

石墨烯丁腈橡胶复合材料性能研究

赵洪国^{1,2} 徐典宏^{1,2} 杨玉琼^{1,2} 李旭辉^{1,2} 王三龙³ 杜国旺³

(1.中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院,合成橡胶工程研究中心,兰州 730060;

2.甘肃省合成橡胶工程技术研究中心,兰州 730060;

3.中国石油天然气股份有限公司兰州石化公司橡胶厂,兰州 730060)

摘 要 采用 Fe_3O_4 负载对石墨烯进行改性,并制备了石墨烯/丁腈橡胶复合材料。结果表明:石墨烯成功负载在 Fe_3O_4 表面,其堆叠结构得到一定程度修饰;改性石墨烯与丁腈橡胶基体相容性好,并具有高效的增强效应;复合胶料的储能模量增加,玻璃化转变温度(T_g)向高温移动,其磁效应与超顺磁材料相似。

关键词 石墨烯,改性,橡胶,复合材料

Study on property of graphene-NBR composite

Zhao Hongguo^{1,2} Xu Dianhong^{1,2} Yang Yuqiong^{1,2} Li Xuhui^{1,2}

Wang Sanlong³ Du Guowang³

(1.Petrochemical Research Institute of PetroChina,Synthetic Rubber Engineering Research

Center of PetroChina,Lanzhou 730060;2.Synthetic Rubber Engineering Technology

Research Center of Gansu Province,Lanzhou 730060;3.PetroChina Lanzhou Petrochemical

Company Synthetic Rubber Factory,Lanzhou 730060)

Abstract Graphene-NBR composites were prepared by modifying the graphene with Fe_3O_4 . The results showed that graphene was successfully loaded onto Fe_3O_4 surface, and its stack structure was modified. The modified graphene had good compatibility with the NBR matrix and had enhanced effect. The energy storage modulus of compound adhesive increased, T_g moved to high temperature, and its magnetic effect was similar to that of superparamagnetic materials. Its magnetic effect was similar to that of superparamagnetic material.

Key words graphene, modification, rubber, composite material

石墨烯是一种新型的二维片层结构纳米材料,已广泛应用于橡胶工业制备功能化、多元化橡胶材料^[1]。许多研究表明,石墨烯能显著地提升橡胶的综合性能,但其团聚问题也极为突出,这极大限制了石墨烯在橡胶材料中的应用。因此,石墨烯改性及复合材料制备已成为热点研究方向。石墨烯改性分为化学法和物理法,前者改性效果较好,但易破坏石墨烯结构。后者可以较大程度地保护石墨烯原生结构,而且改性过程更为简便、环保和经济^[1-3]。

为此,为了克服其易团聚的缺点及提高在橡胶基体中的分散性,本研究采用 Fe_3O_4 负载掺杂对石墨烯进行改性^[4],采用改性的石墨烯制备石墨烯/丁腈橡胶复合胶料,对改性石墨烯进行表征,讨论改性石墨烯对复合胶料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

FeCl_3 、 Fe_3O_4 ,成都科龙化工试剂厂;NaOH,山东宝宏环保科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),济南化工有限公司;聚乙烯醇(PVA),西安湘邦化工有限公司;石墨烯浆料,德阳烯碳科技有限公司;其他原料均为橡胶工业常用助剂。

冷冻干燥机(Lab-1B-50 型),北京博医康实验仪器有限公司;电子拉力机(AI-7000 S 型),中国台湾高铁检测仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型),荷兰帕纳科公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型),美国赛默飞科技公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F3 型),日本电子株

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0307100);中国石油科技管理部资助项目(2016B-2707)

作者简介:赵洪国(1981-),男,硕士,高级工程师,主要从事橡胶加工技术开发工作。

会社;动态热机械分析(DMA,SDTA861e型),瑞士梅特勒-托利多公司产品;其他实验设备均为橡胶加工常用设备。

1.2 石墨烯改性工艺

首先,将石墨烯浆料加入 NaOH 水溶液中,搅拌,并升温至 $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$;然后,滴加含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的 PVA 溶液,共沉淀;最后,采用无水乙醇洗涤产物数次,再冷冻干燥,即得石墨烯/ Fe_3O_4 ,备用。

