

石墨烯/硅橡胶导电复合材料的制备及性能研究

杨化喜¹, 张继阳², 李红霞², 田 明¹, 邹 华^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司, 北京 100029)

摘要:以甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)为主体材料、石墨烯为导电填料,制备石墨烯/MVQ导电复合材料,研究石墨烯品种和用量对复合材料物理性能和导电性能的影响。结果表明:石墨烯LKR6963的剥离程度较高、片层较薄、缺陷较少,易在硅橡胶基体中形成导电网络,提高复合材料的导电性能;随着石墨烯LKR6963用量的增大,复合材料的硬度和拉伸强度明显增大,体积电阻率逐渐减小。

关键词:石墨烯;硅橡胶;复合材料;物理性能;导电性能

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ333.93

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)04-0264-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.04.0264

石墨烯是由蜂窝状单层碳原子按照六边形的晶格规整排列而形成的一种二维结构的碳单质,石墨烯结构的特殊性赋予其优异特性,如大的比表面积($2\ 630\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)、高的弹性模量(1 100 GPa)和抗拉强度(125 GPa)、极佳的导电性能(电导率为 $106\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)和优异的导热性能[热导率为 $5\ 000\ \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$]^[1-2]。目前石墨烯/橡胶复合材料被广泛研究^[3-6]。

王庆念等^[7]通过机械共混法将石墨烯填充到顺丁橡胶(BR)中,复合材料中石墨烯的导电逾渗阈值为5份,此时石墨烯/BR复合材料的体积电阻率达到 $1.8 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。李超群等^[8]采用表面活性剂聚苯乙烯磺酸钠作为分散剂制备石墨烯悬浮液,用天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)乳液与石墨烯悬浮液混合,制备出石墨烯/NR/SBR/纳米复合材料,复合材料的石墨烯导电逾渗阈值约为0.01(质量分数),而加入质量分数为0.05的石墨烯的复合材料的电导率达到 $0.12\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。R. Liao^[9]采用茶多酚改性并还原了氧化石墨烯,制备出茶多酚改性石墨烯(TPG),再将聚醚胺成功接枝到TPG上,制得在多种有机溶剂中具有良好分散性的改

性石墨烯(JTPG)。通过溶液共混法将JTPG与丁腈橡胶(NBR)复合制备出JTPG/NBR复合材料。由于JTPG可以在NBR中均匀分散,因此复合材料的导电性能较好,JTPG的导电阈值为0.002 3(体积分数)。罗勇悦等^[10]采用乳液共混、机械共混及两者并用制备出石墨烯/NR复合材料,与机械共混法相比,乳液共混法有助于石墨烯的均匀分散和导电网络的形成,石墨烯/NR复合材料表现出较优异的物理性能和导电性能,其定伸应力和电导率分别为机械共混法的3和100倍。Araby Sherif^[11]采用机械共混法制备出石墨烯纳米片/SBR复合材料,与溶液共混法相比,石墨烯的导电逾渗阈值增大到0.165(体积分数),因此溶液共混法的效果更好。与机械共混法相比,溶液共混法和乳液共混法更有利于石墨烯在橡胶中的均匀分散,但由于溶液共混法大量使用有机溶剂,而乳液共混法又缺乏机械共混法的工艺灵活性,因此二者皆难以实现工业化。

本工作针对机械共混法不能使石墨烯在橡胶基体中分散均匀的问题,先将石墨烯硅烷化改性,然后通过机械共混法将改性后的石墨烯填充到硅橡胶中,制备出石墨烯/硅橡胶复合材料,研究石墨烯品种和用量对复合材料物理性能和导电性能的影响,以期对石墨烯/硅橡胶复合材料的研究开发提供指导。

作者简介:杨化喜(1992—),女,山东聊城人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事石墨烯/橡胶复合材料的研究。

*通信联系人(zouhuabj@qq.com)

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)母胶,牌号ANC103, MVQ质量分数为0.8,北京北化新橡特种材料科技股份有限公司产品。石墨烯,牌号GRF-HG-01,苏州格瑞丰股份有限公司产品;牌号LKR4845和LKR6963,青岛澜凯股份有限公司产品。硅烷偶联剂WD-20,湖北武大有机硅新材料股份有限公司产品。硫化剂双25,牌号Enox[®]101,天津阿克苏诺贝尔过氧化物有限公司产品。助交联剂TAIC,上海顿美新材料科技有限公司产品。

