

新材料与新技术

RGO/ABS/EPDM 复合材料的制备及性能研究

罗祖云^{1,2} 李媛媛² 洪若瑜^{2*}

(1.福州大学至诚学院,福州 350002;2.福州大学石油化工学院,福州 350116)

摘要 采用改进的 Hummer 法合成氧化石墨烯(GO),将 GO 进行热还原得到还原氧化石墨烯(RGO),并通过直接熔融密炼法制备石墨烯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/三元乙丙橡胶(RGO/ABS/EPDM)复合材料。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪、四探针法等分析手段对复合材料表面形貌、微观结构、导电性能和力学性能进行了表征。结果表明:RGO 优先分散于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS)中,且热还原得到的 RGO 有效地提高了复合材料的力学性能和导电性能;RGO 添加量为 2.5%(wt,质量分数,下同)时,复合材料拉伸强度提高 74.8%,缺口冲击强度提高 4.6%;RGO 添加量为 1.5%时,复合材料缺口冲击强度最大,提高 19.8%;随着 RGO 添加量的增加,复合材料电阻率逐渐下降,当 RGO 添加量达到 2.5%时,复合材料电阻率下降趋势变缓。

关键词 氧化石墨烯,热还原,复合材料

Preparation and property of RGO/ABS/EPDM composite

Luo Zuyun^{1,2} Li Yuanyuan² Hong Ruoyu²(1.Zhicheng College,Fuzhou University,Fuzhou 350002;
2.College of Chemical Engineering,Fuzhou University,Fuzhou 350116)

Abstract The modified Hummer method was used to prepare the graphene oxide (GO), and the GO was thermal reduced to obtain the RGO(reduced graphene oxide), and then the RGO/ABS/EPDM composite materials were prepared by direct melting and smelting method by combining RGO with ABS and EPDM. The surface morphology, microstructure, conductivity and mechanical properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared (FT-IR) and four-probe method. The results showed that the RGO was preferentially dispersed in ABS, and the mechanical properties of composite materials (RGO added was 2.5wt%, the tensile strength increased by 74.8wt%, the impact strength increased by 4.6wt%) and electrical conductivity (with the increasing of the quality of RGO, the resistivity was decreased, when added amount of 2.5%, the resistivity was declined slower than before) were improved effectively by additon the RGO.

Key words graphene oxide, thermal reduction, composite material

自 2004 年 Novoselov 等^[1]利用微机械剥离法使用胶带剥离石墨片,首次制得目前最薄的二维碳材料——石墨烯以来,石墨烯成为物理学和材料学的热门研究对象。单原子厚度的二维网状平面结构使石墨烯表现出丰富而独特的物理化学性质,如高热导性、室温量子霍尔效应以及良好的光学、机械和电子传输性质等,石墨烯基材料在能源存储^[2-3]、透明电极^[4]、锂离子电池^[5-8]、太阳能电池^[9]、燃料电池^[10-11]、建筑材料^[12]等诸多领域均表现出巨大的应

用潜能。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是常用的高分子复合材料,其价廉易得,具有良好的加工性能、拉伸性能和耐化学性能,广泛应用于汽车、电子电器、轻工、建筑等行业。通常情况下高分子复合材料不导电且导热性差,因此研究者将纳米材料填充到复合材料中以提高其机械性能或导电性能。近年来,以炭黑、石墨、碳纳米管等作为导电填料的高分子导电复合材料^[13-14],因具有良好的机械性能和电学性能引起关注。石墨烯是一种新型碳材料,作

基金项目:科技部创新基金(11C26223204581);福建省闽江学者奖励计划(闽人社批复[2016]149号);中央引导地方科技发展专项基金(83017078);福建省自然科学基金(2018J01431);福州大学贵重仪器设备开放测试基金资助项目(2018T023);福建省中青年骨干教师教育科研项目(JT180808);福州大学至诚学院院级课程改革项目(ZJ1835)

