

石墨烯/天然橡胶和多壁碳纳米管/天然橡胶 复合材料的热降解动力学研究

李丽霞 任金忠 齐双春 李文娟

(衡水学院应用化学系,衡水 053000)

摘要 采用机械共混法制备了石墨烯/天然橡胶(GE/NR)和多壁碳纳米管/天然橡胶(MWCNT/NR)复合材料,利用热重法研究了复合材料的热降解过程,采用 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 这 3 种方法对复合材料的热降解动力学参数进行了计算。结果表明:复合材料的起始失重温度(T_0)和最大热失重速率温度(T_m)随石墨烯和多壁碳纳米管的加入均有提高,含量分别为 5 份和 2.5 份时 T_0 达到最大值,较 NR 分别提高了约 15℃ 和 10℃, T_m 也有提高。3 种计算方法结果显示:复合材料的活化能(E_a)随两种材料的含量增加呈先增加后减小的趋势,在 GE 含量为 5 份、MWCNT 含量为 2.5 份时达到最大值。从 E_a 数据可看出 NR 基体中掺杂 GE 和 MWCNT 均可提高热降解所需的能量,使 NR 的耐热性提高,总体效果来看,GE 的提高效果更显著。

关键词 石墨烯,多壁碳纳米管,天然橡胶,复合材料,热降解动力学

Thermal degradation kinetics of GE/NR and MWCNT/NR composites

Li Lixia Ren Jinzhong Qi Shuangchun Li Wenjuan

(Department of Applied Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000)

Abstract The composites based on graphene/natural rubber(GE/NR) and multi-walled carbon nanotubes/natural rubber(MWCNT/NR) were prepared by mechanical-blending method. The thermal degradation processes were investigated by a thermogravimetric method, and the kinetic parameters of thermal degradation were obtained by the Kissinger's, Flynn-Wall-Ozawa's and Friedman's methods. The results showed that the initial weightlessness temperature(T_0) and the maximum thermal weightlessness rate temperature(T_m) increased with the addition of graphene and multi-walled carbon nanotubes, and when the contents were 5 and 2.5, both T_0 reached a maximum which were about 15℃ and 10℃ higher than NR, respectively, T_m also improved. The results of the three calculation methods showed that the activation energy(E_a) increased first and then decreased with the increase of the two materials. The maximum values reached when the GE content was 5 and the MWCNT content was 2.5. From the datas of E_a , it can be seen that the doping of GE and MWCNT in the NR matrix can increase the energy required for thermal degradation and increased the heat resistance of NR, the overall effect of GE was more significant.

Key words graphene, multi-walled carbon nanotube, natural rubber, composite, kinetics of thermal degradation

从发现富勒烯到碳纳米管(CNTs)、石墨烯(GE)等的出现,新型碳纳米材料在物理、化学、材料等领域引起了广泛关注^[1]。其中碳纳米管是 Iijima^[2]在 1991 年首次发现的,其具有很高的长径比,是由单层或多层石墨片卷曲而成,具备优良的力学、电学、热稳定等性能;石墨烯具有特殊的二维柔性片状结构,结合了碳纳米管的导电特性及黏土片层的结构特征^[3],自 2004 年发现^[4]至今,在短短 10 余年时间内,引发了国内外专家学者的研究热潮。

将碳纳米管 and 石墨烯作为纳米填料对聚合物材料进行改性,为聚合物的高性能化、功能化提供了新的方向^[5-6]。近年来关于碳纳米管和石墨烯改性聚合物的研究已取得不少成果,多数研究集中在改善聚合物基体的力学性能、导电性、导热性以及热稳定性等^[7-10]。