1.2 试验配方

MVQ母胶 125, 石墨烯 变品种、变量, 硅烷偶联剂WD-20 变量, 硫化剂双25 1.875, 助交联剂TAIC 0.625。

1.3 主要设备和仪器

Φ160 mm×320 mm开炼机和25 t平板硫化机,上海橡胶机械一厂有限公司产品;XL-30型场发射扫描电子显微镜(SEM)和Tecnai G2 20S-TWIN型透射电子显微镜(TEM),美国FEI公司产品;D/MAX.2500/PC型X射线衍射(XRD)仪,日本理学公司产品;RenishawinVia型显微共焦激光拉曼光谱仪,英国雷尼绍公司产品;ESCALAB 250型X射线光电子能谱(XPS),美国ThermoFisher Scientific公司产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;CMT-4104型微控电子万能试验机,深圳新三思计量技术有限公司产品;QJ84型直流电桥,上海正阳仪表厂产品。

1.4 试样制备

(1) 石墨烯的硅烷化改性:将硅烷偶联剂WD-20溶于无水乙醇中,机械搅拌,得到硅烷偶联剂的乙醇溶液;取一定量的石墨烯加入硅烷偶联剂的乙醇溶液中机械搅拌0.5 h;移至真空80 °C烘箱中烘1 h,升温至100 °C直至烘干,即得到硅烷偶联剂改性的石墨烯。

(2) 混炼胶的制备:将MVQ母胶包辊,加入改性的石墨烯粉体,使石墨烯均匀混入母胶中;加入硫化剂和助交联剂,混合均匀,薄通5次,制得石墨烯/MVQ混炼胶。

(3) 硫化胶的制备:胶料分两段硫化,一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为175 °C/15

MPa×15 min;二段硫化在烘箱中进行,硫化条件为190 °C×2 h。

1.5 测试分析

(1) SEM分析:取微量石墨烯试样超声分散于乙醇溶液中,取适量分散液滴于硅片上,采用SEM观察石墨烯粒子的表观形貌。

(2) XRD分析:采用XRD仪对石墨烯粉末的晶面间距进行测试,分析石墨烯的内部结构。

(3) 拉曼光谱分析:采用633 nm激光照射,将石墨烯粉末直接放在测试台上进行照射,扫描范围为100~3 500 cm⁻¹。

(4) XPS分析:采用XPS对石墨烯粉末进行分析,将试样在10 MPa下压在双面导电胶的一面,再将导电胶的另一面粘在试样台上进行测试。

(5) 物理性能:复合材料的硬度和拉伸性能分别按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》和GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

(6) 导电性能:复合材料的体积电阻率(ρ_v)按GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶导电性能和耗散性能电阻率的测定》测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的微观结构

