

· 综述 ·

石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展*

补 强 何方方 夏和生**

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 石墨烯结合了碳纳米管导电和黏土片层的结构特征,为发展高性能、多功能聚合物纳米复合材料提供了新的方向.石墨烯/橡胶纳米复合材料近年来引起广泛关注.众多研究结果表明石墨烯是橡胶的理想填料之一,为高性能橡胶改性提供了新途径.本文介绍了石墨烯/橡胶纳米复合材料的3种主要制备方法,即乳液共混法、溶液共混法和机械混炼法,以及材料的物理机械性能、电学性能、气体阻隔性能和热学性能,并分析了该类材料的发展前景和存在问题.

关键词 石墨烯, 橡胶, 纳米复合材料

橡胶是一种在大变形下能迅速恢复形变的高分子材料.近年来,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.传统的单一橡胶材料已不能完全满足迅速发展的使用要求.橡胶改性是提高材料性能的有效途径.纳米填料具有较大的比表面积、较强的填料—聚合物界面作用力,纳米复合材料比传统材料具有更优异的力学、热学、电学和气/液阻隔性能,采用纳米填料改性橡胶是橡胶工业的发展趋势之一.

石墨烯作为新型碳基填料,已成功应用于橡胶纳米改性.石墨烯是一种由 sp^2 杂化碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状晶格结构的碳质新材料,厚度可为单层或几层.2004年,英国科学家Geim和Novoselov等^[1]从理论上证实石墨烯单晶的存在,并利用胶带剥离高定向石墨的方法制得能够真正独立存在的二维石墨烯片层,至此掀起石墨烯科学研究和工程应用的热潮.与碳纳米管(CNTs)相比,石墨烯具有更优异的性能,如石墨烯的室温载流子迁移率约为 $10000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ^[1],理论比表面积约为 $2630\text{ m}^2/\text{g}$ ^[2],可见光透过率约为97.7%^[3],杨氏模量约为 $1\text{ TP}\text{a}$ ^[4],热传导系

数为 $3000\sim 5000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[5].目前制备石墨烯的方法众多,有气相沉积、外延生长法,机械剥离法,氧化还原法等,其中氧化还原法是大规模制备石墨烯最有效的方法^[6].石墨烯结合了碳纳米管导电和黏土片层的结构特征,为发展高性能、多功能聚合物纳米复合材料提供了新的方向,近年来许多石墨烯/聚合物复合材料被制备和研究.本文综述了石墨烯/橡胶纳米复合材料的制备方法与性能,分析了发展前景和存在问题.

1 石墨烯/橡胶纳米复合材料的制备方法

目前制备石墨烯/橡胶复合材料的制备方法主要有3种,即胶乳共混法、溶液共混法和机械混炼法.制备石墨烯/橡胶复合材料的两个主要挑战是石墨烯的剥离分散和石墨烯网络的构建.

1.1 胶乳共混法

胶乳共混法制备石墨烯/橡胶复合材料是将石墨烯或者氧化石墨烯的分散液加入到橡胶胶乳中,搅拌均匀后进行破乳、干燥、硫化得到石墨烯/橡胶复合材料.大多数的橡胶是以胶乳形式存在,无溶剂引入,污染小,工艺相对简单.

关于石墨烯/橡胶复合材料,目前研究得较多的是石墨烯/天然橡胶(NR)纳米复合材料^[7~17].2011年,我们提出利用超声辐照胶乳和原位还原

* 石墨烯/高分子复合材料专辑;2014-01-15 收稿,2014-02-20 修稿;国家高技术研究发展计划(863计划,项目号SQ2011SF11B01879)资助.

** 通讯联系人,E-mail:xiahs@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.14017

法 (ULMR) 制备石墨烯均匀分散的石墨烯/NR 复合材料的方法, 解决了石墨烯在橡胶基体中的分散和剥离问题, 橡胶复合材料的力学性能大幅度提高^[7]. 该法制备的复合材料中, 石墨烯均匀分散, 厚度只有 1 ~ 3 nm, 如图 1(a) 所示. 而用传统双辊法制备的石墨烯/NR, 石墨烯团聚体的尺寸为 300 ~ 800 nm, 如图 1(b) 所示. 因此胶乳法的分散效果要比传统双辊法优异. 进一步, 为了提高橡胶材料的电导率, 我们^[10]通过胶乳混合-静态热压和硫化方法 (制备流程如图 2 所示) 制备了具有石墨烯导电网络的石墨烯/NR 纳米复合材料, 研究发现, 在热压硫化过程中, 石墨烯排列在

