

# 共凝聚法制备羧基丁腈橡胶/石墨烯 纳米复合材料的研究

赵 笛, 滕谋勇\*, 李玉超, 刘春梅, 夏 衍

(聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

**摘要:**采用共凝聚法制备羧基丁腈橡胶/石墨烯纳米复合材料,并研究共凝聚过程的影响因素。结果表明:在pH值为2~10时,羧基丁腈胶乳和石墨烯水相分散液的Zeta电位均为负值,不加凝聚剂无法使两种粒子凝聚;氯化钙和硫酸铝具有较好的共凝聚效果;当搅拌速率达到 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 及以上时,可形成粒径较小且均一的共凝聚粒子;调节凝聚温度可控制共凝聚粒子的粒径大小。

**关键词:**石墨烯;羧基丁腈胶乳;纳米复合材料;共凝聚法

**中图分类号:**TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)11-0661-05

石墨烯作为单层碳质新材料,以其优异的力学性能、电学性能、质轻和超大比表面积等特性广泛应用于各领域,其中不乏聚合物/石墨烯纳米复合材料。将石墨烯与聚合物复合,可形成网络缔合结构,进而提高聚合物的力学性能、热稳定性和导电性能等<sup>[1-4]</sup>,使其在电池、超级电容器等领域具有较高的应用价值。

目前制备聚合物/石墨烯纳米复合材料的主要方法有溶液共混法、熔融复合法和原位聚合法。采用溶液共混法制备聚合物/石墨烯纳米复合材料,石墨烯虽能得到良好分散,但是由于存在溶剂回收和环境污染等问题,难以进行大规模工业化生产。原位聚合法是首先使纳米尺度的无机粉体在单体中均匀分散,然后用类似于本体聚合的方法进行聚合反应,从而得到纳米复合材料,关于这种制备方法的文献报道较少。熔融复合法是工业生产常用的方法,但是石墨烯很难在基体中均匀分散。采用共凝聚技术对聚合物进行改性,尤其是制备功能性聚合物、纳米复合材料等是一个重要的发展方向。K. Furusawa等<sup>[5]</sup>将聚苯乙烯(PS)乳液与纳米无机磁性材料进行共凝聚,可得

到内层是胶乳粒子、外层是纳米磁粉的凝聚粒子,以其为种子与苯乙烯单体进行聚合,得到多层复合粒子。K. Furusawa等<sup>[6]</sup>还采用聚合物乳液共凝聚法制备了聚合物与氧化硅粒子的复合材料。朱耕宇等<sup>[7]</sup>研究了分散介质的pH值对聚四氟乙烯胶乳粒子和四氧化三铁粒子共凝聚过程的影响,发现两种粒子电荷相反、Zeta电位绝对值相近时共凝聚效果较好。

本工作采用乳液共凝聚法制备羧基丁腈橡胶(XNBR)/石墨烯纳米复合材料,并分析分散介质的pH值、凝聚剂种类、凝聚温度和搅拌速率对共凝聚过程的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

羧基丁腈胶乳(XNBRL)(固形物质量分数为0.44)、石墨,市售品;水合肼,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;氯化钾,天津市福晨化学试剂厂产品;氯化钙,天津大茂化学试剂厂产品;硫酸铝,金山区兴塔美兴化工厂产品;盐酸,质量分数0.36~0.38,莱阳经济技术开发区精细化工厂产品。

### 1.2 主要设备和仪器

Zetasizer Nano ZS纳米粒度Zeta电位分析仪,英国Malvern公司产品;JSM6380LV型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;DHG-9245

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51407087)

**作者简介:**赵笛(1989—),女,山东聊城人,聊城大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工改性以及复合材料方面的研究。

\*通信联系人

型电热恒温鼓风干燥机,上海一恒科学仪器有限公司产品;KQ3200DA型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产品;ZNCL-G型磁力搅拌器,郑州亚荣仪器有限公司产品;SHB-III型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司产品。

### 1.3 试样制备

(1)以Hummers法制备氧化石墨,经超声波振荡制得氧化石墨烯(GO)。

(2)以水合肼为还原剂,将GO溶液和水合肼以质量比1:295混合,于70℃下搅拌12h,制得石墨烯的水相分散液<sup>[8]</sup>,分别测定不同pH值下石墨烯的水相分散液和XNBRL的Zeta电位。