作者简介:罗祖云(1984-),男,博士,讲师,主要研究方向为纳米材料的制备与应用。

联系人:洪若瑜(1966-),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为纳米材料的开发与应用。

为填料可以有效提高高分子复合材料的性能。王平等^[15]在 ABS 中加入改性石墨烯。结果表明,添加石墨烯后 ABS 的体积电阻率和表面电阻率均明显降低,使 ABS 表现出优异的抗静电作用。张丽等^[16]将石墨烯用于阻燃改性 ABS。研究发现,石墨烯的加入提高了阻燃体系的残炭率,同时使 ABS 的极限氧指数提高了 3.8%。宋波^[17]利用双螺杆挤出机制备了 ABS/多层石墨烯纳米复合材料。结果表明,石墨烯的加入一定程度上提高了 ABS 的杨氏模量和弯曲模量,但其冲击强度明显下降。

本研究采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯(GO),利用高温还原法得到还原氧化石墨烯(RGO),将 RGO 加入 ABS 中制备出石墨烯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/三元乙丙橡胶(RGO/ABS/EPDM)复合材料,研究了 RGO 添加量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉,青岛日升有限公司;盐酸,泉州东海试剂有限公司;硝酸钠,太仓沪试试剂有限公司;氯化钡,江苏强盛功能化学股份有限公司;双氧水,上海沃凯生物技术有限公司;高锰酸钾、浓度 98% 的浓硫酸,上海试剂总厂;ABS、三元乙丙橡胶(EPDM)、马来酸酐(MAH)、过氧化二异丙苯(DCP),镇江奇美化工有限公司;以上均为化学纯。去离子水,实验室自制。

低温恒温反应浴(DFY5/30 型),上海越众仪器设备有限公司;高速冷冻离心机(GL-22MS 型),郑州长城科工贸有限公司;超声波清洗器(KH500B 型),北京则祥佳燕科技有限公司;真空干燥箱(DZF6021 型),南京索特干燥设备厂;加热炉(LTWK-4 型),鹤壁市蓝天电子科技有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4700 型),日本日立公司;透射电子显微镜(TEM,H-600-II 型),日本日立公司;X 射线粉末衍射仪(XRD,X'Pert-Pro MPD 型),荷兰帕纳特公司;激光拉曼光谱仪(MODEL1403 型),美国 Spex Industries Inc 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Avatar360 型),美国 Nicolet 公司;密炼机(SU-70B 型),苏研科技有限公司。

1.2 RGO/ABS/EPDM 复合材料的制备过程

1.2.1 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO。在 50L 三口烧瓶中加入 5.75L 浓硫酸,置于低温恒温反应浴中于低温条件下($-10 \sim -5^{\circ}\text{C}$)搅拌,接着加入

250g 石墨粉和 125g 硝酸钠搅拌 15min,在 1h 内分 6 次加入 750g 高锰酸钾继续搅拌 2h;将反应温度升高至 $37 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 搅拌 4h;继续升高反应温度至 98°C ,加入 12.5L 去离子水,搅拌 30min 后,缓慢加入双氧水至无气泡产生,最后加入 5L 质量分数为 5% 的稀盐酸。反应结束后先在低速条件下离心洗涤 2 次,然后在中空纤维膜中将反应液洗涤至中性后进行喷雾干燥,得到分散均匀的 GO 粉末。

1.2.2 RGO 的制备

采用高温热还原法制备 RGO,具体过程如下:称取 1g GO 粉末放入石英管中,通入氩气 3~5min 后,将装有 GO 粉末的石英管插入高温炉内反应 30s,在反应温度 400°C 、 600°C 、 800°C 、 1000°C 条件下制备的样品分别记作 RGO-400、RGO-600、RGO-800、RGO-1000。在反应温度 1000°C 、反应时间 30s、40s、50s、60s 条件下制备的样品分别记作 RGO-30、RGO-40、RGO-50、RGO-60。

1.2.3 RGO/ABS/EPDM 复合材料的制备

通过直接熔融密炼法制备 RGO/ABS/EPDM 复合材料,制备过程如下:将密炼机温度设定在 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$,先加入 EPDM,紧接着加入 DCP 和 MAH,通过接枝共聚反应合成 EPDM-DCP-MAH,密炼 5min 出料;于 $160 \sim 165^{\circ}\text{C}$ 加入 ABS,待其熔化后加入 DCP 和 MAH,通过接枝共聚反应合成 ABS-DCP-MAH,密炼 8min 出料。将 EPDM-DCP-MAH 和 ABS-DCP-MAH 按比例加入密炼机,于 175°C 密炼 8min 出料,得到 ABS-EPDM。将 RGO 和 ABS-EPDM 加入密炼机,于 220°C 密炼 15min 出料,得到 RGO/ABS/EPDM 复合材料。RGO/ABS/EPDM 复合材料的物料配比见表 1。