天然橡胶(NR)作为一种可再生的生物资源,具有成本低、产能高、物理化学性能优良等特性,用途非常广泛^[11];但 NR 也存在着明显的不足,力学性

能不高,容易受外界条件影响而失效,在实际使用过程中,往往要受热并与空气中的氧接触而发生不同程度的热氧化,在热氧老化过程中,热促进了橡胶的氧化,而氧促进了橡胶的热降解,限制了NR的应用和发展^[12]。本研究制备了GE/NR和多壁碳纳米管/天然橡胶(MWCNT/NR)复合材料,分析两者对NR热稳定性的影响,并深入研究了复合材料的热降解及其降解动力学,填补有关NR基新型碳材料复合材料热降解方面的研究空白,为NR的高性能化提供数据参考。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石墨烯[GE,纯度>95%(wt,质量分数,下同),厚度3.4~7.0nm,片层直径10~50 μ m,层数6~10]、多壁碳纳米管(MWCNT,内径5~10nm,外径10~30nm,长10~30 μ m,羟基含量2.48%,纯度>90%),苏州碳丰科技有限公司;天然橡胶(NR,工业品),市售;硬脂酸(AR)、氧化锌(AR)、促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ,工业品)、硫磺(AR),均为市售。

橡胶开炼机[X(S)K-160型],大连嘉尔新橡塑有限公司;无转子硫化仪(CJ-2000E型),江都市精诚测试仪器公司;平板硫化仪(XLB-D350 $\times$ 350 $\times$ 2型),青岛华天鑫工贸有限公司;热重分析仪(TG/DTG,TGA4000型),美国PerkinElmer公司。

1.2 复合材料的制备

配方:NR100份,氧化锌5份,硬脂酸2份,硫磺2.5份,CZ 0.8份,石墨烯0~15份(份数为0、2.5、5、10、15,样品编号1—5),多壁碳纳米管0~5份(份数为0、1.5、2.5、3.5、5,样品编号1、6—9)。

采用机械共混法制备,首先进行塑炼,将NR薄通3~5次,然后混炼,依次加入氧化锌,硬脂酸、促进剂CZ,每加入一种配合剂后都要捣胶两次。之后再加入石墨烯(多壁碳纳米管),对胶料进行翻炼3~4min,待胶料的颜色均匀一致后加入硫磺,再翻炼3~4min,待胶料的颜色均匀一致,表面光滑即可下片,整个过程时间在15min左右,温度控制在50~60 $^{\circ}$ C。混炼之后,将胶料停放24h,采用无转子硫化仪测得硫化特性,在平板硫化仪上进行硫化,条件是143 $^{\circ}$ C $\times$ (t_{90} +1)min。

1.3 样品测试

在氮气气氛(气体流率20mL/min)下,利用TG/DTG进行测试,每个样品质量为8mg左右,

升温速率为(10 $^{\circ}$ C/min、20 $^{\circ}$ C/min、30 $^{\circ}$ C/min、40 $^{\circ}$ C/min),从30 $^{\circ}$ C升温到700 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的热稳定性分析

GE/NR和MWCNT/NR复合材料在氮气中的TG/DTG曲线见图1,相关数据见表1。由图可见,在氮气中纯NR有一个质量损失阶段,DTG曲线上存在一个吸热峰,与TG曲线相对应,说明NR的热降解是一步进行的,加入石墨烯之后,NR的热降解仍然是一步进行,添加碳纳米管之后也呈现相同的结果,说明填料的加入并没有改变NR的降解历程,但随着GE和MWCNT含量的增加,复合材料的各降解参数呈现出规律性的变化。由表1可知,升温速率为10 $^{\circ}$ C/min时,以失重5%作为起始失重温度(T_0), T_0 随GE和MWCNT含量的增加呈先增加后减小的趋势,分别在含量为5份和2.5份时,达到最大,较纯NR提高了约15 $^{\circ}$ C和10 $^{\circ}$ C;最大热失重速率温度(T_m)分别提高了约4 $^{\circ}$ C和3 $^{\circ}$ C,而终止失重温度(T_p)变化不太显著,在2 $^{\circ}$ C范围内波动。以上数据说明在NR中添加GE和

