

研究简报

磺化石墨烯/天然橡胶复合材料的性能研究

陈 航,王继虎*,温绍国,李何青,罗 健,余大洋

(上海工程技术大学 化学化工学院,上海 201620)

摘要:以磺化石墨烯为填料,将其填充到天然胶乳中,混合均匀后共沉淀,采用传统橡胶加工方法制备了天然橡胶复合材料。对磺化石墨烯的结构和形貌进行了表征,测定了硫化胶的力学性能、耐磨性能、透气性能和导热性能。研究表明:磺化石墨烯表面含有丰富的活性官能团,为少层片状结构,硫化胶的力学性能、耐磨性得到了提高,而透气性和导热性有所下降。当石墨烯添加量为 2.0%(wt)时,复合材料的拉伸强度最大为 27.06MPa;磨损体积仅为 0.08cm³;导热系数最小为 0.42W/(m·K);透气量最低,为 1.98×10^{-4} cm³/(m²·d·Pa)。

关键词:磺化石墨烯;天然橡胶;力学性能;透气性能;导热性能

引言

橡胶是一种在大变形下能迅速恢复形变的高分子材料,其缺乏结晶能力,分子间作用力小,自由体积大,绝大多数橡胶必须经过补强才能应用^[1,2]。近年来,随着橡胶工业的迅速发展,对橡胶制品提出了更高的要求,特别是高速列车、大飞机和航空航天等高科技领域,对橡胶材料要求近乎苛刻,橡胶材料必须向着功能化、精细化和多元化的方向发展,功能性橡胶比传统材料具有更优异的力学、热学、电学和气/液阻隔性能^[3]。

石墨烯是由单层碳原子通过 sp^2 杂化紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的一种新炭材料,厚度可为单层或几层^[4]。2004 年,英国科学家 Geim 和 Novose 成功制备了二维石墨烯片层^[5]。石墨烯具有超高的力学性能、低密度、高导热性能且高度各向异性、高电子迁移率、高比表面积和高阻隔性能。目前制备石墨烯的方法主要有气相沉积、外延生长法、机械剥离法、氧化还原法等^[6~9]。

石墨烯作为新型碳基填料,已成功应用于橡胶改性。目前石墨烯/橡胶复合材料的制备方法主要有胶乳共混法、溶液共混法和机械混炼法等^[10~14]。本论文采用天然胶乳共混法制备磺化石墨烯/橡胶复合材料,具有性能优异、环保污染小、工艺相对简单等特点。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

天然胶乳(固含量 60%),工业级,海南天然橡胶产业集团股份有限公司;磺化石墨烯水溶液(固含量 10%),工业级,苏州高通科技材料有限公司;硬脂酸、氧化锌、防老剂 4010、促进剂 M、促进剂 DM、促进剂 TMTD,工业级,上海文化化工有限公司;硫磺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 共沉胶的制备

根据表 1 中的配比,取不同重量的磺化石墨烯水溶液,搅拌加超声下 2h 后加入一定量的天然胶乳,搅拌 2.5h 后添加氯化钙破乳沉降,接着采用蒸馏水清洗共沉胶至无氯离子,最后将共沉胶放入 60℃烘箱中烘干。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.005

收稿:2016-08-01;修回:2017-04-21;

基金项目:上海工程技术大学大学生创新项目(cs1504009),苏州高通新材料科技有限公司合作项目((15)HG-001);

作者简介:陈航(1995—),男,本科在读,主要从事功能性高分子材料开发与应用;

* 通讯联系人:王继虎,E-mail:wangjiuhu@163.com.

表 1 磺化石墨烯/天然橡胶配比

Table 1 The ratio between sulfonated graphene and natural rubber

天然橡胶的质量(g)	磺化石墨烯的质量(g)
99.5	0.5
99.0	1.0
98.5	1.5
98.0	2.0
97.5	2.5

1.3 复合材料的制备

按照混炼胶配方,在橡胶开炼机中依次加入共沉胶、硬脂酸、氧化锌、防老剂和促进剂,混炼均匀。胶料冷却后加入硫磺混合后得到混炼胶。室温下停放 24h 后,采用无转子橡胶硫化仪测定混炼胶的硫化曲线,150℃×t₉₀下,采用平板硫化机硫化混炼胶,得到的硫化胶片留待后续测试使用。

混炼胶配方(phr):共沉胶 100,硬脂酸 1.0,氧化锌 5.0,促进剂 M 1.2,促进剂 DM 0.3,促进剂 TMTD 0.2,防老剂 4010 1.0,硫磺 2.5。