表 1 RGO/ABS/EPDM 复合材料的物料配比

样品 编号	$w(\text{EPDM-DCP-MAH})/\%$	$w(\text{ABS-DCP-MAH})/\%$	$w(\text{RGO})/\%$
1	70.00	30.00	0.00
2	69.30	29.70	1.00
3	68.95	29.55	1.50
4	68.60	29.40	2.00
5	68.25	29.25	2.50
6	67.90	29.10	3.00

2 结果与讨论

2.1 GO 及 RGO 结构表征分析

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 GO 及不同反应条件下制备的 RGO 样品的 SEM 图。由图 1(a)、图 1(b)可清晰地看出,

GO 边缘有褶皱,是石墨氧化后含有大量含氧基团的缘故。由图 1(c)、图 1(d)可知:反应温度为 600℃时,RGO 表面有折叠,边缘出现缺陷,片层与片层的距离变小。主要原因是高温使得 GO 的—OH、—O—、—COOH 等断裂,减小了位阻,缩小了层间距。由图 1(e)、图 1(f)可知:反应温度为 1000℃时,由于温度足够高,使得骨架碳平面结构逐渐被破坏,边缘缺陷严重。此时,RGO 表面的—OH、—O—、—COOH 等基团基本被脱除。当高温反应时间延长时,可以发现样品存在团聚现象[见图 1(g)],这说明高温热还原氧化石墨烯的反应时间不宜过长。

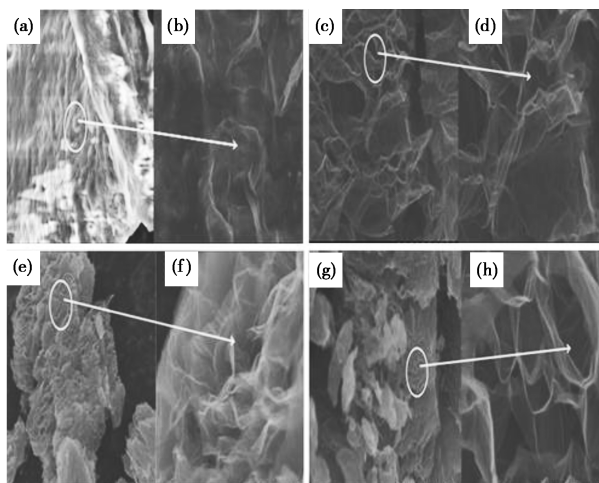


图 1 GO 及不同反应条件下制备的 RGO 样品的 SEM 图 [(a)GO;(b)放大 10 倍的 GO;(c)反应温度 600℃、反应 30s 的 RGO;(d)放大 10 倍的 RGO(反应条件同(c));(e)RGO-30;(f)放大 10 倍的 RGO-30;(g)RGO-60;(h)放大 10 倍的 RGO-60]

2.1.2 TEM 分析

图 2 为反应温度 1000℃、反应时间 30s 条件下制备的 RGO-30 样品的 TEM 图。由图 2(a)可清晰看出,RGO 表面存在许多褶皱、卷曲。而从高倍率 TEM 图[见图 2(b)]可以看出,样品层数较多。

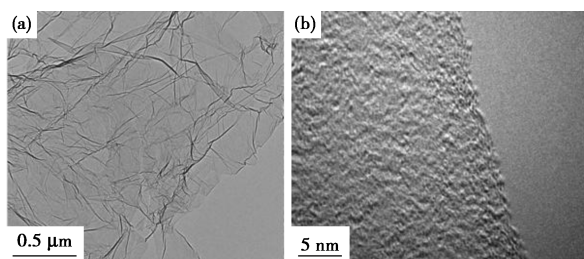


图 2 RGO-30 样品的 TEM 图(a)及高倍率 TEM 图(b)

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 GO 及不同反应条件下制备的 RGO 样品的 XRD 谱图。图中的内插图分别为不同反应条件下

