

# 反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)/石墨烯 纳米复合材料力学性能的研究

董梦龙<sup>1,2</sup>, 唐建国<sup>1,2</sup>, 刘继宪<sup>1,2</sup>, 王 瑶<sup>1,2</sup>, 黄林军<sup>1,2</sup>, 冯玉敏<sup>1,2</sup>, 谢仕强<sup>1,2</sup>, 黄 震<sup>1,2</sup>

(1. 青岛大学杂化材料研究所, 纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266071;  
2. 青岛大学化学化工与环境学院材料科学与工程系, 山东 青岛 266071)

**摘要:**以石墨烯为填料, 反式聚异戊二烯为基体, 通过熔融法制备了反式聚异戊二烯/石墨烯纳米复合材料, 并对其力学性能进行了探讨。实验结果表明: 随着石墨烯含量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率增加。当石墨烯的质量分数为 0.05% 时, 纳米复合材料拉伸强度最大, 为 44 MPa。添加石墨烯可以显著提高复合材料的力学性能。

**关键词:**反式聚异戊二烯; 石墨烯; 纳米复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0042-03

## Study on mechanical properties of trans-1,4-polyisoprene/graphene nanocomposite

DONG Meng-long<sup>1,2</sup>, TANG Jian-guo<sup>1,2</sup>, LIU Ji-xian<sup>1,2</sup>, WANG Yao<sup>1,2</sup>,  
HUANG Lin-jun<sup>1,2</sup>, FENG Yu-min<sup>1,2</sup>, XIE Shi-qiang<sup>1,2</sup>, HUANG Zhen<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute of Hybrid Materials of Qingdao University, The Preliminary State Key Laboratory of Fiber and Textile Materials, Qingdao 266071, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** Graphene nanosheets are chosen as the filler and blended with trans-1,4-polyisoprene to fabricate a kind of new hybrid nanocomposite with melting method. Its mechanical properties are investigated. The results show that increasing the content of graphene nanosheets, tensile strength and fracture elongation of the nanocomposite increase. When the content of the graphene nanosheets is 0.05%, the tensile strength of the nanocomposite can reach its maximum (44 MPa), which indicates that the addition of graphene nanosheets is able to significantly improve the mechanical properties of the nanocomposite.

**Key words:** trans-1,4-polyisoprene; graphene nanosheets; nanocomposite; mechanical property

复合材料由于其优良的性能, 特别是其性能的可设计性被广泛应用于航空航天、国防、交通、体育等领域<sup>[1-3]</sup>。纳米复合材料则是其中最具吸引力的部分, 聚合物纳米复合材料是以聚合物为基体, 分散相至少有一维小于 100 nm 的复合材料, 因其优异的物理、化学、电学性能而受到广泛关注。2004 年, Manchester 大学的 Novoselov 等<sup>[4]</sup>首次用机械剥离法获得了单层或薄层的新型二维原子晶体——石墨烯。石墨烯是由单层六角原胞碳原子组成的二维晶体, 是构成 0D 富勒烯、1D 纳米管、3D 石墨的基本单元<sup>[5]</sup>。石墨烯的 sp<sup>2</sup> 杂化轨道和  $\sigma$  键及大  $\pi$  键的共轭效应赋予石墨烯具有极高的力学性能。此外石墨烯还具有比表面积大 (2 603 m<sup>2</sup>/g)<sup>[6]</sup>、导热性能优异 [热导率高达 5 000 W/(m·K)]<sup>[7]</sup> 的特点, 这些特点赋予石墨烯/聚合物复合材料具有高强度、高模量、高导热等优越性能。随着石墨烯制备技术的日

益成熟, 基于石墨烯的新材料不断被发现, 极大拓展了其应用领域。

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)是二烯系聚合物, 具有弹性率高、拉伸强度高、韧性强、熔点较低 ( $T_m \approx 60^\circ\text{C}$ ) 的特性<sup>[8]</sup>。TPI 已开发出医用固形材料、形状记忆功能材料和弹性体等多种用途材料<sup>[9]</sup>。笔者以石墨烯为填料, 以 TPI 为基材制备了 TPI/石墨烯纳米复合材料并对其作用机理和力学性能进行了初步的探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

石墨烯, 自制<sup>[10]</sup>; 反式聚异戊二烯, 市售。荷兰 DSM 公司 15-05-64 型双螺杆微型混合挤出机; 荷兰 DSM 公司 12-06-26 型注塑机; 上海德杰仪器设备有限公司 DXLL-50000 型电子拉力试验机; 日本

收稿日期: 2011-01-14

基金项目: “973”前期专项(2004CCA04800); 山东省自然科学基金(Y2008B06)

作者简介: 董梦龙(1986-), 男, 硕士生; 唐建国(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为柔性功能杂化材料, 通讯联系人, 0532-85951519/85951961, Jianguo.tang@yahoo.com.cn。

JEOL 公司 JSM-6390LV 型扫描电子显微镜(SEM); 日本 JEOJ 公司 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(TEM)。