1.4 性能表征

采用溴化钾压片法,在 Nicolet DosX 型傅里叶红外光谱中测定磺化石墨烯的结构;将磺化石墨烯超声后取样滴在铜网上干燥,在日本电子株式会社 JEM-2100(HR)型透射电镜上观察磺化石墨烯的形貌;按 GB/T 529-2008 将复合材料试样裁剪成哑铃形状,在 TCS-2000 型伺服控制电脑系统拉力试验机上测定力学性能,拉伸速度为 500mm/min;按 GB/T 1689-2014 使用 GT-7012-A 型阿克隆磨耗机测定复合材料的磨耗性能;采用 Hitachi S3400N 型扫描电镜观察磨耗前后样品表面形貌;按照 ASTM-D5470 测试复合材料的导热系数;按 GB/T 1038-2000,使用 BTY-B2P 透气性测试仪测定复合材料的透气性,气体为氧气,样片尺寸为 Φ10mm。

2 结果与讨论

2.1 磺化石墨烯红外光谱

利用傅里叶转换红外光谱仪对磺化石墨烯的结构进行测定,实验结果如图 1 所示。

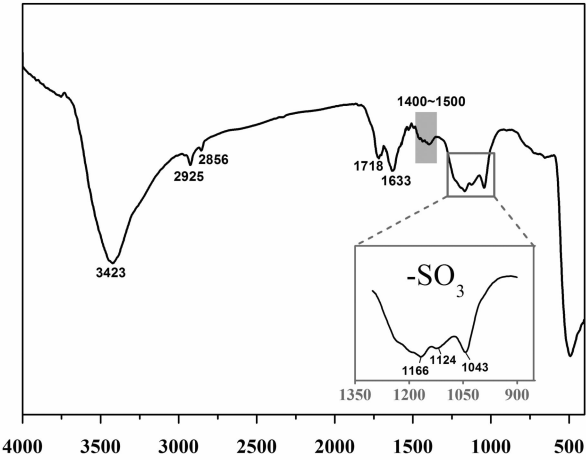


图 1 磺化石墨烯红外光谱图

Figure 1 The FTIR of sulfonate graphene

由图 1 和图 2 可知,在 900cm^{-1} 到 1350cm^{-1} 处存为磺酸基团;在 $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 处存在 C—H、C—H₂ 的弯曲振动峰; 1633cm^{-1} 处存在 C = C 的伸缩振动峰; 1718cm^{-1} 处存在 C = O 的伸缩振动峰; 2856cm^{-1} 、 2925cm^{-1} 处为 C—H、C—H₂ 的伸缩振动峰。这表明,在磺化石墨烯表面有大量活性官能团,可能会与橡胶分子链之间发生物理化学作用,可以提高复合材料的性能。