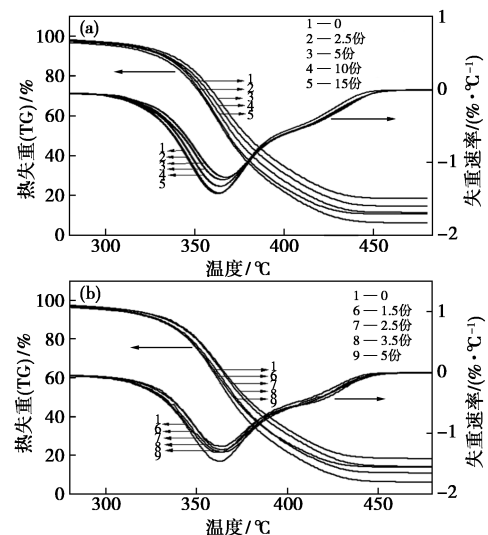


图1 GE/NR(a)和MWCNT/NR(b)复合材料的热降解TG/DTG曲线图

表1 GE/NR和MWCNT/NR复合材料的热降解参数

GE/NR 复合材料				MWCNT/NR 复合材料			
编号	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	编号	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$
1	307.04	361.12	455.33	6	313.60	363.19	456.67
2	317.55	363.33	455.81	7	317.11	364.19	456.83
3	321.97	365.09	457.01	8	307.19	363.52	455.97
4	317.79	364.71	455.67	9	306.20	363.74	456.19
5	315.98	364.09	457.22				

MWCNT,可有效抑制其初始热降解,提高基体的热稳定性,且 GE 的提高效果稍强于 MWCNT。

2.2 复合材料的热降解动力学参数

本研究采用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法等 3 种方法对复合材料的热降解动力学进行研究,其中 Kissinger 法^[13]是一种微分方法,由于此法与反应机理无关,得到了广泛的应用。Kissinger 法的基本经验方程见式(1)。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_m} \quad (1)$$

式中, T_m 为最大热失重速率温度,℃; A 为指前因子; R 为普适气体常数; β 为升温速率,℃/min; E_a 为降解活化能,kJ/mol。以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图,得一条直线,直线的斜率为 $-E_a/R$,据斜率即得到相应的 E_a 值,从截距中可得到指前因子 A ,如图 2 所示。由此法得到的结果见表 2。由表 2 可见,GE/NR 和 MWCNT/NR 复合材料的活化能随着两种纳米材料含量的增加均呈现先增大后减小的

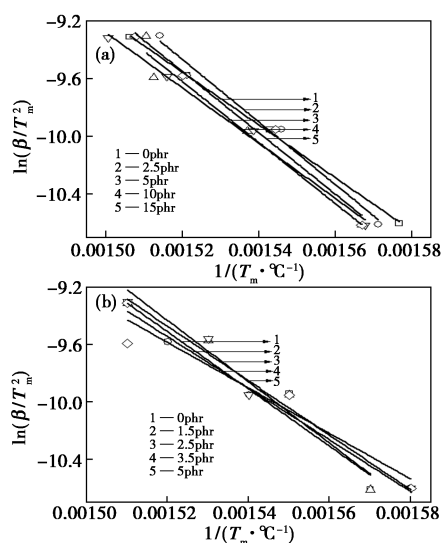


图 2 根据 Kissinger 法计算的关系曲线图
[(a)GE/NR 复合材料;(b)MWCNT/NR 复合材料]

表 2 Kissinger 法计算得到的动力学参数

复合体系	编号	相关系数 r	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	lnA
GE/NR 复合材料	1	0.9729	152.53	28.15
	2	0.9738	176.12	29.34
	3	0.9856	180.59	33.54
	4	0.9982	177.34	32.54
	5	0.9987	159.56	29.37
MWCNT/NR 复合材料	6	0.9810	161.33	32.17
	7	0.9657	176.26	33.43
	8	0.9648	165.87	29.15
	9	0.9932	151.01	28.35

趋势,较纯 NR,当 GE 含量为 5 份时, E_a 增加了 28.06kJ/mol,当 MWCNT 含量为 2.5 份时, E_a 增加了 23.53kJ/mol,指前因子 A 是反应的重要动力学参量之一,数据显示 A 的变化不大。