2.1.1 SEM分析

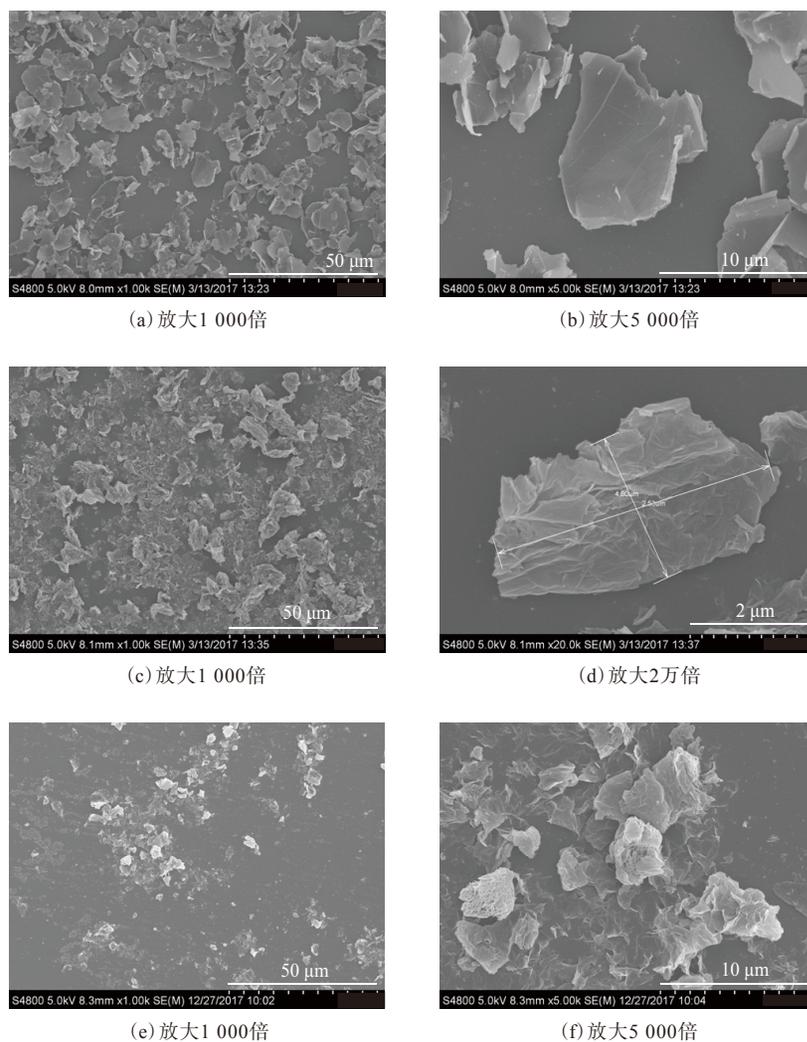
3种石墨烯的SEM照片如图1所示。

从图1可以看出:石墨烯GRF-HG-01的表面光滑,片层粒径约为10 μm;石墨烯LKR4845的表面褶皱丰富,说明片层较薄,且其片层粒径约为5 μm;石墨烯LKR6963片层的褶皱较LKR4845更加丰富,且部分为以堆叠、搭接方式形成的三维多孔网络结构,说明LKR6963为剥离程度较高、片层很薄的石墨烯。

2.1.2 XRD分析

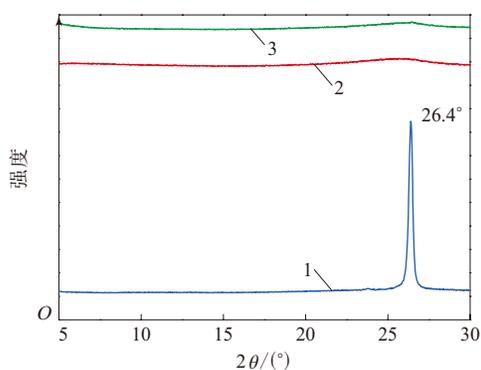
3种石墨烯的XRD谱如图2所示。

从图2可以看出:石墨烯GRF-HG-01在 $2\theta=26.4^\circ$ 左右的衍射峰很窄且尖锐,说明GRF-HG-01的晶化程度比较高,可以断定其制备方法不是氧化还原法;而石墨烯LKR4845和LKR6963的谱线几乎成为一条直线,在 $2\theta=26^\circ$ 附近接近于



(a)和(b)为GRF-HT-01; (c)和(d)为LKR4845; (e)和(f)为LKR6963。

图1 3种石墨烯的SEM照片



1—GRF-HG-01; 2—LKR4845; 3—LKR6963。

图2 3种石墨烯的XRD谱

石墨衍射峰的位置均出现宽而弱的衍射峰,说明这两种石墨烯的制备方法为氧化还原法。原因在于,经过氧化还原后石墨的晶体结构已经被破坏,

因此其峰较弱;虽然被还原后会由于片层间范德华力的作用而出现叠合现象,但是不同片层之间的间距仍有较大差异,因此其峰宽而弱。这与文献[12-13]所述结果基本一致。

2.1.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱是表征石墨烯结构的有效工具之一。通常以 1350 cm^{-1} 左右的无序峰(D峰)表征 sp^3 杂化结构或 sp^2 键杂化缺陷, 1580 cm^{-1} 左右的结晶峰(G峰)表征结晶结构^[14-16]。用D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)衡量无序程度,比值越大,无序程度越高^[16-17]。

3种石墨烯的拉曼光谱如图3所示。通常在完整的石墨单晶中不会出现D峰,而当石墨试样中存在缺陷或无序结构收集拉曼散射光时才会出现^[18]。从图3可以看到,石墨烯GRF-HG-01几乎

