

石墨烯改性硅橡胶研究进展

武卫莉*, 黄 贺

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要:依据硅橡胶优异的热稳定性,有望应用于航天航空领域,但由于其自身的力学性能较差限制了它的应用。本文综述了力学性能、电性能和热稳定性优异的石墨烯改性硅橡胶的应用研究。介绍了石墨烯改性硅橡胶复合材料的四种制备方法——乳液共混法、溶液共混法、熔融共混法和机械共混法,重点综述了机械共混法制备石墨烯改性硅橡胶复合材料,比较并分析了石墨烯改性硅橡胶复合材料性能影响因素及其研究现状,发现国内外研究石墨烯改性硅橡胶主要用于硅橡胶的电性能研究,最后,对石墨烯改性硅橡胶复合材料的应用前景进行了展望。

关键词:石墨烯; 硅橡胶; 复合材料; 研究现状

引言

硅橡胶^[1]具有良好的热稳定性,已经广泛用于医学领域、高尖端国防科技和航空航天制造业等各个领域。但硅橡胶的力学强度非常差,热学性能也很难满足一般军用产品的使用需求,一般需要选择一些填料对硅橡胶进行补强来提高硅橡胶的性能。常用的硅橡胶的填料是白炭黑^[2]和炭黑^[3],由于炭黑和白炭黑在加工时会有粉尘污染^[4],而且炭黑和白炭黑在加入到硅橡胶中时用量较大,因此目前国内外的学者选择石墨烯来改性硅橡胶。石墨烯^[5]是一种新型的二维碳纳米材料,由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜的二维新材料,具有十分良好的强度、柔韧、导电、导热、光学特性,在物理学、材料学、电子信息、计算机、航空航天等领域都得到了长足的发展^[6],且石墨烯无污染,加入到硅橡胶可以起到微量高效的作用。

1 石墨烯改性硅橡胶复合材料的应用

硅橡胶在工业、汽车行业、医学领域和航空航天领域都广泛应用^[7],但是其性能很难满足要求,采用石墨烯加入硅橡胶制备导电、导热和电磁屏蔽等功能硅橡胶材料,已成为研究的热点。目前,石墨烯/硅橡胶复合材料已经在电性能^[8]上具有良好的发展前景,而石墨烯改性硅橡胶复合材料在热性能和力学性能上研究很少,具有极大的开发价值,因此利用石墨烯优异的性能来改性硅橡胶将会使之在军工领域发挥更大的价值。

2 石墨烯改性硅橡胶复合材料的制备方法

目前,石墨烯改性硅橡胶复合材料的制备方法有乳液共混法、溶液共混法、熔融共混法和机械共混法^[9]。溶液共混法是将石墨烯和硅橡胶的共混物溶解在同一溶剂中,再将溶剂挥发掉,这种方法会降低复合材料的性能,因为溶剂的挥发较慢,在这个过程中易发生石墨烯聚集现象。乳液共混法是在硅橡胶胶乳和石墨烯悬浮液的共混溶液中加入凝聚剂使硅橡胶沉析以形成硅橡胶和石墨烯的共混体系,但是这种方法会引入铁和其他过渡金属元素,这些金属离子如不彻底洗净,树脂会在干燥或加工成型过程中发

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2018. 09. 005

收稿:2017-11-29;修回:2018-05-19;

* 通讯联系人,武卫莉(1961-),女,安徽陆安人,教授,研究方向为材料加工改性和复合材料。E-mail: wuweili2001@163. com.

生降解。熔融共混法是将石墨烯与硅橡胶在高温下处于熔融状态进行的,然后用混炼设备制取硅橡胶混炼胶,但是加工条件比较苛刻。机械共混法是将石墨烯与硅橡胶直接在开炼机上进行混炼,使之均匀混合,这种方法成本低,无溶剂引入,无污染,工艺流程简单,可广泛应用于生产。而前三种共混方法只处于实验室研究阶段。为了使石墨烯改性硅橡胶复合材料具有优异的性能的同时,还能在工业上大批量生产,本课题组选择机械共混法制备石墨烯/硅橡胶复合材料。为使石墨烯在硅橡胶基体中分散均匀,首先对石墨烯进行酸化处理,使其表面带有大量的羟基和羧基,而后用水解后的 KH550 改性石墨烯,制得改性石墨烯,再将改性石墨烯加入到硅橡胶混炼胶中,最后硫化,制成试样。石墨烯改性硅橡胶复合材料的混合体系中网状结构示意图如图 1 所示。