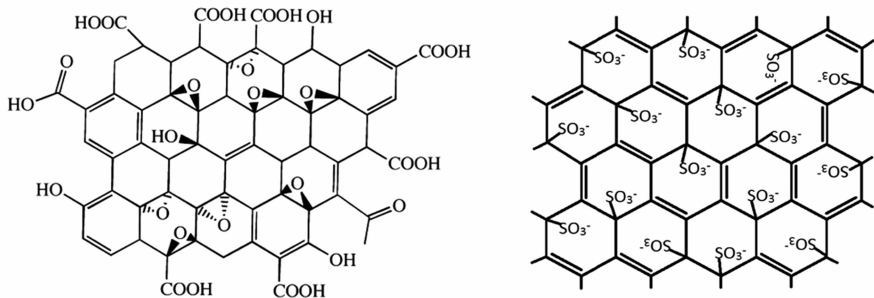


图 2 石墨烯和磺化石墨烯结构图

Figure 2 The structure of graphene and sulfonate graphene

2.2 磺化石墨烯分散性能

采用 TEM 观察磺化石墨烯的形貌,实验结果如图 3 所示。

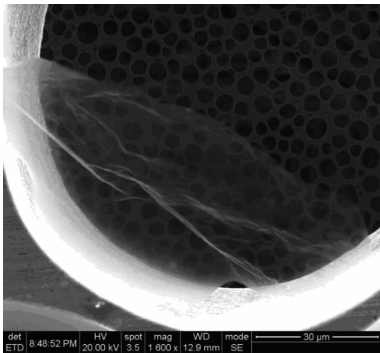


图 3 磺化石墨烯透射电镜

Figure 3 TEM of sulfonated graphene

由图 3 可以看出,磺化石墨烯层数为少层的片状结构,将其填充到橡胶中,有利于提高天然橡胶的气体阻隔性和耐热性。

2.3 力学性能

使用智能拉力试验机测试天然橡胶复合材料的拉伸性能,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着磺化石墨烯含量的增加,复合材料的拉伸强度先上升后下降。纯天然橡胶的拉伸强度为 19.13MPa ,而添加石墨烯的天然橡胶拉伸强度得到了很大的提高。当石墨烯添加量为 2.0% (wt)时,复合材料的拉伸强度最大,其拉伸强度达到 27.06MPa ,原因是当含量较低时,填料在天然橡胶中具有很好的分散性能,与橡胶之间的作用力强,具有很好的补强效果。含量过高时,填料易发生团聚,填料与天然橡胶分子链之间的界面作用力降低。分析断裂伸长率发现,其变化规律与拉伸强度相反,主要原因由于橡胶交联程度对拉伸强度和断裂伸长率影响。当交联程度低时,橡胶保持较好的弹性,断裂伸长率高,拉伸强度低;当交联程度高时,拉伸强度增加,橡胶弹性下降,断裂伸长率降低。

2.4 耐磨性

含有磺化石墨烯的天然橡胶及纯天然橡胶的磨损体积如图 5 所示。

从图 5 可看出,在天然橡胶中加入石墨烯后,硫化胶的耐磨性能相比空白样得到显著提升,随着石墨

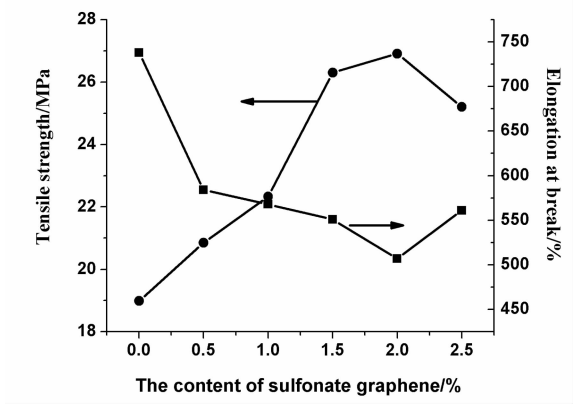


图 4 天然橡胶复合材料的拉伸性能

Figure 4 The strength of natural rubber composites

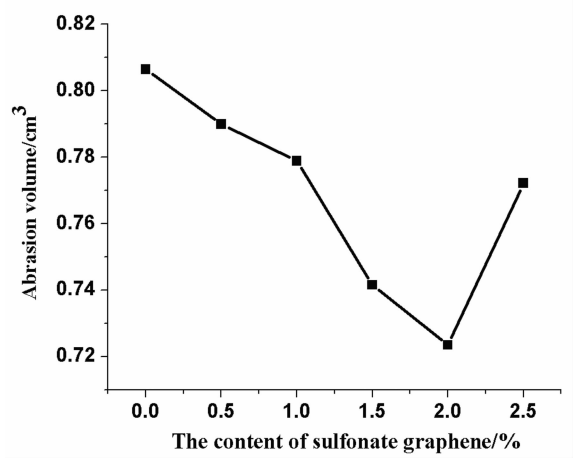


图 5 天然橡胶复合材料的磨耗性能

Figure 5 the abrasion of natural rubber composites

烯填充量的增加,硫化胶的磨耗体积迅速下降,而后略有上升,其中 2.0%(wt)石墨烯含量的复合材料耐磨性能最佳,磨耗体积为 0.08cm³。磺化石墨烯具有很好的润滑作用,降低了砂轮对橡胶的作用,从而提高了复合材料的耐磨性能。磺化石墨烯含量较低的时候,可以较好地分散在橡胶中,填料与橡胶分子链之间的作用力较强,复合材料在阿克隆磨耗机砂轮的作用下,填料和橡胶不易被磨出。填充量较高时,填料在橡胶中团聚,与分子链之间作用力减弱。

图 6 可以看到经过了磨耗测试的空白样橡胶表面非常粗糙,而且磨痕较深,说明耐磨性不佳。添加 0.5%(wt)磺化石墨烯的硫化胶磨损情况较为严重,1.0%(wt)和 2.5%(wt)磺化石墨烯的硫化胶表面比较平滑,纹路分布较均匀清晰,纹路间距较小,磨耗性能明显提升。而 2.0%(wt)磺化石墨烯的硫化胶表面没有明显的纹路,表面平整,耐磨性能最高。