设转化率 α 为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8,利用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法计算各动力学参数,Flynn-Wall-Ozawa 法^[14]是一种研究聚合物热降解动力学的积分方法,其方程见式(2)。

$$\lg\beta = \lg\frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567\frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中, $F(\alpha)$ 为函数 $f(\alpha)$ 的积分式,当 α 为常数时, $f(\alpha)$ 也为常数。由式(2)可以看出,以 $\lg\sim 1/T$ 作图,得到一条斜率为 $-0.4567E_a/R$ 的直线,根据斜率就可以得到 E_a 值。Friedman 法为等转化率微分方法^[15],其基本方程见式(3)。

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln[f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

当 α 为常数时, $f(\alpha)$ 也为常数,由式(3)可以看出,以 $\ln(d\alpha/dT) \sim 1/T$ 作图,得到一条斜率为 $-E_a/R$ 的直线,根据斜率就可以得到 E 值,如图 3 所示。再由 $\ln(1-\alpha) \sim 1/T$ 作图,从斜率中便可以求得反应级数 n 。采用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法求得的降解动力学参数 E_a 与反应级数 n 如表 3 所示。由表 3 可见,与 Kissinger 方法计算的结果一致, E_a 随着两种纳米材料含量的增加均呈现先增大后减小的趋势,在 GE 含量为 5 份时, E_a 分别增加了 48.9kJ/mol 和 42.99kJ/mol,在 MWCNT

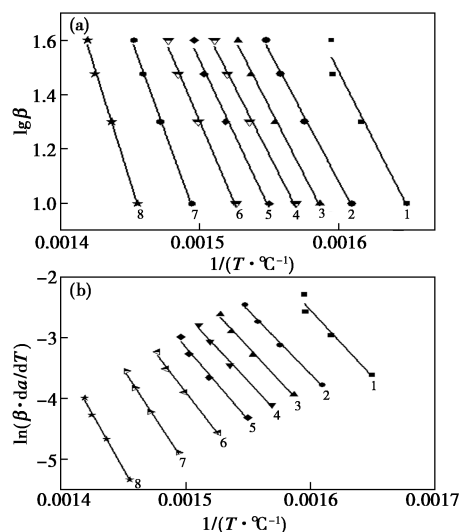


图 3 根据 Flynn-Wall-Ozawa 法(a)和 Friedman 法(b)计算的复合材料的关系曲线图
(1: $\alpha=0.1$;2: $\alpha=0.2$;3: $\alpha=0.3$;4: $\alpha=0.4$;
5: $\alpha=0.5$;6: $\alpha=0.6$;7: $\alpha=0.7$;8: $\alpha=0.8$)

表 3 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法求得的降解动力学参数

复合体系	编号	Flynn-Wall-Ozawa 法		Friedman 法		
		活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	相关 系数 r	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	相关 系数 r	反应 级数 n
GE/NR 复合材料	1	199.71	0.9965	200.65	0.9971	2.18
	2	216.26	0.9892	218.08	0.9826	2.55
	3	248.61	0.9846	243.64	0.9889	3.79
	4	211.61	0.9901	213.18	0.9927	2.62
	5	202.06	0.9922	203.12	0.9875	2.78
MWCNT/NR 复合材料	6	198.18	0.9803	199.07	0.9786	2.83
	7	240.22	0.9927	234.68	0.9905	3.69
	8	201.55	0.9774	203.45	0.9785	2.87
	9	178.55	0.9821	178.33	0.9706	2.59

含量为 2.5 份时, E_a 分别增加了 40.51kJ/mol 和 34.03kJ/mol, 另外由 Friedman 法求解出复合材料的反应级数 n 较纯 NR 有所提高。

3 种计算方法得到的结果说明两种复合材料的热降解可以用积分法和微分法进行分析, 且结果可靠。从 E_a 数据可看出 NR 基体中掺杂 GE 和 MWCNT 均可以提高热降解所需的能量, 使 NR 的耐热性提高, 总体效果来看, GE 的提高效果更显著。