1.3 石墨烯/丁腈橡胶复合胶料制备

1.3.1 母胶制备

首先将石墨烯/ Fe_3O_4 分散于 DMF 中,超声得到分散均匀的改性石墨烯分散液。然后,在上述分散液中加入丁腈橡胶(NBR),常温搅拌,脱挥,干燥。

1.3.2 复合胶料制备

配方(质量份):100份 N41,母胶为变量,1份硬脂酸,5份氧化锌,0.5份 *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次黄酰胺(TBBS),1.5份硫黄。

工艺:NBR 塑炼,加入制备的母胶塑炼,再依次加入硬脂酸、氧化锌、TBBS 和硫黄等,混炼,薄通,下片。混炼后静置 2~24h,裁片硫化。

1.4 测试与表征

按照 GB/T 16584—1996 进行样品硫化特性测试;按照 GB/T 528—2009 进行样品拉伸强度测试;按照 GB/T 9870.2—2008 进行样品动态性能测试;采用 FT-IR 对样品进行测试,KBr 压片(KBr 与样品的质量比为 100:1),扫描速度 $4\text{cm}^{-1}/\text{min}$,扫描范围 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$;采用 XRD 分析样品,Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54\text{\AA}$),管压 60kV,管流 60mA,角度范围 $2\theta = 5 \sim 70^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$;采用 SEM 分析微观形貌;采用 DMA 表征样品的动态性能,双悬臂梁模式,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,振幅 $15\mu\text{m}$,频率范围 1Hz。

2 结果与讨论

2.1 改性石墨烯表征

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为改性石墨烯的 FT-IR 谱图。

由图可见,改性样品和未改性样品均在 3420cm^{-1} 和 1400cm^{-1} 出现—OH 的伸缩振动与面内弯曲振动特征峰,在 1630cm^{-1} 出现碳六元环结构的 C=C 骨架振动特征峰,在 1095cm^{-1} 出现 C—O 的伸缩振动特征峰。仅改性样品在 596cm^{-1} 处出现了一个 Fe—O 的特征峰,这说明改性样品为石墨烯

和 Fe_3O_4 的复合物。

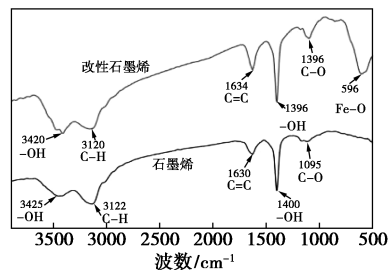


图 1 改性石墨烯的 FT-IR 谱图

2.1.2 XRD 分析

石墨烯、 Fe_3O_4 和石墨烯/ Fe_3O_4 的 XRD 谱图见图 2。

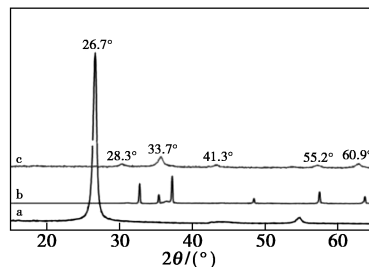


图 2 石墨烯(a)、 Fe_3O_4 (b)和石墨烯/ Fe_3O_4 (c)的 XRD 谱图

由图可知,石墨烯在 $2\theta = 26.7^\circ$ 处出现了石墨烯特征峰, Fe_3O_4 在 $2\theta = 30.7^\circ$ 、 33.4° 、 35.2° 、 46.4° 、 55.5° 及 61.7° 处出现了 Fe_3O_4 特征。而石墨烯/ Fe_3O_4 在 $2\theta = 26.7^\circ$ 处并未出现石墨烯的特征峰,Jiang 等^[5]也观察到此类现象,同时 Fe_3O_4 的特征峰发生了一定偏移,这是因为石墨烯的堆叠结构得到剥离所致,同时由于石墨烯部分片层插入 Fe_3O_4 使得其周期性结构发生改变。