2.5 透气性

含磺化石墨烯的橡胶复合材料的透气性如图 7 所示。

由图 7 可看出,含磺化石墨烯的复合材料透气性均低于纯天然橡胶。随着磺化石墨烯的增加,复合材料的透气性能快速下降,而后出现缓慢降低。当磺化石墨烯添加量为 2.0%(wt)时,透气量最低,为 $1.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。这是因为纯天然橡胶分子链之间存在着大量空隙,气体分子比较容易进入,复合材料中,这些空隙被大量片层结构的石墨烯占据,没有足够空间让气体分子进入。同时,气体分

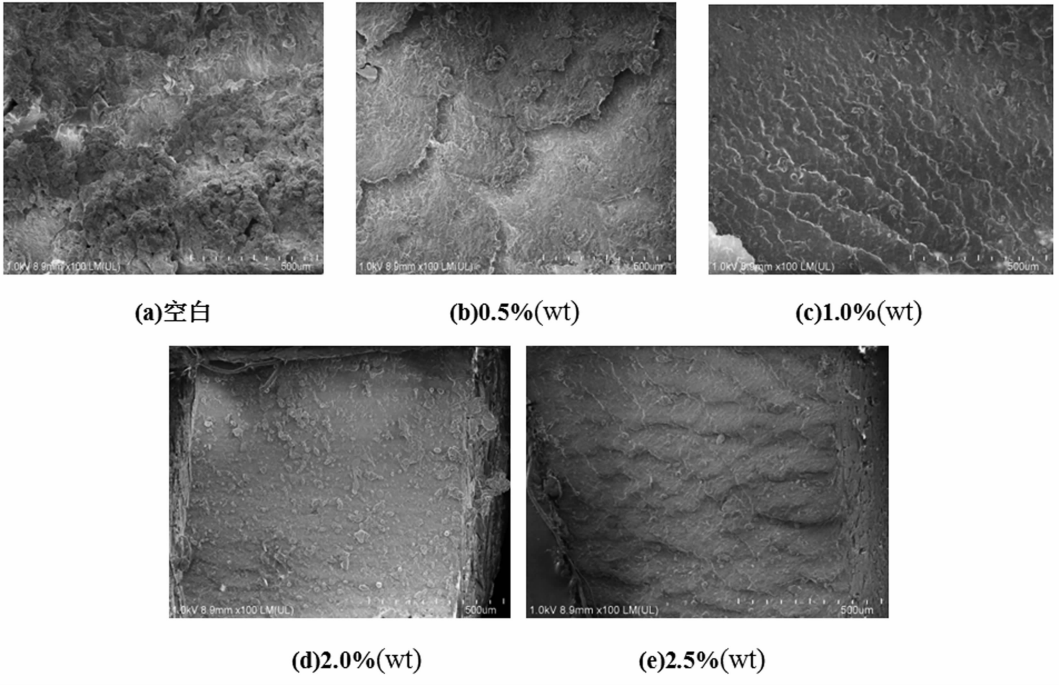


图 6 天然橡胶复合材料的磨耗扫描电镜图

Figure 6 SEM of the abrasion of natural rubber composites

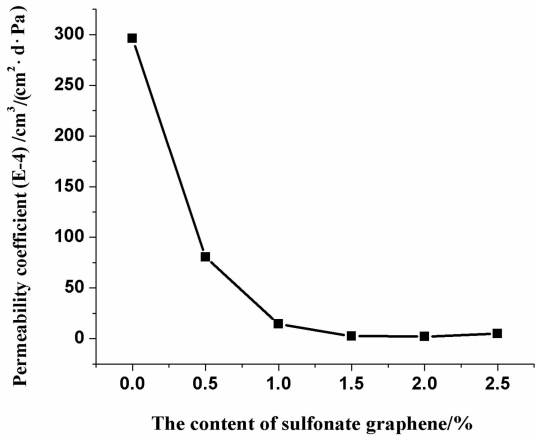


图 7 天然橡胶复合材料的透气性能

Figure 7 The gas permeability of natural rubber composites

子进入空隙时受到橡胶分子链弹性回复力的作用,导致复合材料的阻隔气体性能增加。当石墨烯含量超过 2.0%(wt)时,由于石墨烯发生团聚,导致复合材料中空隙增加,气体透过量有所增加。

2.6 导热性

含有磺化石墨烯的橡胶复合材料的导热性能如图 8 所示。

从图 8 可以看出,随着磺化石墨烯含量的增加,橡胶复合材料的导热性能先下降后上升,其中 2.0%(wt)石墨烯的橡胶复合材料的导热系数最小,为 0.42W/(m·K),其变化规律与拉伸强度的变化一致。磺化石墨烯有利于交联反应的进行,提高了橡胶的交联程度,单位体积内交联点的数量增加,而片层的石墨烯又占据了大量的分子空间,使得热量难以通过,从而提高了阻隔热性能,导热系数下降。当石墨烯添加量超过 2.0%(wt)时,由于发生团聚,石墨烯隔热性能下降,导致复合材料导热系数增加。