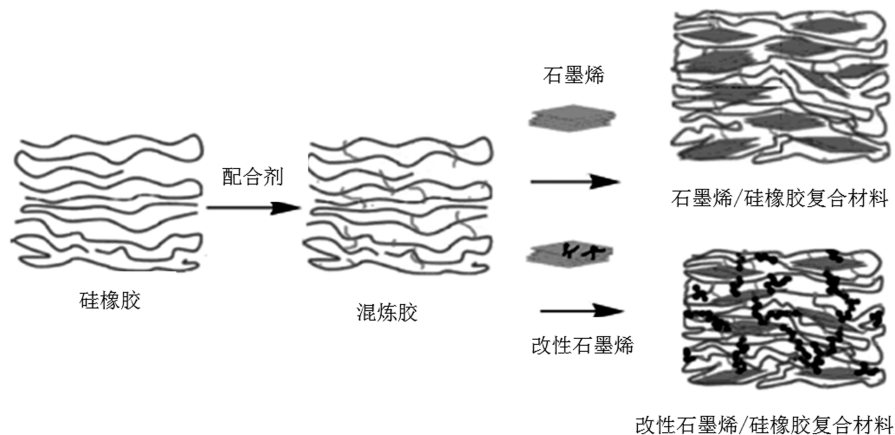


图 1 石墨烯改性硅橡胶混合体系中网状结构的示意图

Figure 1 Schematic representation of network formation in graphene/silicone rubber hybrid system

3 石墨烯改性硅橡胶复合材料的研究现状

3.1 国外石墨烯改性硅橡胶复合材料的研究现状

在国外对石墨烯/硅橡胶复合材料的研究取得了一定成果,如 Khan 等^[10]制备了石墨烯/硅橡胶复合材料,利用中低能电子束诱导石墨烯来改性硅橡胶,由于辐照引起的晶格原子产生位移以及激发声子和等离子体会导致样品温度升高,使声子模式改变。用拉曼光谱检测到晶体结构的微小变化,证明了石墨烯和硅橡胶具有很强的相互作用,这种复合材料在电化学储能和透明电极领域将得到广泛应用。Pradhan 等^[11]使用溶液混合的方法制备了石墨烯-多壁碳纳米管混合物,通过溶液插层用石墨烯-多壁碳纳米管杂化物来改性硅橡胶。得出在石墨烯-多壁碳纳米管混合物的协同作用下,相比于纯硅橡胶,石墨烯-多壁碳纳米管/硅橡胶纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量有了显著改善,热稳定性最大提高了 154℃,且交联纳米复合材料的交联密度和耐溶剂性达到了最优状态。Valentini 等^[12]通过液相混合的方法制备了一种受损后可修复的石墨烯/硅橡胶复合材料,这种复合材料的制备是一个工业上的重要挑战,所得到的复合材料不仅显示随着温度的升高,电阻迅速降低,而且可以自我修复损坏,可以满足软管、密封件和汽车部件等领域对材料的许多苛刻要求,延长了基本部件的使用寿命,避免了频繁检查和修理的需要。石墨烯/硅橡胶复合材料在汽车产品和密封组件领域中展现了很好的应用前景。

3.2 国内石墨烯改性硅橡胶的研究现状

国内的石墨烯多是作为增强体去提高复合材料的导电性能,这种材料已经广泛用于光电领域^[13],而且复合材料在电子和电气等领域^[14]已经广泛应用。刘刚等^[15]分别采用物理法和氧化还原法来制备石墨烯,用物理法制备的石墨烯/硅橡胶复合材料具有更好的导电性能,而氧化还原法制备石墨烯复合硅橡胶具有较高的力学性能。又用六甲基二硅氮烷改性氧化还原法制备的石墨烯与硅橡胶进行复合,其力学性

