功能化石墨烯/溶聚丁苯橡胶复合材料的 物理和电学性能研究

郑 龙1,黎 妍1,许宗超1,张立群1,刘 力1,2*,温世鹏1*

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用十八烷基胺对氧化石墨烯进行表面改性,用硼氢化钠对其进行还原反应,得到功能化石墨烯(ARG),并通过溶液复合法制备ARG/溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:ARG在SSBR基体中的分散较为均匀;加入ARG的复合材料的物理性能明显提高;当ARG用量为3份时,复合材料达到了导电渗流阈值;当ARG用量为12份时,复合材料的导电性能最佳;随着ARG用量的增大,复合材料的介电常数增大。

关键词:十八烷基胺;功能化石墨烯;溶聚丁苯橡胶;导电性能;介电性能

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ332 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2018)00-0000-07

溶聚丁苯橡胶(SSBR) 因具有优异的综合性能而成为高性能绿色轮胎胎面胶的主要胶种。但是SSBR属于电绝缘材料,在使用过程中容易形成静电造成安全隐患,因此提高SSBR的抗静电能力一直是橡胶行业研究的热点。通过添加导电炭黑^[1]、碳纳米管^[2]、石墨烯^[3]等导电填料可以提高橡胶制品的导电性能。其中石墨烯是目前室温下导电性能最佳的材料,将其添加到橡胶中,可以有效提高复合材料的电学性能,如导电性能^[4-5]和介电性能^[6-7]。但由于石墨烯表面并无特殊化学基团,与橡胶分子链间的相互作用较弱,在橡胶基体中难以均匀分散,其补强效果也不尽人意,通常还需对石墨烯进行改性。

与石墨烯相比,氧化石墨烯(GO)表面含有较多的如羟基、羧基、环氧基等含氧官能团,这些官能团可以与众多的改性剂进行反应,目前大多数的改性研究都是基于GO而展开^[8]。但GO表面含氧官能团的引入破坏了石墨烯的共轭结构,使其

基金项目: 国家"973" 计划项目[2015CB654700 (2015CB674705)]; 国家自然科学基金资助项目(51573007,51503004); 中央高校基本科研业务费资助项目(JD1513/ZD1503);北京市科技计划课题(Z171100002217033)

作者简介: 郑龙(1992—), 男, 湖北荆州人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事橡胶复合材料的研究。

*通信联系人(Liul@mail. buct. edu. cn; wensp@mail. buct. edu. cn)

失去了导电性,因此对GO改性后还需对其进行还原以恢复石墨烯的导电性能^[9]。Y. Luo等^[10]用二甲基二烯丙基氯化铵对GO进行改性后用水合肼进行还原,通过乳液复合法制备了石墨烯/天然橡胶(NR)复合材料,结果显示,当石墨烯体积分数为0.002 1时,复合材料达到了导电逾渗阈值。李超群等^[11]以聚苯乙烯磺酸钠为表面改性剂,以水合肼为还原剂,制备得到了功能化石墨烯,再通过乳液复合法制备了石墨烯/天然胶乳/丁苯胶乳复合材料,当石墨烯质量分数约为0.01时,复合材料达到了导电逾渗阈值,而石墨烯质量分数为0.05时,复合材料的电导率达到了0.12 S·m⁻¹。目前的研究大部分集中在乳液等水相体系中,在SSBR体系中的报道仍较少。

本工作选用十八烷基胺(ODA)作为改性剂,通过化学改性后在GO表面接上非极性长链,用强还原剂硼氢化钠对其进行还原,得到导电性能良好的功能化石墨烯(ARG),再通过溶液复合法制备ARG/SSBR复合材料,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SSBR, 牌号2466, 台橡股份有限公司产品; 硼氢化钠、ODA、氢氧化钠、无水乙醇、四氢呋喃