RGO 的 XRD 谱图放大图。由图 3(a)可知,GO 在衍射角 $2\theta=9.83^\circ$ 处有一个很强的特征峰,根据布拉格方程计算得到晶体的层间距等于 0.4515nm。然而,从还原后得到的 RGO 的 XRD 谱图中可以发现 GO 的特征峰消失,而在 $2\theta\approx 24^\circ$ 处有新的特征峰出现[见图 3(a)内插图]。这是因为经过高温热处理后,GO 表面的官能团逐渐消失,晶体的堆垛方式被改变。从图 3(a)和图 3(b)可知,RGO 特征峰出现的位置向右偏移,利用布拉格方程计算得到的样品层间距如表 2 所示。

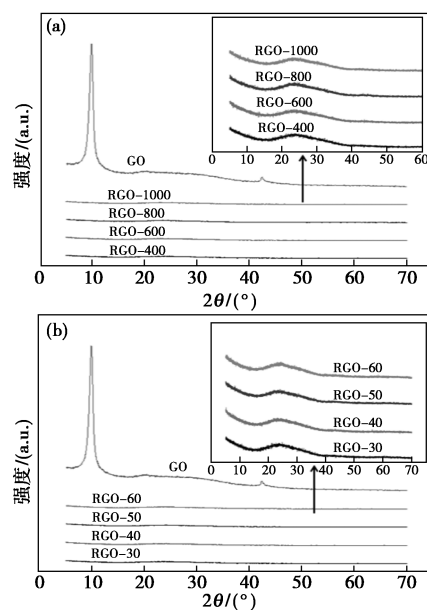


图 3 GO 及不同反应条件下制备的 RGO 样品的 XRD 谱图

[(a)反应温度不同时制备的 RGO;(b)反应温度 1000℃、反应时间不同时制备的 RGO]

表 2 利用布拉格方程计算得到的样品层间距

样品	层间距/nm	样品	层间距/nm
GO	0.4515	RGO-30	0.3778
RGO-400	0.3891	RGO-40	0.3718
RGO-600	0.3844	RGO-50	0.3738
RGO-800	0.3820	RGO-60	0.3720
RGO-1000	0.3778		

2.1.4 拉曼光谱分析

图 4 为 GO 及 RGO 样品的拉曼光谱图。由图可知:GO 的 G 峰与 D 峰相比强度占优,原因是 GO 表面含有大量的官能团,因此样品结构较为有序。随着反应温度的提高,D 峰强度逐渐与 G 峰持平,这是因为 GO 被还原为 RGO,样品无序度增加,缺陷明显。从图还可以看出,图中 2D 峰并不明显,表

明制备的 RGO 样品层数较多。

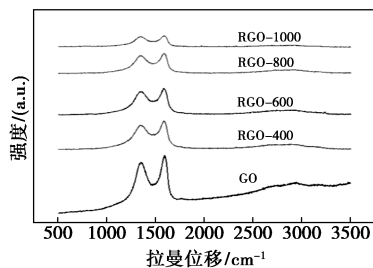


图 4 GO 及 RGO 样品的拉曼光谱图

2.1.5 FT-IR 分析

图 5 为石墨、GO 及 RGO 样品的 FT-IR 谱图。由图可知:石墨在 1620cm^{-1} 附近出现 1 个 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰; $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰。这 2 个峰表明石墨是 sp^2 杂化且含有 H_2O 。而 GO 在 $1000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 之间出现了较多吸收峰,原因主要是石墨经氧化后包含较多的含氧基团,如 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 。而经过高温还原后得到的 RGO 在 $1000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 之间的大部分吸收峰消失,仅在 1620cm^{-1} 和 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,表明经过高温处理,RGO 只剩下少量的含氧官能团。