2.2 复合胶料评价

2.2.1 SEM 分析

Fe_3O_4 /NBR 复合胶料和改性石墨烯/NBR 复合橡胶的 SEM 图见图 3。

由图可知, Fe_3O_4 /NBR 复合胶料截面中 Fe_3O_4 粒子边缘清晰,表明其与 NBR 基体的相容性较差;同时 Fe_3O_4 颗粒的尺寸分布也较大,表明其也存在一定聚集,这是由于 Fe_3O_4 属于磁性粒子,粒子更趋于团聚形成大颗粒所致^[6]。

由图还可见,采用纳米 Fe_3O_4 负载改性制备的改性石墨烯在 NBR 基体中边缘模糊,表明其与丁腈橡胶基体有较好的相容性;改性石墨烯的尺寸远小于 Fe_3O_4 /NBR 复合胶料中的 Fe_3O_4 颗粒,表明纳米 Fe_3O_4 在作为载体改性石墨烯的同时,其表面

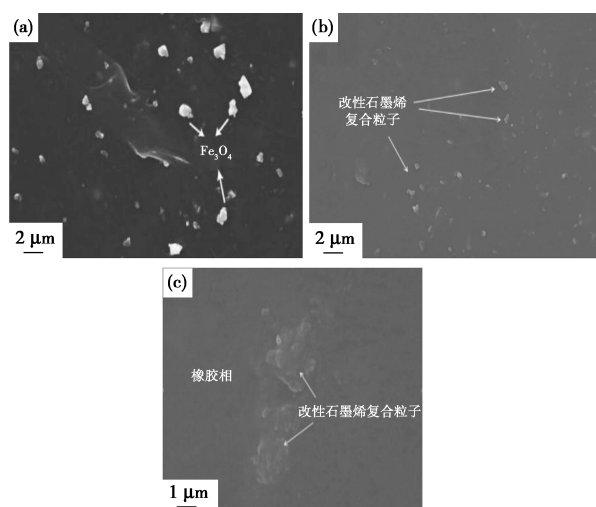


图 3 Fe_3O_4 /NBR 复合胶料(a)和改性石墨烯/NBR 复合橡胶(b—c,其中图 c 为高分辨)的 SEM 图

也被石墨烯修饰,进而降低了团聚。另外,改性石墨烯被橡胶包裹,很好地嵌入其中,这表明其与 NBR 基体之间存在较强的界面作用,进而在橡胶和改性体之间形成了应力传递通道。

2.2.2 硫化特性分析

分别制备 Fe_3O_4 /NBR 复合胶料、石墨烯/NBR 复合橡胶及改性石墨烯(石墨烯含量为 0.5 份)/NBR 复合橡胶,其硫化特性数据见表 1。

表 1 复合胶料的硫化特性

	含量/ 份	ML/ (dN·m)	MH/ (dN·m)	T_{10} / min	T_{90} / min
空白	0	1.06	8.33	6.32	14.29
Fe_3O_4	4	1.02	8.36	6.35	14.31
石墨烯	4	1.22	9.25	5.82	13.51
改性石墨烯	1	1.23	9.13	6.20	14.08
	2	1.25	9.24	6.08	13.88
	3	1.31	9.35	6.00	13.54
	4	1.35	9.48	5.76	13.21
	7	1.47	10.21	5.23	12.32

注:ML 为最低扭矩;MH 为最高扭矩; T_{10} 为焦烧时间; T_{90} 为正硫化时间。

由表 1 可见, Fe_3O_4 /NBR 复合胶料的 ML、MH、 T_{10} 和 T_{90} 与空白胶样大致相当,说明 Fe_3O_4 对胶料的硫化特性无影响。而加入石墨烯和改性石墨烯后胶料的 MH 有所升高,且随着改性石墨烯用量增加 MH 越大,MH 与 ML 差值的大小与交联密度呈正相关,数值越大,复合胶料的交联密度越高,胶料往往具有较好的物理机械性能。同时,焦烧时间和正硫化时间缩短,复合胶料的硫化效率有所提