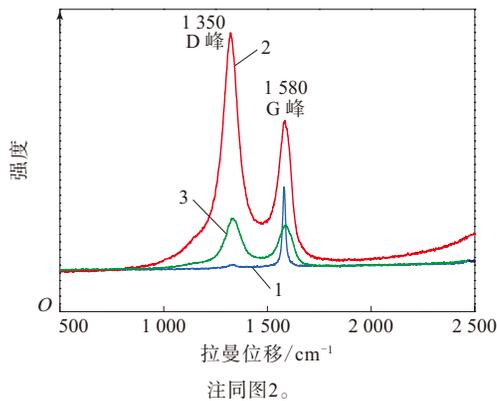


图3 3种石墨烯的拉曼光谱

没有明显的D峰,有类似于石墨的G峰和2D峰,且G峰窄而尖锐,峰较强,说明此石墨烯晶化程度较高,这与XRD分析结果一致。而石墨烯LKR4845和LKR6963的G峰宽化,D峰变宽且增强,这是因为部分石墨烯发生石墨化,而这种石墨化不能使其回到原来石墨的层状结构,大多数片层仍然是一种无序的排列,同时石墨在氧化过程中会产生缺陷^[19-20],这也进一步印证这两种石墨烯的制备方法为氧化还原法。

石墨烯GRF-HG-01,LKR4845和LKR6963的 I_D/I_G 分别为0.10,1.52和1.14。可以看出,石墨烯GRF-HG-01的无序程度最低,说明其缺陷最少。

2.1.4 XPS分析

3种石墨烯的XPS谱如图4所示,通过对比石墨烯粒子结构中C/O原子含量比来表征石墨烯还原程度的差异^[21],C/O原子含量比见表1。

从图4可以看出,3种石墨烯的全谱扫描均只检测到C和O两种元素。从表1可以看出,石墨烯GRF-HG-01,LKR4845和LKR6963粒子的C/O原

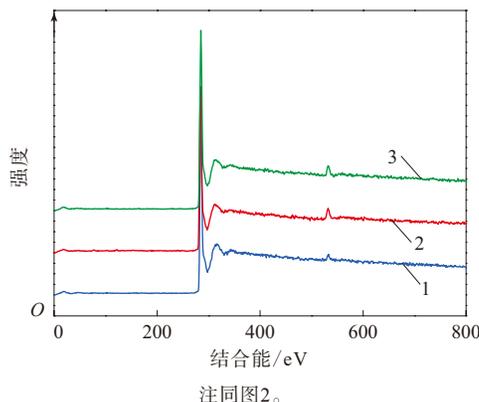


图4 3种石墨烯的XPS谱

表1 3种石墨烯的XPS谱中各元素峰面积占比

石墨烯品种	各元素含量峰面积占比/%		C/O原子含量比
	C	O	
GRF-HG-01	96.65	3.35	28.9
LKR4845	94.64	5.36	17.7
LKR6963	93.87	6.13	15.3

子含量比分别为28.9,17.7和15.3。说明3种石墨烯均具有很高的还原程度和很低的含氧量,共轭结构得到了很好的修复。

2.2 石墨烯品种对石墨烯/硅橡胶复合材料性能的影响

3种石墨烯/MVQ复合材料的物理性能和导电性能如表2所示。

表2 3种石墨烯/MVQ复合材料的物理性能和导电性能

项目	石墨烯品种		
	GRF-HG-01	LKR4845	LKR6963
邵尔A型硬度/度	42	52	52
100%定伸应力/MPa	1.4	4.2	4.6
拉伸强度/MPa	4.1	6.9	4.9
拉断伸长率/%	317	188	109
$\rho_v/(\Omega \cdot \text{cm})$	7.33×10^{12}	8.49×10^5	9.10×10^2

注:石墨烯用量均为5份。

从表2可以看出,GRF-HG-01/MVQ复合材料的邵尔A型硬度、拉伸强度和100%定伸应力最小,拉断伸长率和体积电阻率最大,说明GRF-HG-01有可能是石墨片,其补强效果最差,对橡胶的导电性能也几乎没有提升。而石墨烯LKR4845/MVQ复合材料和LKR6963/MVQ复合材料的邵尔A型硬度、100%定伸应力和拉伸强度较高,拉断伸长率较低,说明石墨烯LKR4845和LKR6963较GRF-HG-01更细,且更能束缚橡胶分子链。LKR6963/MVQ复合材料的体积电阻率最小,具有最好的导电性能,这主要是由于石墨烯LKR6963的剥离程度高、片层薄,片层与片层之间更易于搭接,形成导电通路。