(THF),国药集团化学试剂有限公司产品;过氧化二异丙苯(DCP),市售品。

1.2 试样制备

1.2.1 ODA功能化还原石墨烯的制备

GO为实验室自制^[12],先称取1 g超声分散于水中得到质量分数为0.002的GO溶液;将0.75 g ODA溶解在50 mL无水乙醇中,然后加入到GO溶液中,在90 ℃下恒温冷凝回流,反应2 h,得到ODA改性的AGO;将反应体系升至95 ℃,恒温冷凝回流,再往AGO溶液中缓慢分批加入20 g硼氢化钠(用质量分数为0.01的氢氧化钠溶液溶解),反应6 h后得到ODA功能化石墨烯,即ARG。待ARG溶液冷却至室温后,用真空抽滤装置过滤ARG溶液,再用500 mL去离子水和500 mL无水乙醇先后各洗涤产物5遍,去除ARG内残留的钠盐、ODA和水分子,得到纯净的ARG。最后用100 mL THF溶剂溶解ARG,超声1 h后得到ARG的THF溶液,溶液待用。

1.2.2 ARG/SSBR复合材料的制备

称取100 g SSBR, 剪成小颗粒后加入到300 mL THF溶液中; 待SSBR全部溶解并形成均匀的混合溶液后,加入0.5 g硫化剂DCP, 搅拌15~20 min;将前面制备的ARG的THF溶液加入到混合溶液中, 搅拌2 h, 得到均匀的ARG-SSBR的THF混合溶液; 然后将混合溶液倒入四氟膜上,放入通风橱里风干12 h后在50 \mathbb{C} 鼓风烘箱中干燥6 h, 得到ARG/SSBR混炼胶; 胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 \mathbb{C} /15 MPa×35 min。

1.3 测试分析

- (1) X射线衍射(XRD)分析:采用日本岛津公司生产的XRD-600型衍射仪表征XRD特性,测试条件为40 kV,50 mA, CuK α 衍射源(波长为0.154 nm),扫描范围为5°~40°。
- (2) 红外光谱分析: 采用美国尼高力公司生产的Nexus 670型傅里叶转换红外光谱仪测试红外光谱, KBr压片法, 扫描范围为500~4 000 cm⁻¹。
- (3) 拉曼光谱分析:采用Renishaw公司生产的 拉曼光谱仪测试拉曼光谱,选用514激光器,激光 源为 Ar^+ 。
- (4) X射线光电子能谱 (XPS) 分析: 采用美国 Thermo公司生产的Escalab 250型X射线电子能谱

仪分析试样的元素组成及价键结构变化。

- (5) 采用广州四探针科技有限公司生产的 RTS-8型四探针测试仪测试粉末试样的电导率。
- (6)物理性能:采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的CMT4104型电子拉力机按照GB/T528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》测试硫化胶的拉伸性能。
- (7) 采用北京华晶汇科技有限公司生产的 EST121型超高电阻仪测试硫化胶的导电性能。
- (8) 采用安捷伦科技(中国) 有限公司生产的 LCR测量仪测试硫化胶的介电性能。

2 结果与讨论

2.1 ARG的结构表征

2.1.1 XRD分析

GO和ARG的XRD谱如图1所示。

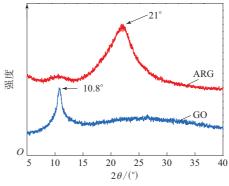


图1 GO和ARG的XRD谱

从图1可以看出,ARG的衍射峰位置在21°处,高于GO的衍射峰位置(10.8°),低于石墨的衍射峰位置(26°左右)^[13],表明ARG的层间距比GO的层间距小,比石墨的层间距大。这是由于ARG表面结构发生了变化,导致层间距变化,同时还说明ARG并没有重新聚集成石墨结构。分析认为,ARG表面的含氧官能团数量减少,导致ARG层间的静电排斥力比GO小,因而层间距减小,以增大排斥力而达到新的平衡;但是ARG表面有接枝的十八烷基长链和残存的含氧基团,在这些基团的作用下,ARG还是存在一定的静电排斥力,使其层间距比石墨略大。