(3)以水合肼为还原剂,将GO与XNBRL以质量比1:100混合并搅拌均匀,加入与GO等质量的水合肼,一定转速下升温至95℃,保持1h。然后倒入pH值为2的凝聚剂中凝聚,用去离子水清洗后,抽滤,置于50℃的烘箱中干燥12h,制得XNBR/石墨烯纳米复合材料。

### 1.4 测试分析

(1)采用Zeta电位仪测定不同pH值下的XNBRL和石墨烯水相分散液的Zeta电位值。

(2)将XNBR/石墨烯纳米复合材料喷金后在SEM下观察凝聚粒子的形貌。扫描电压为5kV。

(3)由固相含量计算凝聚率:

$$w = m(m_1 + m_2)^{-1} \times 100\% \quad (1)$$

其中  $w$ ——凝聚率;

$m_1$ ——GO的质量;

$m_2$ ——XNBRL的固形物质量;

$m$ ——共凝聚粒子干燥后的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH值对XNBRL和石墨烯水相分散液Zeta电位的影响

控制共凝聚最重要的参数是表征每种粒子的表面电荷<sup>[9-10]</sup>、改变分散介质的pH值以及可以改变粒子的电性和Zeta电位<sup>[11]</sup>。石墨烯与XNBRL共凝聚,pH值为2~10时胶乳与石墨烯的Zeta电位见图1。

从图1可以看到,随着介质pH值的变化,XNBRL和石墨烯水相分散液电位均呈现出非规则变化趋势。但是,在所测试的pH值范围内

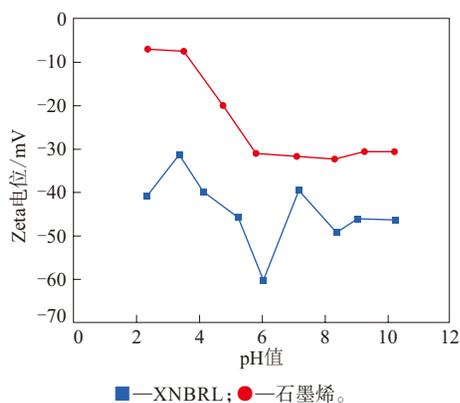


图1 不同pH值下XNBRL和石墨烯水相分散液的Zeta电位值

石墨烯粒子与胶乳粒子均带负电荷,因此要单纯通过调节两种粒子的表面电性及Zeta电位值,利用静电作用使两种粒子吸附是无法实现的<sup>[12]</sup>,必须加入凝聚剂,在电解质的作用下才能使石墨烯粒子与胶乳粒子同时凝聚出来。

### 2.2 凝聚剂种类对共凝聚的影响

以浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=2$ <sup>[13]</sup>的氯化钾、氯化钙和硫酸铝溶液作为凝聚剂,凝聚温度为25℃,搅拌速率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,两种粒子的凝聚效果见图2。



图2 不同凝聚剂的共凝聚效果对比

从图2可以明显看出,氯化钾作为凝聚剂时,凝聚液部分凝聚,凝聚后余液为灰黑色,而氯化钙和硫酸铝作为凝聚剂时,余液均变澄清。

胶乳是高度分散的多相体系,有巨大的界面能,有自动聚结的趋势,是热力学上的不稳定体系,但具有动力稳定性<sup>[14]</sup>。由于布朗运动、乳化剂的静电斥力和水化层以及空间位阻等作用,阻碍了粒子由重力引起的沉积,离子处于沉积平衡稳定分散状态。若使粒子发生凝聚,则需破坏它的动力稳定性。凝聚剂能破坏悬浮粒子在体系中的稳定性,促使其相互碰撞、聚集,增大离子的体积,达到凝聚的目的。加入一定量反离子电解质后,电解质中的正电荷与胶乳表面的负电荷发生中和

作用,使扩散层受到压缩,电势下降,粒子间斥力减小,相互作用力增大,胶乳稳定性变差,容易与石墨烯粒子发生碰撞形成较大的粒子团,从而出现凝聚现象<sup>[15-18]</sup>。

3种凝聚剂对凝聚率和凝聚时间的影响见表1。

表1 不同凝聚剂的共凝聚效果

项 目	凝聚剂种类		
	氯化钾	氯化钙	硫酸铝
凝聚时间/s	>300	8	3
凝聚率/%	66.52	98.17	98.16
凝聚后余液状态	灰黑色	澄清	澄清