高。这是由于经改性后,石墨烯的团聚降低,其表面的活性基团与橡胶基体相互作用增强所致。

2.2.3 应力-应变性能分析

采用 Fe_3O_4 、石墨烯、改性石墨烯各 4 份,分别制备 Fe_3O_4 /NBR 复合胶料、石墨烯/NBR 复合橡胶及改性石墨烯(其中石墨烯含量为 0.5 份)/NBR 复合橡胶,其应力-应变性能变化趋势如图 4—图 6 所示。

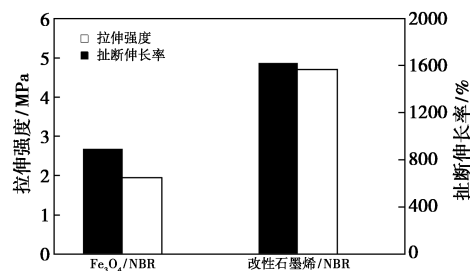


图 4 Fe_3O_4 /NBR 与改性石墨烯/NBR 复合胶料应力-应变对比图

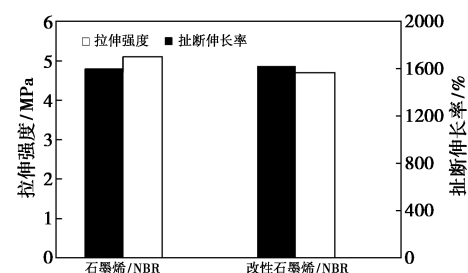


图 5 石墨烯/NBR 与改性石墨烯/NBR 复合胶料应力-应变对比图

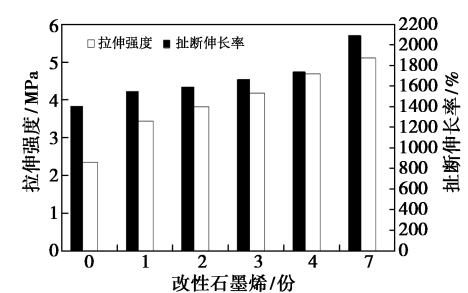


图 6 改性石墨烯用量对复合胶料应力-应变性能的影响

由图 4 可见, Fe_3O_4 /NBR 复合胶料的拉伸强度和扯断伸长率都明显低于改性石墨烯/NBR 复合胶料,这是由于 Fe_3O_4 与橡胶基体之间相互作用较小,与高效的碳基填料石墨烯相比 Fe_3O_4 对 NBR 的增强作用可以忽略。

由图 5 可见,石墨烯/NBR 的拉伸强度和扯断伸长率略优于改性石墨烯/NBR 复合胶料,由于改性石墨烯中石墨烯的含量仅为 0.5 份,因此从成本和增强效率角度来说,改性石墨烯具有较好的前景,同时与石墨烯相比改性石墨烯在 NBR 中的分散工艺更具有优势。

由图6可见,改性石墨烯对NBR的拉伸强度有显著提升,随着改性石墨烯用量增加,复合胶料的拉伸强度不断增加。当改性石墨烯用量为4份时,胶料的拉伸强度提升了约90%,这是由于改性石墨烯在NBR基体中的分散性得到改善,使得橡胶基体与石墨烯间相互作用提升所致。

2.2.4 动态性能分析

改性石墨烯/NBR复合胶料的温度~储能模量($T \sim E'$)曲线和温度~损耗因子($T \sim \tan\delta$)曲线见图7。

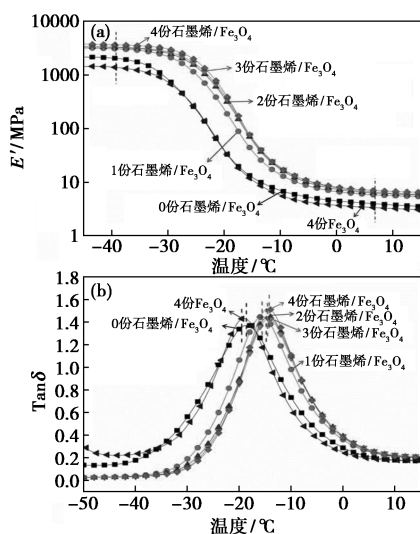


图7 改性石墨烯/NBR复合胶料的 $T \sim E'$ 曲线图(a)和 $T \sim \tan\delta$ 曲线图(b)