2.1.2 红外光谱分析

为了表征GO的表面改性效果,对其进行红外 光谱分析,GO和ARG的红外光谱如图2所示。

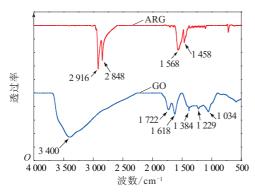


图2 GO和ARG的红外光谱

从图2可以看出,GO出现6个特征吸收峰,在 3 400 cm⁻¹左右出现比较强且峰形很宽的—OH伸 缩振动峰,同时在1722 cm⁻¹(羰基和羧基C=O的 伸缩振动峰)、1 618 cm⁻¹(未氧化的C=C骨架振 动)、1 384 cm⁻¹(羟基C-OH的伸缩振动峰)、1 229 cm⁻¹(环氧基C—O—C的伸缩振动)和1 034 cm⁻¹ (羧基C-O的伸缩振动峰)处都出现了吸收峰, 说明石墨在氧化成石墨烯的过程中,在表面形成 了较多的化学基团。而当GO被ODA功能化且被 硼氢化钠还原后,得到红外光谱的特征峰发生了 明显变化。原来的羟基特征峰、羰基特征峰和环 氧基特征峰基本消失,在2 916 cm⁻¹处为亚甲基一 CH₂伸缩振动峰,在2 848 cm⁻¹处为甲基—CH₃伸 缩振动峰, 而ARG在1 568和1 458 cm⁻¹处的特征 峰分别为一CN和一CH、的特征吸收峰。因此,以 上变化说明经ODA共价改性且被硼氢化钠还原 后的GO表面接枝了十八胺烷烃长链,并被还原为 ARG_{\circ}

2.1.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱是一种通过检测声子震动模式,进而表征材料结构的有效手段。GO和ARG的拉曼光谱如图3所示。

从图3可以看出,GO的峰位置在1 348 cm $^{-1}$ (D峰)、1 590 cm $^{-1}$ (G峰),ARG的峰位置在1 352 cm $^{-1}$ (D峰)、1 601 cm $^{-1}$ (G峰)。其中,D峰代表布里渊区K点的 A_{1g} 声子震动模式,是碳材料无序诱导的拉曼特征,碳原子sp 3 杂化轨道结构;G峰是布里渊区域中心的 E_{2g} 声子震动模式,是石墨的本征拉曼特征,碳原子sp 2 杂化轨道结构。

在拉曼光谱分析中,D峰与G峰的积分强度 (I_0/I_0) 可以作为石墨烯晶体结构的有序度和晶粒

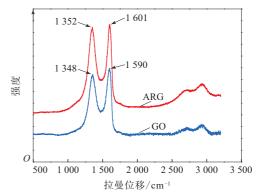


图3 GO和ARG的拉曼光谱

尺寸的检测标准, $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 比值越大,说明sp³杂化轨道结构越多,样品的缺陷越多;而 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 比值越小,sp²杂化轨道结构越多,样品的片层结构越趋向石墨片层的晶体结构。GO和ARG的有序度及晶粒尺寸如表1所示。

表1 GO和ARG的有序度及晶粒尺寸

样 品 -	拉曼位移/cm ⁻¹		1 /1	I /	
件 吅 —	D峰	G峰	$I_{ m D}/I_{ m G}$	$L_{\rm a}/{ m nm}$	
GO	1 348	1 590	1.34	32.84	
ARG	1 352	1 601	1.17	37.61	

从表1可以看出, $GO的I_D/I_G$ 比值为1.34,平均粒径(L_a)为32.84 nm, $ARG的I_D/I_G$ 比值为1.17, L_a 为37.61 nm,说明GO功能化还原后表面含氧基团减少,缺陷减少,部分恢复了ARG的 sp^2 杂化轨道结构。

2.1.4 XPS分析

XPS可以表征基团的种类以及定量表征元素的含量。GO和ARG的各元素含量如表2所示。

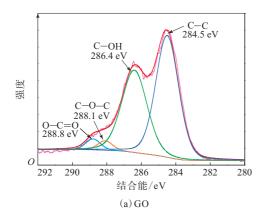
表2 GO和ARG的各元素质量分数

样品	С	О	N	C/O
GO	0.6962	0. 267 9	_	2.6/1
ARG	0.8802	0.084	0.0358	10.5/1

从表2可以看出,改性还原后GO的碳质量分数从0.696 2增大到0.880 2,氧质量分数从0.267 9减小到0.084,碳、氧元素的含量变化直接说明含氧官能团数量的减少。