橡胶颗粒周围形成隔离网络, 而双辊混炼的石墨烯/NR 复合材料中, 石墨烯的隔离网络被破坏, 得到的是石墨烯均匀分散的天然橡胶复合材料. Potts 等^[11]通过胶乳共混法制备了石墨烯/NR 复合材料, 也得到了同样的结果. 此方法制备的材料具有优异的气体阻隔性和导电性能, 可应用于航空航天、电磁屏蔽等领域. 同时我们^[12]还发现 GO 和石墨烯对 NR 网络参数和应变诱导结晶的影响不同, 并通过管道模型阐述了 GO 和石墨烯对 NR 的增强效应的差别. 黄光速等通过胶乳法分别制备了石墨烯/NR 和石墨烯/丁苯橡胶 (SBR) 复合材料, 并研究了材料的硫化机理^[13,14].

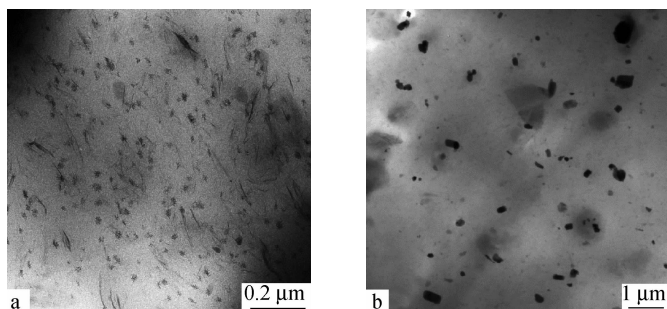


Fig. 1 TEM images of rubber/(2 wt%) graphene composites prepared by an ULMR process (a) and conventional two-roll mixing (b)^[7] (Reproduced by permission of Wiley; Copyright 2011 John Wiley & Sons, Inc.)

研究者通过胶乳法还制备了其他石墨烯/橡胶复合材料^[18~21]. Kim 等^[18]通过胶乳法制备了石墨烯/SBR 复合材料, 发现橡胶材料的热稳定性和导电性能得到了显著提升. Schopp 等^[19]通过胶乳法制备了常规和新型碳系填料 (炭黑、碳纳米管、石墨烯) 填充的 SBR 复合材料, 发现不同填料类型、填充量、填料分散方法对复合材料性能的影响, 其中, 石墨烯对 SBR 复合材料的力学性能、电性能以及气体阻隔性能的提高最为显著. Liu 等^[20]用腐植酸钠改性氧化石墨烯, 通过胶乳法制备了石墨烯/羧基丁腈橡胶 (XNBR) 复合材料, 发现在 1 wt% 石墨烯含量时, 复合材料的断裂能提高了一倍, 而模量基本没有变化.

1.2 溶液共混法

溶液共混法制备石墨烯/橡胶纳米复合材料是先将橡胶溶解在溶剂中, 再加入石墨烯分散液, 分散均匀后烘干溶剂, 最后硫化得到橡胶纳米复合材料. 该方法可解决石墨烯的均匀分散问题, 但与胶乳共混法相比, 需要引入大量的有机溶剂, 增加了溶剂的脱除、回收等工艺^[22].

Lian 等^[23]通过溶液共混法制备了石墨烯/丁

基橡胶 (IIR) 复合材料, 橡胶机械性能得到显著的提升, 当石墨烯含量为 10 wt% 时, 材料的模量比原来提高了 16 倍. Sadasivuni 等^[24]用马来酸酐接枝丁基橡胶 (MA-g-IIR), 通过溶液法制备得到了石墨烯/MA-g-IIR 纳米复合材料. Bai 等^[25]利用超声将氧化石墨烯分散到二甲基甲酰胺, 将丁腈橡胶 (NBR) 溶于四氢呋喃, 然后将氧化石墨烯分散液加到橡胶溶液中, 再经超声分散、干燥、双辊混炼和热压硫化得到了氧化石墨烯/NBR 复合材料, 研究发现氧化石墨烯表面的官能团与 NBR 表面的羧基间有较强的界面相互作用, 橡胶的玻璃化转变温度 T_g 提高了约 2 °C. Ozbaz 等^[26]通过溶液共混法制备了石墨烯/NR 纳米复合材料, 并研究了复合材料的应变诱导结晶. Hu 等^[27]通过溶液法制备了石墨烯/CNTs/硅橡胶 (SR) 纳米复合材料, 石墨烯的引入使硅橡胶的性能得到很大提升.