## 1.2 制备与表征

### 1.2.1 复合材料的制备

先将石墨烯超声分散直至看不到明显颗粒为止。然后再将处理过的石墨烯和 TPI 颗粒加去离子水后再次放入超声波清洗器中震荡,使 TPI 与石墨烯充分混合均匀后干燥 24 h。然后在挤出机上进行挤出,最后在注射机中注射成型。

### 1.2.2 复合材料的表征

使用拉力机对样品进行拉伸测试;使用扫描电子显微镜观察复合材料横截面;使用透射电子显微镜观察石墨烯微观形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯的表征

图 1 为石墨烯的 TEM 照片。从图 1 可以看出,经过超声震荡后,石墨烯片层已经很薄,且有褶皱和部分层叠,整张石墨烯薄片延展开直径大约为 0.5~1.0  $\mu\text{m}$ 。

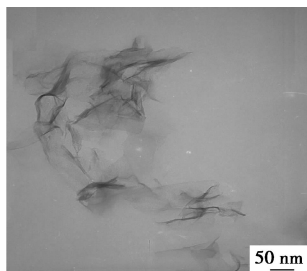


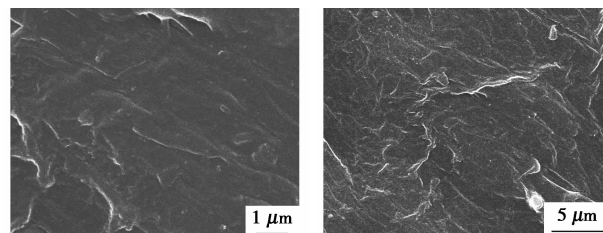
图 1 石墨烯的 TEM 照片

### 2.2 微观形态与结构

TPI/石墨烯的力学性能既取决于 2 种材料自身的力学性能,又取决于 2 种材料混合后的分散性和相容性。理想状态下的石墨烯应该是以单片的形式均匀地分散在 TPI 基体中,准二维的石墨烯以枝片状的增强骨架结构存在并呈现各向异性分布,分散

的越好,越有利于增强纳米复合材料的力学性能。

为了考察复合材料中的石墨烯的分散情况,利用扫描电子显微镜观察了石墨烯添加的质量分数为 0.05% 的 TPI/石墨烯纳米复合材料截面 SEM 照片(液氮冷冻后断裂)。从图 2 可以看出,在超声波分散作用下,石墨烯纳米片在 TPI 基体中得到了良好的分散,并没有发生团聚。至少达到了微米尺度上的均匀分散。



(a)放大 10 000 倍

(b)放大 3 000 倍

图 2 不同放大倍数下的复合材料截面 SEM 照片

### 2.3 力学性能的测试

#### 2.3.1 石墨烯的加入对 TPI 的拉伸强度、断裂伸长率的影响

图 3 展示了石墨烯添加量对 TPI/石墨烯纳米复合材料力学性能影响。由图 3 可以看出,纯 TPI 材料的拉伸强度为 30 MPa,断裂伸长率也只有 245% 左右。随着石墨烯含量的增加,TPI/石墨烯纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有非常明显的变化,其拉伸强度和断裂伸长率是逐渐增大的。对此我们认为,在超声波分散的作用下,石墨烯纳米薄片在 TPI 基体中分散的较好,并呈现各向异性分布,使得复合材料在各个方向上受到的外加载荷能够顺利地传递到石墨烯纳米薄片上,从而使石墨烯纳米薄片代替 TPI 承受一部分的外加载荷,因而起到了增韧的效果。当石墨烯添加的质量分数达到 0.05% 时,复合材料的拉伸强度达到最高的 44 MPa。而当石墨烯的质量分数为 0.50% 时,复合材料的断裂伸长率也达到了最大的 330%。随着石墨烯的继续加入,由于石墨烯较大的比表面积使得体系

(上接第 41 页)

- [12] 李江文,赵发琼,曾百肇.季铵盐型 Gemini 表面活性剂在金表面的吸附行为[J].物理化学学报,2006,22(2):249-253.
- [13] 徐晓明,林永生.季铵盐 Gemini 表面活性剂胶团水溶液的流变性质[J].高等学校化学学报,2004,25(7):1334-1337.
- [14] 崔晓红,陈洪,杨晓焱,等.季铵盐型双子表面活性剂 C14-s-C14-2Br 的聚集行为[J].物理化学学报,2007,23(3):317-321.