由 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的 NR 及两种复合材料在含量为 5 份和 2.5 份时活化能与转化率之间的关系曲线见图 4。由图可见, E_a 随 α 增大均呈现增加的趋势, GE/NR 和 MWCNT/NR 复合材料的 E_a 值在 α 的变化范围内均高于 NR, 而 GE/NR 复合材料的值又高于 MWCNT/NR, 这说明两种碳纳米材料的掺杂可有效提高复合材料的降解活化能, 这与前述计算的结果相吻合。

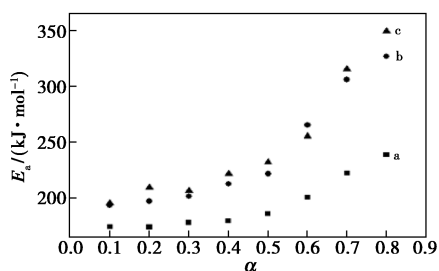


图 4 根据 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的 E_a 与 α 的关系曲线图
(a: NR; b: MWCNT/NR; c: GE/NR)

3 结论

(1) 复合材料的热失重均表现为单一失重阶段, GE 和 MWCNT 的存在并没有改变 NR 的热失重反应历程, 但可有效减缓 NR 的热降解过程, 初始降

解温度较 NR 分别提高了约 15℃ 和 10℃, 最大失重速率温度也有提高, 相比之下, GE 对 NR 热分解的起始阶段延缓作用高于 MWCNT。

(2) 两种复合材料的热降解参数可以采用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Friedman 法进行计算, 且结果可靠。

(3) 3 种计算方法结果显示: 复合材料的活化能 (E_a) 随两种材料含量的增加呈先增加后减小的趋势, 在 GE 含量为 5 份时, E_a 分别增加了 28.06 kJ/mol、48.9 kJ/mol 和 42.99 kJ/mol, 在 MWCNT 含量为 2.5 份时, E_a 分别增加了 23.53 kJ/mol、40.51 kJ/mol 和 34.03 kJ/mol, 另外由 Friedman 法求解出复合材料的反应级数 n 较纯 NR 有所提高。从 E_a 数据可看出 NR 基体中掺杂 GE 和 MWCNT 均可以提高热降解所需的能量, 使 NR 的耐热性提高, 总体效果来看, GE 的提高效果更显著。

参考文献

- [1] Carlo T, Diederich F. Structural aspects of fullerene chemistry—a journey through fullerene chirality[J]. Chemical Inform, 2007, 38(18): 5049-5135.
- [2] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(7): 56-58.
- [3] 补强, 何方方, 夏和生. 石墨烯/橡胶复合材料研究进展[J]. 高分子学报, 2014(6): 715-723.
- [4] 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.
- [5] 隋刚, 周湘文, 梁吉, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的物理性能[J]. 清华大学学报, 2005, 45(2): 151-154.
- [6] 王鹏, 苏正涛, 王珊, 等. 国内外石墨烯/橡胶复合材料研究进展[J]. 新材料产业, 2015(6): 58-66.
- [7] Sadasivuni K K, Ponnammam D, Thomas S, et al. Evolution from graphite to graphene elastomer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4): 749-780.
- [8] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6515-6530.
- [9] 隋刚, 梁吉, 朱跃峰, 等. 碳纳米管/天然橡胶复合材料的实验研究—碳纳米管用量对复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 156-159.
- [10] 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.
- [11] 张涛, 闫香洁, 王林艳, 等. 氧化石墨烯/天然橡胶纳米复合材料的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(12): 49-52.
- [12] 吕明哲, 曾宗强, 李普旺, 等. 纳米 SiO₂/天然橡胶复合材料的热降解动力学研究[J]. 热带农业科学, 2010, 30(10): 1-4.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [14] Joseph H F, Leo A W. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1966, 4(5): 323-328.
- [15] 何小芳, 孙得翔, 曹新鑫, 等. 聚丙烯/煤泥复合材料热降解动力学研究[J]. 化工新型材料, 2016, 41(2): 169-174.

收稿日期: 2018-10-13