利用溶液涂覆法制备石墨烯/橡胶纳米复合材料也有报道. Singh 等^[28]将热还原石墨烯与 NBR 溶于二甲苯, 通过溶液涂覆, 在铝板上涂覆 2 ~ 3 mm 厚的橡胶混合物, 然后在空气中固化 24 h 得到石墨烯/橡胶复合材料. Chen 等^[29]发现干法

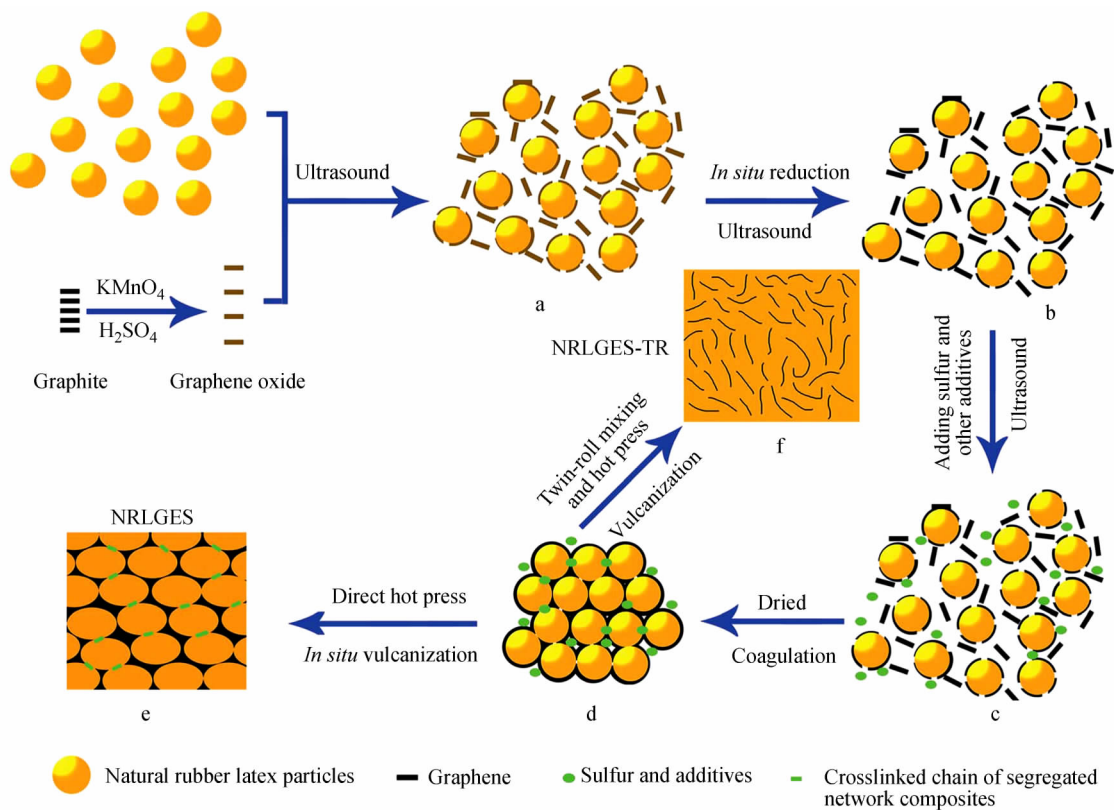


Fig. 2 The preparation of graphene/rubber composites with a conductive segregated network of graphene by self-assembly in latex and static hot press: (a) GO layers uniformly dispersed in NR latex, (b) graphene nanosheets obtained by *in situ* reduction and self-assembled onto the surface of the NR latex particle, (c) sulfur and other additives uniformly dispersed in the graphene /NR latex, (d) solid mixture of graphene and NR after latex coagulation and drying, (e) graphene /NR composites with the conductive segregated network and (f) graphene/NR composites with uniform graphene dispersion^[10] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

共混很难制得均匀分散的石墨烯/硅橡胶复合材料,他们以正己烷为溶剂,通过溶液涂覆法制备了石墨烯体积分数在 0% ~ 2.96% 间的石墨烯/SR 复合材料,石墨烯填充量升高,橡胶中的分散难度增大.