由图可见,加入改性石墨烯后,NBR的 E' 增大,随着其用量增加, E' 越高。而添加 Fe_3O_4 的复合胶料 E' 略低于纯胶料,这也验证了 Fe_3O_4 对胶料没有增强作用。

由图还可见,加入改性石墨烯后,复合胶料的玻璃化转变温度(T_g)均向高温移动,如:改性石墨烯用量为4份时复合胶料的 T_g 为 -14.5°C ,用量为0时的胶料 T_g 为 -19°C 。同时 $\tan\delta$ 的峰值也随改性石墨烯的加入而增大,随其用量的增加, T_g 高温移动和 $\tan\delta$ 峰值增加的趋势略有加强,这可能是物理和化学两个方面共同作用所致,一方面改性石墨烯的吸附缠结作用使NBR分子链的物理交联点增加,分子链段运动受阻^[7];另一方面,改性石墨烯高活性界面与NBR分子链产生相互作用,分子链的运动所需能量增大。

2.2.5 磁效应分析

由于改性石墨烯是以 Fe_3O_4 为载体的,因此赋予复合胶料一定的磁效应特性,改性石墨烯/NBR

复合胶料的磁滞回线见图8。

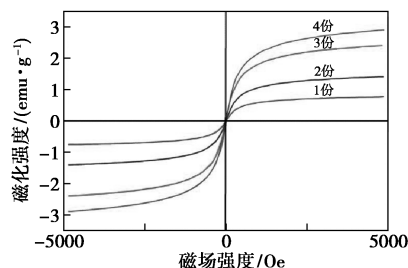


图8 改性石墨烯/NBR复合胶料的磁滞回线图

由图可见,随着改性石墨烯用量增大,改性石墨烯/NBR复合胶料的磁饱和强度增大,且未出现磁滞现象,这与超顺磁材料极为相似。这是改性石墨烯的额外属性,这也将进一步拓宽改性石墨烯/NBR复合胶料的应用范围。

3 结论

(1) 石墨烯成功负载在 Fe_3O_4 表面,石墨烯的堆叠结构得到一定程度剥离,而作为载体的 Fe_3O_4 本身表面也被修饰。

(2) 改性石墨烯与NBR基体相容性好,并具有高效的增强效应,如4份改性石墨烯(仅含石墨烯0.5份),复合胶拉伸强度增大约90%。

(3) 随着改性石墨烯用量增加,储能模量增加,同时复合胶料的 T_g 向高温移动,损耗因子峰值增大。

(4) 随着改性石墨烯用量增大,复合胶料的磁饱和强度增大,且未出现磁滞现象。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 辛华,赵星,任庆海,等.改性石墨烯/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].精细化工,2017,34(5):513-518.
- [3] 宋小娟.石墨烯填充丁腈橡胶纳米复合材料[J].橡胶参考资料,2016,46(6):7-16.
- [4] 杨俊松,张晖,王腾,等.水热体系中四氧化三铁与氧化石墨烯复合纳米颗粒的合成[J].硅酸盐通报,2013,32(1):100-102.
- [5] Jiang G D, Chang Q, Yang F F, et al. Sono-assisted preparation of magnetic ferroferric oxide/graphene oxide nanoparticles and application on dye removal[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(3): 510-515.
- [6] Wang Q L, Yang F Y, Yang Q, et al. Study on mechanical properties of nano- Fe_3O_4 reinforced nitrile butadiene rubber [J]. Materials and Design, 2010, 31(2): 1023-1028.
- [7] Srinivasarao Y, Meera A P, Nandakuma K, et al. Chemistry associated with natural rubber-graphene nanocomposites and its effect on physical and structural properties[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74: 792-802.

收稿日期:2018-05-02

修稿日期:2018-06-14