对GO和ARG的C1s XPS谱图的曲线进行拟合分峰,得到GO和ARG的XPS谱,如图4所示。

从图4(a)可以看出,GO中不同结合态碳原子的1s电子结合能分别为:C-C/C=C(284.5



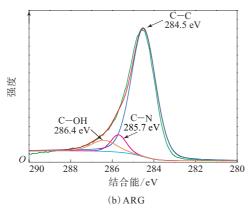


图4 GO和ARG的XPS谱

eV),C—OH(286.4 eV),C—O—C(288.1 eV)和O—C=O(288.8 eV)。从图4(b)可以看出,ARG的1s电子结合能分别为C—C(284.5 eV),C—N(285.7 eV)和C—OH(286.4 eV)。其中,C—O—C(288.1 eV)和O—C=O(288.8 eV)基团消失,C—OH(286.4 eV)基团峰高峰宽变弱,C—C/C=C(284.5 eV)峰宽变强,新出现了C—N(285.7 eV)的特征峰。这说明ARG除了表面含有少量烷基长链外,含氧官能团基本去除,只留下少量的C—OH。

2.2 ARG的溶解性和导电性

图5(a)为超声1 h后ARG在THF中溶解的数码 照片,可以观察到ARG在THF中的分散良好,形成 了稳定的溶液。经过24 h后[如图5(b)所示]发现 ARG在THF中依然能形成稳定的溶液,并没有出 现沉淀现象,说明经ODA功能化且被硼氢化钠还 原后的ARG具有亲油性,可以溶解于THF中。而 通过四探针导电率分析(如表3所示),样品的电阻 率明显减小,电导率增大。说明硼氢化钠与AGO 进行还原反应,脱除了表面大量的氧化官能团,部





(a)初始样品

(b) 静置24 h后样品

图5 ARG在THF中的分散稳定性

分恢复了共轭结构,使ARG的导电性能比GO有了很大提高。但因为只有部分的sp³杂化轨道恢复成sp²杂化轨道,ARG的导电性能相比具有完整结构的石墨烯还是有较大差别。

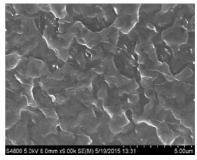
表3 GO和ARG的导电性能

样品	电阻率/(Ω·m)	电导率/(S·m ⁻¹)
GO	1.74×10^{3}	5.70×10^{-4}
ARG	1.40	0.71

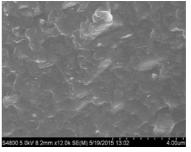
2.3 ARG/SSBR复合材料的结构和性能

2.3.1 SEM分析

填充1和5份ARG的ARG/SSBR复合材料的 SEM照片如图6所示。



(a) 1份ARG



(b)5份ARG

图6 ARG/SSBR复合材料的SEM照片

从图6可以看出,无论是填充低用量还是高用量的ARG,复合材料的表面形貌都比较平整,并没有明显观察到ARG大量聚集的存在,因此总体上

ARG在SSBR基体中的分散比较均匀。

2.3.2 物理性能

ARG/SSBR复合材料的物理性能见表4。

AT THE STATE OF TH								
项 目 -	ARG用量/份							
	0	1	2	3	5	8	12	15
100%定伸应力/MPa	_	_	_	_	_	2.3	4. 8	2.3
拉伸强度/MPa	1.8	9.9	7.8	7.0	5.3	8.5	11.6	5.9
拉断伸长率/%	93	37	46	56	72	97	203	210

表4 ARG/SSBR复合材料的物理性能

从表4可以看出,相对SSBR胶料,ARG/SSBR 复合材料的拉伸强度都有所增大,在复合材料中随着ARG用量的增大拉伸强先减小后增大再减小,其中ARG用量为1,3和5份时,随着ARG用量的增大,复合材料的拉伸强度先减小后增大,拉断伸长率增大;ARG用量为8和12份时,复合材料的拉伸强度又开始增大,而拉断伸长率则大幅度增大,最大约为SSBR胶料的2倍;ARG用量为15份时,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率又开始减小。