1.3 机械混炼法

机械混炼法制备石墨烯/橡胶纳米复合材料是将石墨烯和橡胶直接通过开炼机或密炼机进行机械混炼,在一定的温度与压力下进行橡胶硫化,最终得到石墨烯/橡胶纳米复合材料.该方法没有溶剂的引入,对极性和非极性橡胶都适用,且成本低,工艺流程简单,在工业生产中应用较广泛,但机械混炼法制备石墨烯/橡胶复合材料面临着一个较大的问题,即石墨烯高的比表面积和表面能以及橡胶的高黏度使得石墨烯在橡胶基体中的均匀分散较为困难.

许多研究者利用该法制备了石墨烯/橡胶复合材料^[30-37]. Mahmoud 等^[30]最早通过机械混炼

法制备了石墨烯/NBR 复合材料,并研究了石墨烯对材料的循环疲劳的影响. Al-solamy 等^[31]先利用双辊开炼机对复合橡胶进行机械混炼,然后将复合橡胶模压成面积为 1 cm²、高 1 cm 的圆柱体,最后热压、硫化得到石墨烯/NBR 复合材料,并研究了复合材料的导电性能,提出了导电橡胶纳米复合材料压阻效应的微观结构模型. Das 等^[32]通过机械共混法分别制备了石墨烯、膨胀石墨(EG)、CNTs、EG/CNTs 杂化填充 SBR 纳米复合材料,并对 4 种复合材料的电性能和力学性能做了对比. Araby 等^[33]通过机械混炼法制备了石墨烯/三元乙丙橡胶(EPDM)纳米复合材料,在石墨烯体积分数为 26.7% 时,复合材料的拉伸性能、杨氏模量以及撕裂强度分别提高了 404%、710%、270%,材料的电性能与导热性能也有较大提升.

为改善石墨烯与橡胶基体的相容性,研究者们对石墨烯进行了改性处理. Malas 等^[34]用异氰

酸酯改性的石墨纳米片和炭黑分别填充改性顺丁橡胶 (BR)、SBR 以及 SBR/BR,发现异氰酸酯改性可使石墨烯更好地分散在橡胶基体中,并更大幅度地提升复合材料的力学性能. Song 等^[35]先用混酸对石墨进行酸化处理,然后将酸化石墨分别用热冲击、超声、先热冲击后再超声等 3 种不同方式进行处理,得到了具有纳米厚度的 3 种石墨烯片 (AGT, AGS 和 AGTS),通过密炼制备得到了石墨烯/SBR 复合材料,研究发现,与石墨填充 SBR 相比,石墨烯/SBR 具有更快硫化速度,且导热性能和电性能也更佳.

2 石墨烯/橡胶复合材料的性能

2.1 物理机械性能

石墨烯/橡胶纳米复合材料的物理机械性能受到多种因素影响,包括石墨烯的分散程度、橡胶基体与石墨烯间的界面相互作用以及橡胶复合材料的交联密度等.

与其他碳系填料相比,石墨烯填充橡胶复合材料的机械性能提升效果更为显著. Zhan 等^[7]研究发现,相比于纯 NR,含 2 wt% 石墨烯的石墨烯/NR 复合材料的拉伸强度增加了 47%,而相比之下, CB/NR 和 CNTs/NR 复合材料的拉伸强度分别只增加了 6% 和 9%,力学性能如表 1 所示. 当填料含量 2 wt%,应变为 300% 时,石墨烯/NR 复合材料的定伸应力是 CNTs/NR 复合材料的 2 倍,是 CB/NR 复合材料的 2.5 倍. 与纯 NR 相比,当石墨烯含量为 2 wt% 时,复合材料的撕裂强度