- [15] 冯光柱,谢文磊,卫延安,等.合成松香酸蔗糖酯的研究[J].精细化工,1998,15(2):4-6.
- [16] 许君虎,吕春旭,叶志文. Gemini 型表面活性剂的合成与性能表征[J].华东理工大学学报,2004,30(5):502-505.
- [17] 贾伟红,饶小平,商世斌,等.松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究[J].现代化工,2008,28(S2):390-394.
- [18] 成蕴秀.松香酰氨基酸系表面活性剂的合成及性能研究[D].南京:南京林业大学,2005. ■

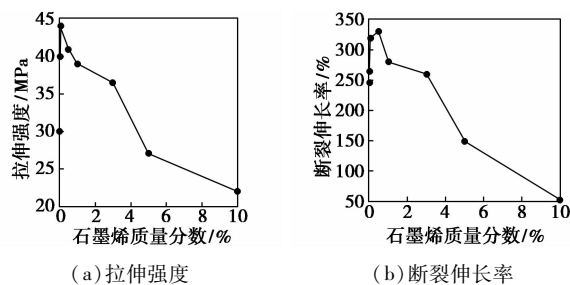
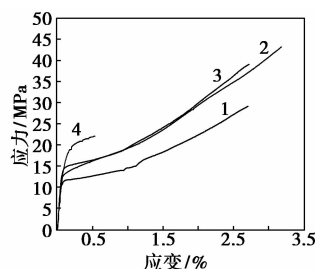


图 3 石墨烯添加量对 TPI/石墨烯复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

过于稠密,无论是超声波分散还是机械搅拌,都很难使石墨烯在 TPI 基体中均匀分散,这就导致过量的石墨烯在 TPI 基体内发生团聚,团聚的石墨烯与 TPI 基体结合失效,使石墨烯与 TPI 基体间存在孔洞缺陷,出现导致力学性能下降的界面相分离。因此大多数的石墨烯并没有起到承受载荷的作用,从而影响了 TPI/石墨烯纳米复合材料的力学性能,因此随着加入量的继续提高,其力学性能逐渐下降。

### 2.3.2 应力应变曲线

图 4 中 4 条曲线为不同石墨烯含量的 TPI/石墨烯纳米复合材料的应力-应变曲线。在拉伸的起始阶段,应力应变曲线是呈线性关系的,随着继续拉伸,4 条曲线都出现了不同程度的非线性走向,整个拉伸过程无屈服点存在,其拐点理解为复合材料的偏置屈服点,因此 TPI/石墨烯纳米复合材料是基于 TPI 形变特性的无屈服点的韧性材料。由图 4 可以看出,复合材料的偏置屈服应力随着石墨烯含量的增多而增大,我们认为在拉伸的初始阶段,石墨烯的存在能够吸收部分外加载荷的能量,石墨烯的含量越高,这种特点就更明显,因此石墨烯的含量和偏置屈服应力是成正比的。但随着继续拉伸,高石墨烯含量(曲线 4,质量分数为 10.00%)的复合材料表现为脆性断裂的特性,是由于较高的石墨烯含量,引起较多的孔洞缺陷,因而影响了后来的力学性能。



1—0.00%; 2—0.05%; 3—1.00%; 4—10.00%

图 4 不同石墨烯含量的复合材料应力-应变曲线

对于 TPI/石墨烯纳米复合材料的拉伸测试过程中力学性能得到了提高,我们认为在没有拉伸之前,石墨烯纳米薄片在 TPI 基体中以卷曲或弯曲褶皱状态分散开,在拉伸过程中,随着复合材料不断地被外力作用而发生拉伸时,存在于 TPI 基体中的卷曲或弯曲褶皱状态的石墨烯薄片同时也被拉伸开来。这就是前面所说到的外加载荷转移到石墨烯纳米薄片的过程,随着外力的继续作用,石墨烯纳米薄片与复合材料在达到拉伸极限后断裂,因而增强了 TPI/石墨烯的拉伸强度。

### 3 结语

以自制石墨烯为填料,以反式聚异戊二烯为基体,通过超声波分散使 2 种组分充分混合后熔融挤出制备了 TPI/石墨烯纳米复合材料。当石墨烯质量分数较低时,石墨烯能够在 TPI 基体当中分散均匀,复合材料的力学性能得到了提高。石墨烯质量分数为 0.05% 的复合材料力学性能最好,拉伸强度能够达到 44 MPa,比原材料提高 46%,断裂伸长率也提高到了近 30%。随着石墨烯质量分数的增加,其在 TPI 基体中的分散性能逐渐变差,材料内部孔洞增多,力学性能下降。如何使石墨烯在 TPI 中更好地分散从而达到微观相容是今后研究的方向。

### 参考文献

- [1] 谢中,张永健.  $\text{TiB}_2$  碳胶涂敷石墨电极性能研究[J]. 碳素, 1994, (2): 23-29.
- [2] 许志远. 石墨制化工设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-50.
- [3] Gaier J R, YoderVandenberg Y, Berkebile S, et al. The electrical and thermal conductivity of woven pristine and intercalated graphite fiber-polymer composites[J]. Carbon, 2003, 41: 2187-2193.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [5] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature material, 2007, 6: 183-191.
- [6] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Lett, 2008, 8: 3498-3520.
- [7] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8: 902-907.
- [8] 姚薇, 宋景社, 贺爱华, 等. 合成反式-1,4-聚异戊二烯的硫化与性能[J]. 弹性体, 1995, 5(4): 1-7.
- [9] 严瑞芳. 杜仲胶研究新进展[J]. 化学通报, 1991, (1): 1-6.
- [10] 丛菲, 唐建国, 王瑶, 等. 化学还原法制备石墨薄片及其表征研究[J]. 材料导报, 2009, 23(22): 103-105. ■