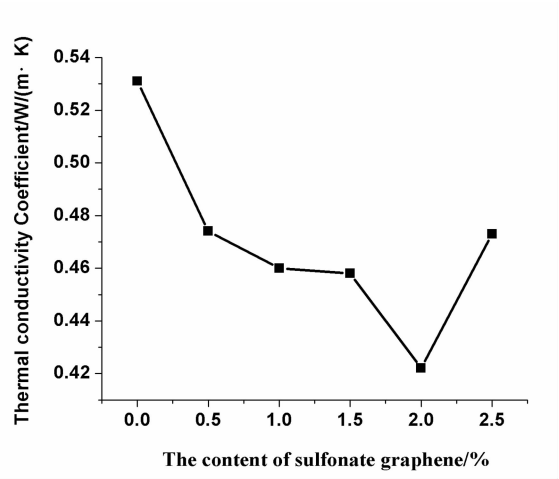


图 8 天然橡胶复合材料的导热性能

Figure 8 The heat conduction of natural rubber composites

3 结论

本文以磺化石墨烯作为填料,制备了天然橡胶复合材料。结果显示,磺化石墨烯在橡胶中均匀分散,增加了磺化石墨烯与橡胶分子链之间作用力,提高了天然橡胶复合材料的力学性能、耐磨性能、气体阻隔性能、隔热性能,其中添加量为 2.0%(wt)时,复合材料的综合性能最佳。

参考文献:

[1] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S. Progr Mater Sci, 2011, 56(8):1178~1271.

[2] Swapna V P, Stephen R, Greeshma T, Sharan D C, Sreekala M S. Polym Comps, 2016, 37(2):602~611.

[3] Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, Valiyaveettil S. Carbon, 2011, 49(1):198~205.

[4] Wu J R, Huang G S, Li H, Wu S D, Liu Y F, Zheng J. 2013, 54(7):1930~1937.

[5] 赵鹏飞,罗勇悦,何东宁,彭政,杨其. 功能材料, 2013, 19:2888~2891.

[6] Yang J, Sun H Y, Liang H Y, Ji H X, Song L, Gao C, Xu H X. Adv Mater, 2016, 28(23):4606~4613.

[7] 殷小波,曹德明. 合成橡胶工业, 2010, 4:312~314.

[8] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Nano Lett, 2008, 8 (3):902~907.

[9] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S. Nat Nanotechnol, 2008,3:206~209.

[10] Stanier D C, Patil A J, Sriwong C, Rahatekar S S, Ciambella J. Compos Sci Techno, 2014,95:59~66.

[11] PottsJ R, Shankar O, Du L, Ruoff R S. Macromolecules, 2012, 15:2845~2854.

[12] Wu J R, Huang G S, Li H, Wu S D, Liu Y F, Zheng J. Polymer, 2013, 54:1930~1937.

[13] Yan N, Xia H S, Zhan Y H, Fei G X. Macromo Mater Eng, 2013, 298(1):38~44.

[14] Li F Y, Yan N, Zhan Y H, Fei G X, Xia H S. J App Polym Sci, 2013, 129(4):2342~2351.

The Performance of Natural Rubber Composites Filled with Sulfonated Graphene

CHEN Hang, WANG Ji-hu^{*}, WEN Shao-guo, LI He-qing, LUO Jian, YU Da-yang

(College of Chemistry and Chemical engineering, Shanghai University of

Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: In this paper, sulfonated graphene (SG) as fillers mixed and coprecipitated with natural latex, the natural rubber (NR) composites filled with SG were prepared using traditional rubber manufacture. The structure and morphology of SG were tested. The mechanical property, abrasion resistance, gas resistance, and thermal property of vulcanized rubber were investigated. The results showed that there were abundance activity functional groups in the surfaces and less slice layer structure of sulfonated graphene. The mechanical and wear resistance properties of composite were improved, but the permeability and heat conductivity were fell. When the graphene addition amount was 2.0% (wt), the tensile strength of the composite was the largest, 27.06 MPa; wear volume was 0.08 cm³; thermal conductivity is 0.42 W/Mk; permeability coefficient was $1.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

Key words: Sulfonated graphene; Natural rubber; Mechanical property; Gas permeability; Thermal property