由表1可以看出:当氯化钾为凝聚剂时,搅拌5 min也未能使粒子凝聚完全,凝聚率仅为66.52%;硫酸铝除比氯化钙凝聚速度更快之外,其他现象一致,凝聚作用完全,凝聚率在98%左右,远远高于氯化钾作为凝聚剂时的作用效果。这是由于电解质的凝聚作用是正负离子作用的总和,在浓度相同时,凝聚能力取决于与粒子的电荷符号相反的那种离子,离子价越高,凝聚能力越大。

根据DLVO的理论<sup>[19]</sup>计算,电解质聚沉值( $r_c$ )与反离子价( $Z$ )之间的关系为

$$r_c = CD^3(KT)^5/A^2e^6Z^6 \quad (2)$$

式中  $C$ ——与电解质阴阳离子性质有关的常数;

$D$ ——介质的介电常数,  $F \cdot m^{-1}$ ;

$K$ ——Boltzman常数,  $J \cdot K^{-1}$ ;

$T$ ——热力学温度,  $K$ ;

$A$ ——VanderWaals引力常数;

$e$ ——单位电荷,  $C$ ;

$Z$ ——反离子价数。

可见,在其他条件相同时,电解质的 $r_c$ 为

$$r_c = 1/Z^6 \quad (3)$$

从式(3)可以得出,三种离子聚沉值大小依次为:  $K^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$ , 凝聚剂的凝聚速度大小依次为: 硫酸铝 > 氯化钙 > 氯化钾, 与试验结果相符。鉴于氯化钙和硫酸铝的凝聚结果几乎无异, 后续试验选用氯化钙作为凝聚剂。

### 2.3 温度对共凝聚的影响

在凝聚剂为氯化钙、搅拌速率为  $300 r \cdot min^{-1}$  时, 研究不同温度下的凝聚效果, 结果见表2。

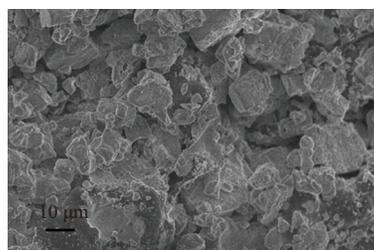
从表2可以看出, 凝聚剂一定时, 随着温度的升高, 凝聚速度逐渐加快, 但是对最终凝聚率和余

表2 不同温度下的共凝聚效果

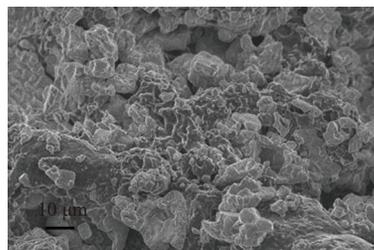
项 目	温度/°C			
	25	40	60	80
凝聚时间/s	8	5	3	3
凝聚率/%	98.17	98.15	98.06	98.20
凝聚后余液状态	澄清	澄清	澄清	澄清

液状态基本没有影响, 凝聚率均为98%左右, 且凝聚后余液为澄清状态, 说明在25, 40, 60和80 °C下均可使混合液凝聚完全。

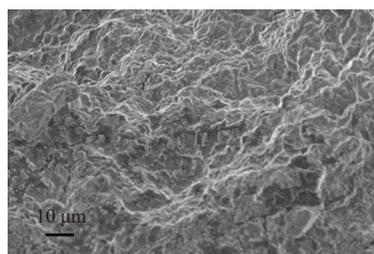
不同凝聚温度下凝聚粒子的SEM照片如图3所示。



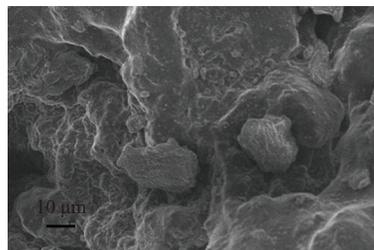
(a) 25 °C



(b) 40 °C



(c) 60 °C



(d) 80 °C

图3 不同温度下凝聚粒子的SEM照片

从图3可以看出,凝聚温度不同,粒子的微观形貌不同,说明温度变化对粒子的形态有很大影响,这与之前的研究结果一致<sup>[20]</sup>。温度为25℃时,加入凝聚剂后,能较快地产生粒径均一的共凝聚粒子;凝聚温度升高到40℃,共凝聚粒子之间开始出现粘连,粒径大小变得不均匀;随着温度的进一步升高,粘连现象更加明显,在60和80℃时,凝聚粒子形成了更大的团块。