2.3 石墨烯LKR6963用量对石墨烯/硅橡胶复合材料性能的影响

石墨烯LKR6963用量对石墨烯/MVQ复合材料物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出,随着石墨烯LKR6963用量的增大,石墨烯/MVQ复合材料的邵尔A型硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率总体快速减小。这是由

表3 石墨烯LKR6963用量对石墨烯/MVQ复合材料物理性能的影响

项 目	石墨烯LKR6963用量/份					
	0	1.25	2.5	5	7.5	10
邵尔A型硬度/度	34	41	50	52	76	81
100%定伸应力/MPa	0.9	1.0	2.2	4.6	—	—
拉伸强度/MPa	3.1	3.5	4.0	4.9	5.6	6.5
拉断伸长率/%	252	257	178	109	62	54

于石墨烯LKR6963表面褶皱较为丰富,对橡胶分子链产生较强烈的吸附作用,形成了大量的物理交联点所致。

填充不同体积分数石墨烯LKR6963,石墨烯/MVQ复合材料的体积电阻率和TEM照片分别如图5和6所示。

从图5可以看出:当石墨烯LKR6963体积分数小于0.011时,石墨烯/MVQ复合材料的体积电阻率较大,这是由于石墨烯粒子总体上是相互孤立的,尚未形成有效的导电通路[见图6(a)];当石墨烯体积分数增大到0.042时,石墨烯/MVQ复合材料的体积电阻率下降了10个数量级,这是因为部分填料粒子之间发生直接或间接的搭接,形成疏松的导电填料网络[见图6(b)],该转变区域称为逾渗区^[22-24];当石墨烯体积分数为0.062时,石墨烯/MVQ复合材料的体积电阻率又下降了2个数量级,为 $22.19 \Omega \cdot \text{cm}$,此时导电粒子近乎直接接触,导

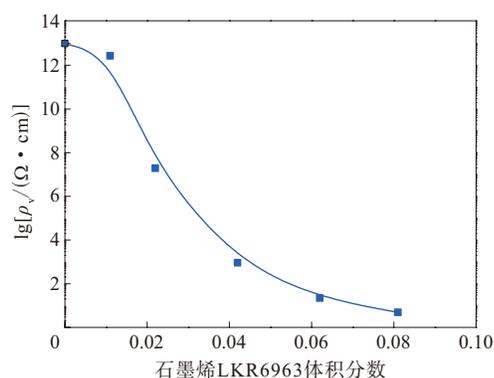


图5 石墨烯LKR6963体积分数对石墨烯/MVQ复合材料体积电阻率的影响

电通路也大大增加[见图6(c)];继续增大石墨烯体积分数,填料粒子堆积更加紧密,也进一步加固了复合材料的导电网络[见图6(d)]。

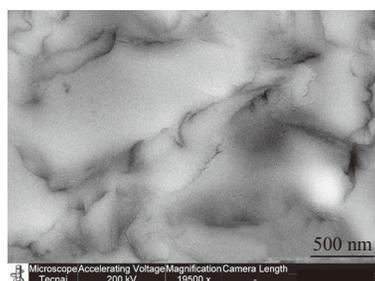
3 结论

(1)通过石墨烯的微观结构表征,可以得出石墨烯LKR4845和LKR6963由氧化还原法制备,其中石墨烯LKR6963的片层褶皱丰富、剥离程度较高、片层较薄、缺陷较少;石墨烯GRF-HG-01缺陷最少。3种石墨烯均具有很高的还原程度,共轭结构得到了很好的修复。

(2)石墨烯LKR6963易在橡胶基体中形成导电网络,提高石墨烯/MVQ复合材料的导电性能。



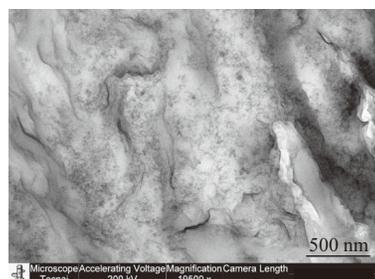
(a) 体积分数为0.011



(b) 体积分数为0.042



(c) 体积分数为0.062



(d) 体积分数为0.081

图6 填充不同体积分数石墨烯LKR6963的复合材料的TEM照片

石墨烯LKR6963表面褶皱较为丰富,与橡胶结合力较强,可提高石墨烯/MVQ复合材料的物理性能。随着石墨烯LKR6963用量的增大,石墨烯/MVQ复合材料的体积电阻率明显减小,并存在明显的逾渗现象;同时复合材料的硬度和拉伸强度均明显增大。