能和抗热氧老化性能显著提高。王玉朋等^[16]采用高温热解的方法制备石墨烯,再将石墨烯以溶液混合的方法分散到硅橡胶中,采用高温硫化法制备具有导电性能的硅橡胶/石墨烯复合材料,复合材料的渗流阈值为 1.9%(wt),具有正向压阻效应。这种材料在防静电橡胶和电磁屏蔽制品,在医疗设备领域具有广泛的应用前景。周海云等^[17]采用“插层-膨胀-剥离”的方法制备出石墨烯,不仅保证了石墨烯的本体结构,还具有优异的力学和热性能,再选用机械共混的方法将石墨烯添加到硅橡胶中,制备出石墨烯/硅橡胶复合材料。研究发现随着石墨烯用量的增大,复合材料导电性能先增强后趋于不变;当石墨烯用量为 5 份时,复合材料体积电阻率达到 $3.0\times 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 。

目前,课题组研究了不同偶联剂及用量对复合材料力学性能的影响,发现用 2.5 份 KH550 处理后的石墨烯对改性硅橡胶复合材料的力学性能和热老化性能都有较好的效果,其结果如表 1 所示。

表 1 不同偶联剂及用量对石墨烯/硅橡胶复合材料性能影响

Table 1 Effect of various coupling agents and dosage on the properties of graphene/silicone rubber composites					
改性剂	拉伸强度/MPa 老化前/老化后	扯断伸长率/% 老化前/老化后	邵氏 A 型硬度 老化前/老化后	磨耗 (cm ³ /km) 老化前/老化后	
Si69	0	4.2/2.8	98/72	48/51	0.3/0.4
	1	5.3/3.7	122/96	51/53	0.3/0.4
	1.5	6.2/4.9	168/126	53/54	0.3/0.4
	2	6.9/5.6	201/172	56/59	0.1/0.2
	2.5	5.8/4.5	161/103	54/56	0.3/0.4
	3	4.4/2.9	124/89	52/54	0.3/0.4
KH590	1	5.4/3.1	121/86	53/54	0.2/0.3
	1.5	7.6/5.3	194/103	56/58	0.1/0.2
	2	6.2/4.3	173/94	54/56 0.2/0.3	
	2.5	5.2/3.4	152/86	52/53	0.2/0.3
	3	4.8/3.1	145/78	51/52	0.2/0.3
	KH550	1	5.7/3.2	118/84	52/550.2/0.3
1.5		6.4/4.9	146/93	57/59	0.2/0.3
2		7.3/6.3	198/154	62/64	0.2/0.3
2.5		9.4/7.6	240/192	66/68	0.06/0.08
3		8.2/6.8	212/148	63/65	0.1/0.2

KH550 改性石墨烯与硅橡胶连接紧密(如图 2b),断面没有空隙,并且改性石墨烯表面有硅橡胶粘附,说明改性石墨烯可以很好的分散在硅橡胶中。而未改性石墨烯/硅橡胶复合材料的断面有空隙(见图 2a),表面粗糙,石墨烯表面没有粘黏硅橡胶且出现了团聚现象,说明未改性石墨烯和硅橡胶结合力弱,在硅橡胶中分散性差,进一步证明了力学性能所得到的结果,即用 KH550 改性石墨烯增强硅橡胶的性能最好。

4 展望

石墨烯改性硅橡胶复合材料主要集中在电性能方面,而在其它方面研究甚微,而对于石墨烯这种导

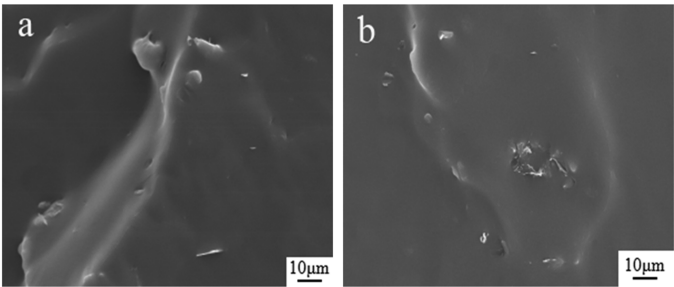


图 2 石墨烯(a)和改性石墨烯(b)/硅橡胶复合材料的扫描电镜

Figure 2 SEM photographs of graphene(a) and modified graphene (b)/silicone rubber composites

电、导热、力学性能等优良的材料,只限于电性能材料的研究是一种浪费。考虑到硅橡胶用于航空航天及医学机械领域存在的力学性能及热性能较差的瓶颈问题,相信在不远的将来,石墨烯这种少量高效的增强材料一定会使硅橡胶的性能有所改善,会使硅橡胶的使用大放异彩,石墨烯改性硅橡胶复合材料的应用也将越来越受到人们的重视。

参考文献：

[1] Guan D B, Cai Z Y, Liu X C, Lou B, Dou Y L, Xu D H, Yao W G. Chinese J Polym Sci, 2016, 34(10): 1290~1300.