上述试验结果说明,凝聚温度升高,使胶乳粒子和石墨烯粒子具有更高的能量,热运动加快,粒子之间更容易发生碰撞,在凝聚剂的作用下粒子表面的Zeta电位很快下降,粒子间斥力减小,相互作用力增大,会产生较大的共凝聚粒子。由于生成的凝聚粒子较大,体系粘度相对较低,因此也更容易促使粒子进一步凝聚,使共凝聚粒子形态越来越不规则,最终形成大团块。这与文献中所述的现象类似<sup>[21]</sup>。因此,可以通过调节温度来控制共凝聚粒子的大小。

#### 2.4 搅拌速率对共凝聚的影响

在凝聚温度为25℃、凝聚剂分别为氯化钾和氯化钙的情况下,搅拌速率对共凝聚过程的影响如表3所示。

凝聚剂	搅拌速率/( $r \cdot \min^{-1}$ )			
	100	200	300	400
氯化钾	不能凝聚完全;灰黑色	不能凝聚完全;灰黑色	不能凝聚完全;灰黑色	不能凝聚完全;灰黑色
氯化钙	10 s凝聚	8 s凝聚	5 s凝聚	5 s凝聚

从表3可以看出:氯化钾作为凝聚剂时,在以上搅拌速率时都不能凝聚完全;而凝聚剂为氯化钙时,随着搅拌速率的提高,凝聚速度逐渐加快。这说明凝聚剂对凝聚过程的影响远超过搅拌速率的影响。

为使凝聚剂均匀分散到体系中,必须进行搅拌,若搅拌不好,会使凝聚剂局部浓度过高而产生大的结块。图4为氯化钙作为凝聚剂时不同搅拌速率下凝聚粒子的SEM照片。由图4可见:当搅拌速率小于 $300 r \cdot \min^{-1}$ 时,搅拌作用太弱,凝聚剂加入后,不能立即扩散到整个体系均匀分布,且在体系中不同位置具有不同的浓度分布,浓度高的地方粒子迅速发生凝聚,而浓度低的位置不足以维持凝聚作用,所需时间长,形成了大的团块,在这

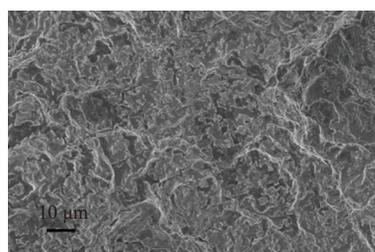
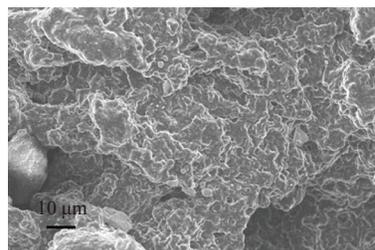
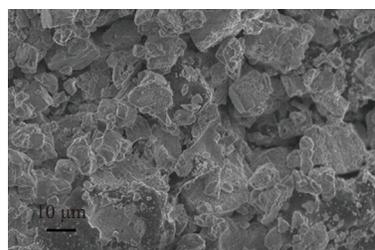
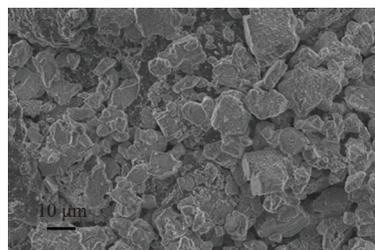
(a)  $100 r \cdot \min^{-1}$ (b)  $200 r \cdot \min^{-1}$ (c)  $300 r \cdot \min^{-1}$ (d)  $400 r \cdot \min^{-1}$ 

图4 不同搅拌速率时凝聚粒子的SEM照片

种情况下石墨烯更易发生团聚;当搅拌速率达到 $300 r \cdot \min^{-1}$ 及以上时,搅拌作用强度大,促进了凝聚剂在体系中的扩散和凝聚,石墨烯和XNBR两种粒子混合更均匀,共凝聚粒子团聚的倾向减小,在较快的速度下石墨烯能够保持层片状结构与XNBR发生凝聚。同时,凝聚粒子在剪切作用下,会形成粒径较小且均匀的共凝聚粒子。