提高约 50%,比 NR/CB 和 NR/CNT 复合材料的撕裂性能更优异. 然而随着石墨烯含量的增加,复合材料的应力逐渐提高而伸长率降低,这是因为石墨烯和基体之间具有较强的界面结合力并阻碍了橡胶链的运动^[38]. Schopp 等^[19]研究发现,热还原石墨烯 (TRGO)、化学还原石墨烯 (CRGO)、10 层石墨烯 (MLG350) 填充的 SBR 比 60 层石墨烯、CB、CNTs 填充的复合材料具有更好的物理机械性能. 在填充量为 25 wt%,应变为 50% 时, MLG350/SBR、TRGO/SBR 复合材料的定伸应力分别为纯 SBR 的 8 倍、14 倍,拉伸强度提高了 2.4 倍. 然而在几种复合材料中,只有 CRGO/SBR 断裂伸长率和拉伸强度同时得到了提高. 石墨烯比 CB 和 CNT 具有更高增强效果,分析认为原因如下: (1) 石墨烯可以诱导更强的机械结合和吸附,与 CNT 和 CB 相比,石墨烯具有柔韧性和较薄的厚度导致石墨烯在纳米尺寸上有折皱的拓扑结构^[39]; (2) 石墨烯具有较高的比表面积; (3) 石墨烯具有优异的机械性能: 石墨烯被认为是目前发现的最强的材料^[40]. 石墨烯的理论模量约为 1.05 TPa^[41],而 CNT 的模量为 450 GPa^[39,42, 43]; (4) 石墨烯的加入导致交联密度显著增加: 石墨烯具有较高的比表面积,因此石墨烯的加入可以增加物理交联点和缠结点. 随着石墨烯含量的增加,交联密度增加,当交联密度达到一定值时机械性能增加; (5) 石墨烯更利于 NR 应力诱导结晶,而应变诱导结晶是 NR 复合材料增强的关键因素.

Table 1 Mechanical properties for NR composites with 2 wt% different nanofillers and two preparation methods^[7] (Reproduced by permission of Wiley; Copyright 2011 John Wiley & Sons, Inc.)

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Stress at 300% strain (MPa)	Tear strength (MPa)
Pure NR	17.1	579	2.4	32.7
NR/(2 wt%) CB	18.2	586	2.6	33.6
NR/(2 wt%) CNT	18.6	534	3.3	37.7
NR/(2 wt%) graphene	25.2	564	6.6	49.2

Yan 等^[15]首次发现石墨烯对 NR 的抗裂纹扩展能力在不同的应变下具有相反的效应: 石墨烯在低应变下加速裂纹扩展,在高应变下阻碍裂纹扩展. 他们还研究了裂纹尖端的应变诱导结晶,发现石墨烯/NR 的裂纹尖端在 30% 的应变下出现结晶,而纯 NR 裂纹尖端无结晶出现. 在相同应变下,石墨烯的加入增大了 NR 裂纹尖端的结晶度和结晶区域,材料裂纹尖端的结晶阻碍了裂纹扩

展,促使裂纹支化,增大了裂纹扩展的能量耗散,从而增强了材料抗裂纹扩展能力. Li 等^[17]研究发现,在石墨烯含量低于 0.07 wt% 时,石墨烯/NR 的拉伸强度提升近 9%,且断裂伸长率增加 3%. Wu 等^[44]用硅烷偶联剂改性氧化石墨烯填充 NR,发现当石墨烯含量 0.3 wt% 时,橡胶的拉伸强度增加 100%,拉伸模量增加 66%,而极限应变基本保持不变,如图 3 所示. Sadasivuni 等^[24]发现,当

石墨烯含量为 5 wt% 时,丁基橡胶 (IIR) 的杨氏模量由原来的 0.9 MPa 提高至 1.91 MPa,拉伸强度从 0.8 MPa 提升至 2.7 MPa,断裂伸长率由 160% 增加到 220%。

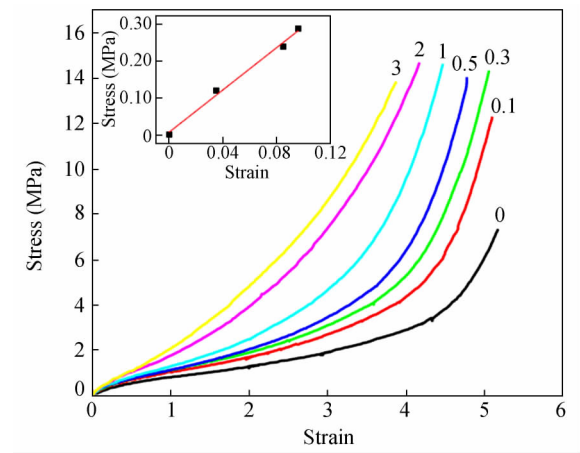


Fig. 3 Representative stress-strain curves of unfilled NR and graphene/NR nanocomposites