[2] Ran X B, Che H, Zang J Y, Yu Y G, Liu S, Zheng L L. Sci China Earth Sci, 2015, 58(11): 2078~2089.

[3] Liu L, Huang M, Liu Z Q. Acta Geol Sin-Engl, 2016, 90(1):222~229.

[4] Gupta P, Singh S P, Jangid A, Kumer R. Adv Atmos Sci, 2017, 34(9): 1082~1094.

[5] Dong Y F, Wu Z S, Ren W C, Cheng H M, Bao X H. Sci Bull, 2017, 62(10): 724~740.

[6] Xu X Z, Zhang Z H, Dong J C, Yi D, Niu J J, Wu M H, Lin L, Yin R K, Li M Q, Zhou J Y, Wang S X, Sun J L, Duan X J, Gao P, Jiang Y, Wu X S, Peng H L, Ruoff R S, Liu Z F, Yu D P, Wang E G, Ding F, Liu K H. Sci Bull, 2017, 62(15): 1074~1080.

[7] Liu D, Chen J, Song L X, Lu A, Wang Y L, Sun G A. Polymer, 2017, 120: 155~163.

[8] Chee W K, Lim H N, Andou Y, Zainal Z, Hamra A A B, Harrison I, Altarawneh M, Jiang Z T, Huang N M. J Energy Chem, 2017, 26(4): 790~798.

[9] 董慧民, 钱黄海, 程丽君, 苏正涛, 刘嘉, 王文志, 牟维琦. 材料工程, 2017, 45(3): 17~27.

[10] Khan A, Khan A A P, Asiri A M. Nanomaterials and Nanocomposites:Zero-to Three-Dimensional Materials and Their Composites. USA: Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, 107~150.

[11] Pradhan B, Srivastava S K. Polym Int, 2014, 63(7): 1219~1228.

[12] Valentini L, Bittolo Bon S, Pugno N M. Compos Sci Technol, 2016, 134: 125~131.

[13] Wu Y P, Chen L, Li J L, Zhou H D, Zhao H C, Chen J M. Eur Polym J, 2017, 89: 150~161.

[14] He F F, Mensitieri G, Lavorgna M, Luna M S D, Filippone G, Xia H S, Esposito R, Scherillo G. Compos Part B-ENG, 2017, 116: 361~368.

[15] 刘刚, 孙全吉, 任河, 范召东. 粘接, 2017, 38(1): 19~22.

[16] 王玉朋, 安瑞冰, 贾守玉, 李瑞, 安丽华, 牛兵, 董建. 泰山医学院学报, 2017, 38(1): 52~54.

[17] 周海云, 邹永振, 杜洪琴, 赵玲, 戚婉姝, 吉连忠. 特种橡胶制品, 2017, 38(3): 17~19.

Research and Progress of Graphene Modified Silicone Rubber

WU Wei-li* , HUANG He

(College of Materials Science and Engineering , Qiqihar University , Qiqihar 161006 , China)

Abstract: According to the excellent thermal stability of silicone rubber, it is expected to be applied in the aerospace field, but its application is limited due to its own poor mechanical properties. The application of graphene modified silicone rubber with excellent mechanical properties, electrical properties and thermal stability is reviewed in this paper. The four preparation methods of graphene modified silicone rubber composites were introduced, they are emulsion blending method, solution blending method, melt blending method and mechanical blending method, and emphatically summarized the mechanical blending method. The effects of graphene modified silicone rubber composites and their research status were compared and analyzed, and it was concluded that domestic and international researches of graphene modified silicone rubber are mainly focused on the electrical properties of silicone rubber. Finally, the application of graphene modified silicone rubber composites is also prospected.

Key words: Graphene; Silicone rubber; Composite; Research status