### 3 结论

(1) pH值为2~10时,XNBR和石墨烯水相分散液的Zeta电位均为负值,不加入凝聚剂时,无法

使XNBR和石墨烯两种粒子发生共凝聚。

(2) 通过对氯化钾、氯化钙和硫酸铝三种凝聚剂的凝聚效果比较,氯化钙为最优凝聚剂。

(3) 通过调节温度可以控制共凝聚粒子的粒径大小。

(4) 凝聚剂对凝聚过程的影响远超过搅拌速率。当搅拌速率小于 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,共凝聚粒子粘结成团块,而搅拌速率达到 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,可形成粒径较小且均一的共凝聚粒子。

#### 参考文献:

- [1] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/Polymer Nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (16) : 6515–6530.
- [2] Cai D Y, Song M. Recent Advance in Flunctionalized Graphene/Polymer Nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (37) : 7906–7915.
- [3] Jeffrey R P, Christopher W B, Rodney S R. Graphene-Based Polymer Nanocomposites[J]. *Polymer*, 2011, 52 (1) : 5–25.
- [4] Verdejo R, Bernal M M, Romasanta L J, et al. Graphene Filled Polymer Nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (10) : 3301–3310.
- [5] Furusawa K, Velev O D. Electro-Kinetic Behavior in Synthetic Process of Composite Particles[J]. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 159 (2–3) : 359–371.
- [6] Furusawa K, Anzai C. Preparation of Composite Fine Particles by Heterocoagulation[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1987, 265 (10) : 882–888.
- [7] 朱耕宇,陈雪萍,翁志学. 聚合物乳液共凝聚的研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2004, 11 (1) : 19–22.
- [8] 金成勋,李丹丹,李久铭,等. 疏水石墨烯水相分散液的制备及电学性能[J]. *影像科学与光化学*, 2012, 30 (4) : 280–288.
- [9] 沈钟,王国庭. *胶体与表面化学*[M]. 北京:化学工业出版社,1991.
- [10] Furusawa K, Anzai C. Hetero-Coagulation Behavior of Polymer Latices with Spherical Silica[J]. *Colloid and Surface*, 1992, 63 (1–2) : 103–111.
- [11] 朱耕宇,陈雪萍,翁志学. PTFE胶乳粒子与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子共凝聚过程的研究[J]. *化工生产与技术*, 2004, 11 (3) : 1–3.
- [12] 龙复,王玮. 无机-有机复合高分子乳液研究的进展[J]. *化工进展*, 1991, 16 (2) : 1–4.
- [13] 蒋静. 石墨烯/羧基丁腈橡胶纳米复合材料的研究[D]. 南京:南京理工大学,2012.
- [14] 王果庭. *胶体稳定性*[M]. 北京:科学出版社,1990.
- [15] 杨仁春,袁毅桦,高永辉. MBS胶乳凝聚方法研究进展[J]. *化工生产与技术*, 2006, 13 (2) : 42–45.
- [16] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
- [17] 耿耀宗,曹同玉. 合成聚合物乳液制造与应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
- [18] 韩洪义,李小军. 高胶ABS胶乳凝聚工艺研究[J]. *合成树脂与塑料*, 2011, 28 (2) : 43.
- [19] 胡纪华,杨兆禧,郑忠. *胶体与界面化学*[M]. 广州:华南理工大学出版社,1997.
- [20] Okubo M, Miyachi N, Lu Y. Variation of Surface Unevenness of Anomalous Composite Polymer Particle Produced by the Stepwise Heterocoagulation of Small Particles[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1994, 272 (3) : 270–275.
- [21] 许伟,朱耕宇,黄志明,等. ACR胶乳凝聚过程的研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18 (3) : 260–264.

收稿日期:2016-05-25

## Preparation of XNBR/Graphene Nanocomposite by Hetero-Coagulation

ZHAO Di, TENG Mouyong, LI Yuchao, LIU Chunmei, XIA Yan

(Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

**Abstract:** The XNBR/graphene nanocomposite was prepared by hetero-coagulation, and the factors influencing the hetero-coagulation process were investigated. The results showed that the Zeta potential of XNBR latex and graphene in aqueous medium were negative, and the particles could not be coagulated in the pH value of 2~10 without the coagulant. It was found that  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  produced a preferable effect on the hetero-coagulation; when the agitation speed reached  $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  or higher, small and uniform coagulated particles could be formed. The particle size of coagulated XNBR/graphene particles could be adjusted by the coagulating temperature.

**Key words:** graphene; XNBR latex; nanocomposite; hetero-coagulation