参考文献:

- [1] 付场璟. 石墨烯的制备、结构及应用[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017:1-9.
- [2] 朱宏伟,徐志平,谢丹. 石墨烯:结构、制备方法与性能表征[M]. 北京:清华大学出版社,2011:11-34.
- [3] 唐征海,郭宝春,张立群,等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料[J]. 高分子学报,2014(7):865-877.
- [4] 补强,何方方,夏和生. 石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J]. 高分子学报,2014(6):715-723.
- [5] 董月,周睿,辛振祥. 石墨烯在橡胶中的应用以及研究进展[J]. 橡塑技术与装备,2017,43(23):24-28.
- [6] 贡健,蔡少雄,刘锦春. 石墨烯/三元乙丙橡胶复合材料的研制[J]. 橡胶工业,2018,65(3):309-312.
- [7] 王庆念,刘寅,唐军辉,等. 石墨烯填充顺丁橡胶导电复合材料的研究[J]. 橡胶工业,2012,59(11):650-654.
- [8] 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.
- [9] Liao R. Scalable and Versatile Graphene Functionalized with the Mannich Condensate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2013,5(6):2174-2181.
- [10] 罗勇悦,赵鹏飞,吕臻,等. 石墨烯/天然橡胶复合材料结构与性能研究[J]. 化学研究与应用,2014,26(12):1898-1903.
- [11] Sherif Araby. A Novel Approach to Electrically and Thermally Conductive Elastomers Using Graphene[J]. Polymer,2013,54(14):3663-3670.
- [12] 马文石,周俊文,程顺喜. 石墨烯的制备与表征[J]. 高校化学工程学报,2010,24(4):719-722.
- [13] 蔡海. 石墨烯及其还原程度对硅橡胶热氧稳定性的影响[D]. 天津:天津大学,2014.
- [14] 吴娟霞,徐华,张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报,2014(3):37-54.
- [15] 彭黎琼,谢金花,郭超,等. 石墨烯的表征方法[J]. 功能材料,2013,44(21):3055-3059.
- [16] 李兴鳌,王博琳,刘忠儒. 石墨烯的制备、表征与特性研究进展[J]. 材料导报,2012,26(1):61-65.
- [17] 杨旭宇,王贤保,李静,等. 氧化石墨烯的可控还原及结构表征[J]. 高等学校化学学报,2012,33(9):1902-1907.
- [18] 黄桥,孙红娟,杨勇辉. 氧化石墨烯的谱学表征及分析[J]. 无机化学学报,2011,27(9):1721-1726.
- [19] 刘跃文,邓顺柳,谢素原,等. 氧化石墨烯的还原和烷基化及其储能性能研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2014,53(5):674-681.
- [20] 杨成. 功能化石墨烯及其硅橡胶复合材料的制备与性能研究[D]. 杭州:杭州师范大学,2015.
- [21] 咎晓庆. 石墨烯/弹性体纳米复合材料的制备方法、微观结构及其力学和介电性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
- [22] 贾向明,杨其,李光宪,等. 填充型导电高分子复合材料的逾渗理论进展[J]. 中国塑料,2003(6):11-16.
- [23] 李昂,刘虎东. 导电橡胶及其应用[J]. 橡胶工业,2010,57(9):571-574.
- [24] 张继阳,邹华,田明,等. 镀银玻璃微珠/硅橡胶导电复合材料逾渗值的研究[J]. 特种橡胶制品,2007,28(1):19-23.

收稿日期:2018-12-16

Preparation and Properties of Graphene/MVQ Conductive Composite

YANG Huaxi¹, ZHANG Jiyang², LI Hongxia², TIAN Ming¹, ZOU Hua¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Beihua Xin Xiang Special Material Technology Co., Ltd., Beijing 100029, China)

Abstract: The graphene/methyl vinyl silicone rubber (MVQ) composite was prepared using MVQ as matrix and graphene as conductive filler, and the influence of the type and addition level of graphene on the physical properties and electrical conductive property of the composite was investigated. The results showed that, graphene LKR6963 had a high peeling degree, very thin lamellae and relatively few defects, and it could easily form a conductive network in silicone rubber matrix and improve the electrical conductive property of the composite. As the addition level of graphene LKR6963 increased, the hardness and tensile strength of the composite increased significantly, while the volume resistivity decreased gradually.

Key words: graphene; MVQ; composite; physical property; electrical conductive property