2009, 47(9): 888-897.
- [20] Fang M, Wang K, Lu H, *et al.* Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(38): 7098-7105. ■