分析认为,硫化剂DCP可能与ARG之间存在副反应,使得ARG消耗了部分的DCP,而且随着ARG用量的增大,消耗的DCP增多,使得起交联作用的DCP减少,因此交联网络密度也减小,复合材料的拉伸强度减小。当ARG用量增大到8和12份时,填料的纳米增强作用大于损耗的那部分交联网络增强作用,复合材料总体表现出拉伸性能提高。而ARG用量达到15份时,ARG在复合材料中引入更多的界面缺陷,导致拉伸强度减小。

2.3.3 导电性能

ARG/SSBR复合材料的导电性能如图7所示, ρ 为电阻率, σ 为电导率。

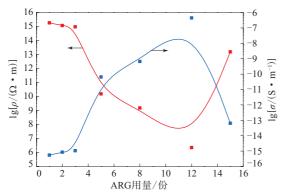


图7 ARG/SSBR复合材料的导电性能

从图7可以看出:随着ARG用量的增大,复合材料的电阻率先减小后增大;当ARG用量达到3份左右时发生了逾渗效应,电阻率明显减小,这是因为ARG在SSBR基体中形成了导电填料网络,达到渗流阈值,因此电阻率出现陡降;当ARG用量继续增大到12份时,复合材料的电阻率比SSBR胶料降低9个数量级,达到了橡胶的最佳抗静电级别 $(10^4 \sim 10^6 \, \Omega \cdot m)$;而继续增大ARG用量到15份时,复合材料的电阻率为1.56×10¹³ $\Omega \cdot m$,呈现增大趋势。分析认为,ARG用量增大到一定值后,ARG无法良好的分散,容易聚集形成堆积,破坏填料导电网络,因此导电性能变差。

2.3.4 介电性能

ARG/SSBR复合材料的介电常数和介电损耗分别如图8和9所示,扩为频率。

从图8可以看出,随着ARG用量的增大,复合材料的介电常数也增大。其中SSBR胶料的介电常数在2.6左右,而且对频率的变化不敏感,当频率从10 Hz增大到10⁶ Hz时,SSBR胶料的介电常数没有出现变化,而加入ARG后复合材料的介电常

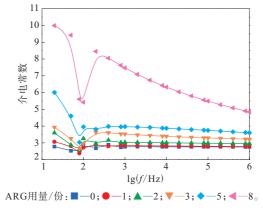


图8 ARG/SSBR复合材料的介电常数

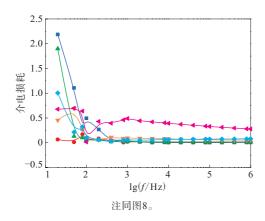


图9 ARG/SSBR复合材料的介电损耗

数随着ARG用量的增大而增大。分析认为,GO经过OAD改性且被硼氢化钠还原后得到的ARG是一种导电填料,并且能够在SSBR基体中均匀分散时形成许多的微电容器,这些微电容器共同作用的效果在宏观上表现为材料介电常数的增大。特别是当ARG用量从5份增大到8份时,在1 kHz下,复合材料的介电常数从4达到7.5,出现了"渗流阈值"。

从图9可以看出,随着ARG用量的增大,复合材料的介电损耗呈增大趋势,当ARG用量较小时,复合材料的介电损耗先减小(ARG用量为1和2份)后增大(ARG用量为3,5和8份),这是因为ARG用量增大,填料还有一定的聚集,导致介电损耗增大。

3 结论

- (1)采用十八烷基胺对GO进行表面改性,用硼氢化钠对其进行还原反应,得到ARG,并通过溶液复合法制备ARG/溶聚丁苯橡胶(SSBR)复合材料。结构表征显示,GO表面成功地接枝了十八烷基长链,且硼氢化钠有效地去除了GO表面的含氧官能团。
 - (2) ARG能够在THF中形成稳定的分散液。
- (3)在SSBR基体中填充ARG可以有效提升复合材料的拉伸性能。
- (4) ARG用量为3份时, ARG/SSBR复合材料 达到了渗流阈值, ARG用量为12份时, 复合材料的 导电性能最佳, 达到了橡胶的最佳抗静电级别。