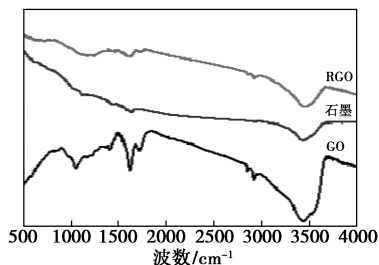


图 5 石墨、GO 及 RGO 样品的 FT-IR 谱图

2.2 RGO/ABS/EPDM 复合材料结构表征与性能研究

2.2.1 SEM 分析

图 6 为 RGO 添加量不同的 RGO/ABS/EPDM 复合材料的 SEM 图。由图 6(a)可以看出,RGO 添加量为 0%(wt,质量分数,下同)时,复合材料断面光滑,说明 EPDM 与 ABS 具有很好的相容性。由图 6(b)看出,RGO 添加量为 1%时,复合材料断面变得极其粗糙,说明 RGO 在一定程度上限制了 EPDM 与 ABS 的融合。从图 6(c)看出,RGO 在 ABS 中分散较多,而在 EPDM 中分散相对较少,由此可确定 RGO 优先分散在 ABS 中。由图 6(d)可知,RGO 在复合材料中均匀分布,但部分地方存在团聚现象,可能是 RGO 添加量太大,导致在复合材

料中发生团聚。

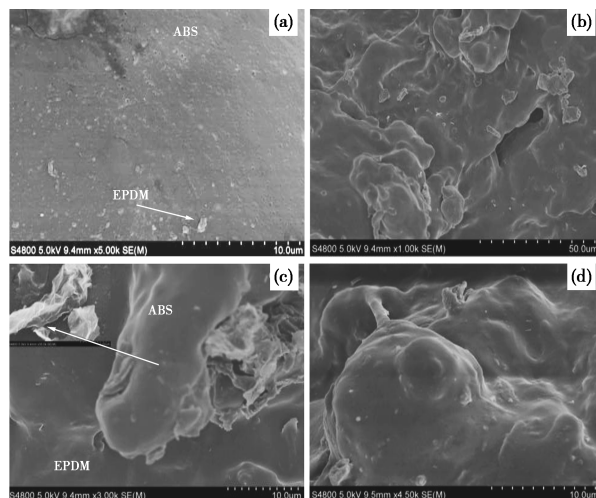


图 6 RGO 添加量不同的 RGO/ABS/EPDM 复合材料的 SEM 图

[(a)0% RGO;(b)1% RGO;(c)2% RGO;(d)3% RGO]

2.2.2 力学性能

表 3 为 RGO/ABS/EPDM 复合材料的力学性能。由表看出:复合材料的拉伸强度随着 RGO 添加量的增加而提高,当 RGO 添加量为 2.5%时,复合材料拉伸强度最大,为 58.02MPa;继续增加 RGO 添加量,复合材料拉伸强度则出现下降。复合材料缺口冲击强度表现出与拉伸强度相同的变化趋势,随着 RGO 添加量的增加,缺口冲击强度提高,RGO 添加量为 1.5%时,缺口冲击强度达到最大值,之后缺口冲击强度下降。原因是 RGO 均匀分散在基体中形成一定的网络结构,增强了复合材料的力学性能,但 RGO 添加量过高时,GRO 在 ABS 基体中较容易发生团聚,导致复合材料力学性能下降。

表 3 RGO/ABS/EPDM 复合材料的力学性能

样品 编号	$w(\text{RGO})/\%$	拉伸强度/ MPa	缺口冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
1	0	33.20	15.32
2	1.0	36.55	16.15
3	1.5	38.21	18.35
4	2.0	41.39	16.03
5	2.5	58.02	16.02
6	3.0	50.23	9.52

2.2.3 导电性能

采用四探针法测定了复合材料的电学性能,图 7 为 RGO/ABS/EPDM 复合材料电阻率变化曲线图。由图可知,随着 RGO 添加量的增加,复合材

料电阻率下降。主要原因是 RGO 本身具有较好的导电性能,其添加量越多,在复合材料中更易形成导电网络。RGO 选择性地分散在 ABS 连续相中,缩小了 RGO 在复合材料中的占用空间,变相地提高了 ABS 中 RGO 的含量,在 RGO 添加量相同条件下,更有利于导电网络的形成,复合材料的导电行为更容易从隧道效应导电变为导电网络导电,从而出现 RGO 添加量略微增加,就会导致复合材料电阻率大幅下降的问题。但当导电网络形成后,RGO 的团聚开始明显影响复合材料的导电性能。这是因为 RGO 添加量太高时,团聚的纳米片层不能充分展开,当 RGO 添加量达到 2.5% 时,复合材料电阻率下降趋势变缓。