(5)介电性能表明,当ARG用量为1~8份时,复合材料的介电常数随ARG用量的增大而增大。

参考文献:

- [1] 赵宜武,邹华,田明,等. 导电炭黑/三元乙丙橡胶电磁屏蔽复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2015,62(1):5-9.
- [2] Nakaramontri Y, Nakason C, Kummerlöwe C, et al. Enhancement of Electrical Conductivity and Other Related Properties of Epoxidized Natural Rubber/Carbon Nanotube Composites by Optimizing Concentration of 3-Aminopropyltriethoxy Silane[J]. Polymer Engineering & Science, 2016, 57 (4):381-391.
- [3] Li Y, Xu F, Lin Z, et al. Electrically and Thermally Conductive Underwater Acoustically Absorptive Graphene/Rubber Nanocomposites for Multifunctional Applications[J]. Nanoscale, 2017, 9 (38):14476-14485
- [4] Tang Z, Zhang L, Feng W, et al. Rational Design of Graphene Surface Chemistry for High-Performance Rubber/Graphene Composites[J]. Macromolecules, 2014, 47 (24):8663–8673.
- [5] He C, She X, Peng Z, et al. Graphene Networks and Their Influence on Free-Volume Properties of Graphene-Epoxidized Natural Rubber Composites with a Segregated Structure: Rheological and Positron Annihilation Studies[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(18):12175-12184.
- [6] Kumar S K, Castro M, Saiter A, et al. Development of Poly (isobutylene-co-isoprene) /Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Barrier, Dielectric and Sensingapplications[J]. Materials Letters, 2013, 96 (4):109-112.
- [7] Dimiev A, Lu W, Zeller K, et al. Low-loss, High-Permittivity Composites Made from Graphene Nanoribbons[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2011, 3 (12):4657-4661.
- [8] 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.
- [9] 陆铭,王婷,王永伟,等. 石墨烯复合材料轮胎应用技术进展[J]. 轮胎工业,2017,37(9):515-520.
- [10] Luo Y, Zhao P, Yang Q, et al. Fabrication of Conductive Elastic Nanocomposites Via Framing Intact Interconnected Graphene Networks[J]. Composites Science and Technology, 2014, 100 (21): 143–151
- [11] 李超群,李映虎,廖双泉,等. 乳液法制备天然橡胶/丁苯橡胶/石墨烯纳米复合材料及性能研究[J]. 广东化工,2013,40(18):18-19.
- [12] Mao Y, Wen S, Chen Y, et al. High Performance Graphene Oxide Based Rubber Composites[J]. Scientific Reports, 2013, 3 (3):2508.
- [13] 许宗超,温世鹏,彭同恺,等. 氧化石墨烯/氯丁橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2017,64(4):202-206.

收稿日期:2016-12-25

Physical and Electrical Properties of Functionalized Graphene/Solution Styrene-Butadiene Rubber Composite

ZHENG Long, LI Yan, XU Zongchao, ZHANG Liqun, LIU Li, WEN Shipeng
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The graphene oxide was surface modified by octadecylamine and then reduced by sodium borohydride, then the functionalized graphene oxide (ARG) was obtained. Subsequently, the ARG/solution styrene-butadiene rubber (SSBR) composite was prepared through solution compounding method, and its properties were investigated. The results showed that, the ARG was dispersed well in SSBR matrix. The physical properties of the composite with AGR obviously improved. The electrical percolation threshold in the composite appeared at the addition level of ARG was 3 phr. When the addition level of ARG was 12 phr, the conductive properties of the composite were the best. As the addition level of ARG increased, the dielectric constant of the composite increased.

Key words: octadecylamine; functionalized graphene; solution styrene-butadiene rubber; conductive property; dielectric property