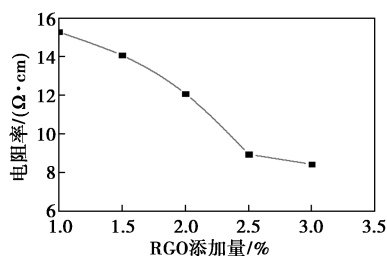


图 7 RGO/ABS/EPDM 复合材料电阻率变化曲线图

3 结论

在氩气气氛下利用高温对 GO 进行热还原得到 RGO,将 RGO 添加到 EPDM 和 ABS 中,制备出 RGO/ABS/EPDM 复合材料。结果表明,GO 经过高温还原后,大部分含氧官能团被脱除,石墨层间距变小,层数明显变少。另外,RGO 优先分散在 ABS 中,且加入 RGO 可明显改善复合材料的导电性能和力学性能。RGO/ABS/EPDM 复合材料的电阻率随 RGO 添加量的增加逐渐下降,但 RGO 添加量达到 2.5% 时,复合材料电阻率下降趋势变缓。复合材料的拉伸强度随着 RGO 添加量的增加而提高,当 RGO 添加量为 2.5% 时,拉伸强度达到 58.02MPa,之后拉伸强度开始下降。复合材料的缺口冲击强度表现出与拉伸强度同样的变化趋势,当 RGO 添加量为 1.5% 时,缺口冲击强度达到最大值,为 18.35kJ/m²。

参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.

[2] Li Lei, Gao Peng, Gai Shili, et al. Ultra small and highly dispersed Fe₃O₄ nanoparticles anchored on reduced graphene for

supercapacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190 (2): 566-573.

[3] Yogita Taluja, Boddepalli Santhi Bhushan, Shekhar Yadav. Defect and functionalized graphene for supercapacitor electrodes[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2016, 98(10): 306-315.

[4] Bae S, Kimh, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.

[5] Yang Juan, Tian Hangyu, Tang Jingjing. Self-assembled NiCo₂O₄ anchored reduced graphene oxide nanoplates as high performance anode materials for lithium ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426(12): 1055-1062.

[6] Huang Min, Feng Miao, Li Haojie. Rapid microwave-assisted synthesis of SnO₂ quantum dots/reduced graphene oxide composite with its application in lithium ion battery[J]. *Materials Letters*, 2017, 209(12): 260-263.

[7] Liu Lianjun, Huang Xingkang, Guo Xiaoru. Decorating in situ ultrasmall tin particles on crumpled N-doped graphene for lithium-ion batteries with a long life cycle[J]. *Power Sources*, 2016, 328(10): 482-491.

[8] Jiao Jiqing, Qiu Wenda, Tang Jianguo. Synthesis of well-defined Fe₃O₄ nanorods/N-doped graphene for lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2016, 9(5): 1256-1266.

[9] Zahra Arefinia, Asghar Asgari. An analytical model for optimizing the performance of graphene based silicon schottky barrier solar cells[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 35(7): 181-188.

[10] Agnieszka Iwan, Felipe Caballero-Briones, Marek Malinowski. Graphene oxide influence on selected properties of polymer fuel cells based on Nafion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(22): 15359-15369.

[11] Jee Y, Karimaghloo A, Macedo Andrade A. Graphene-based oxygen reduction electrodes for low temperature solid oxide [J]. *Fuel Cells*, 2017, 17(3): 344-352.

[12] Dimitar Dimov, Iddo Amit, Olivier Gorrie, et al. Ultrahigh performance nanoengineered graphene-concrete composites for multifunctional applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1-12.

[13] Sun Y, Guo Z X, Yu J. Effect of ABS rubber content on the localization of MWCNTs in PC/ABS blends and electrical resistivity of the composites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295(3): 263-268.

[14] Chen J, Du X C, Zhang W B, et al. Synergistic effect of carbon nanotubes and carbon black on electrical conductivity of PA6/ABS blend[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 81 (6): 1-8.

[15] 王平华, 王志刚, 刘春华. 石墨烯复合材料对 ABS 性能影响的研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(9): 40-41.

[16] 张丽, 田艳红, 张学军, 等. 石墨烯/ABS 树脂复合体系的阻燃性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(5): 63-66.

[17] 宋波. ABS/多层石墨烯纳米复合材料性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(1): 211-212.

收稿日期: 2018-05-25

修稿日期: 2019-07-17