The numbers in the figure indicate the weight fractions of graphene in the nanocomposites. The inset indicates linear fitting to the data below 10% strain of the stress-strain curves^[44]. (Reprinted from Ref. [44]; Copyright (2013), with permission from Elsevier)

2.2 电学性能

橡胶类可拉伸导体是制备柔性电子器件的重要材料之一^[45]. 复合材料的导电率与填料的填充量成幂函数关系. 复合材料由绝缘体变为导体时对应的填料体积分数 (质量分数) 为渗阈值. 根据经典的渗阈理论,复合材料的导电率 (σ) 可以表示为:

$$\sigma = \sigma_0 (\varphi - \varphi_c)^s (\varphi > \varphi_c) \quad (1)$$

式中, φ 为填料的体积分数; φ_c 为复合材料的渗阈值; σ_0 为与填料电导率成比例的一个常数; 指数 s 表示 φ 和 φ_c 的相互关系. 表 2 列出了不同石墨烯/橡胶复合材料的渗阈值.

Zhan 等^[10] 通过在 NR 基体中构建石墨烯隔离网络的方法来降低石墨烯的填充量和提高材料的导电性. 研究表明通过直接 Haake 或双辊混合制备的石墨烯/天然橡胶复合材料的导电率约为 5.7×10^{-7} S/m, 而通过超声胶乳混合-原位还原-静态热压和硫化的石墨烯/NR 复合材料,成功构建了石墨烯隔离网络,导电率达到 0.03 S/m,如图 4 所示,比常规提高了 5 个数量级,比 Robert Prud'Homme 的专利报道的提高 5 个数量级^[48]. 含隔离网络石墨烯/NR 复合材料的逾渗阈值只有 0.62

vol%, 而均匀分散的石墨烯/NR 复合材料的逾渗阈值是 4.62 vol%. Potts 等^[11] 也发现,胶乳共混法制备的石墨烯/NR 复合材料比机械共混法制备的复合材料具有更好的电性能. Araby 等研究发现,溶液法制备的石墨烯/SBR 复合材料逾渗阈值为 5.3 vol%^[49], 而机械共混法制备石墨烯/SBR 复合材料逾渗阈值为 16.5 vol%^[50].

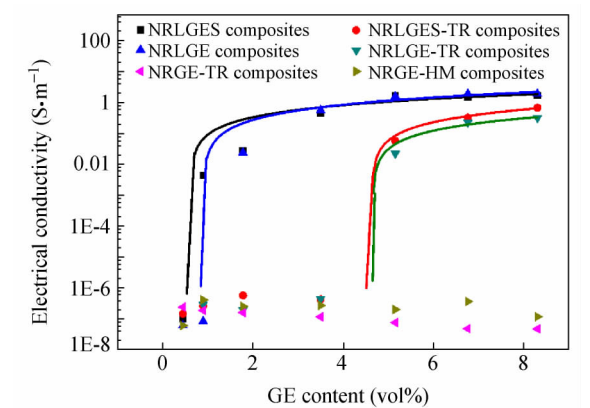


Fig. 4 The electrical conductivity as a function of the graphene content for graphene/NR composites prepared by different methods

NRLGES: the crosslinked graphene/NR composites with segregated network prepared by self-assembly in latex and direct hot pressing; NRLGES-TR: the crosslinked graphene/NR composites without the segregated network prepared by latex mixing and twin-roll mixing; NRLGE: the uncrosslinked graphene/NR composites with segregated network prepared by self-assembly in latex and direct hot pressing; NRLGE-TR: the uncrosslinked graphene/NR composites without the segregated network prepared by latex mixing and twin-roll mixing; NRGE-TR: the composites prepared by direct twin-roll mixing of graphene powders and rubber and NRGE-HM: the composites prepared by direct Haake mixing of graphene powders and rubber^[10] (Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

由于石墨烯具有较高的电导率、径厚比以及较大的表面积,石墨烯/橡胶复合材料达到相同电导率所需的填料浓度比其他碳填料低^[19,51]. 表 2 总结了石墨烯/橡胶复合材料的逾渗阈值数据. Kim 等^[51] 研究发现,石墨烯/SBR 材料的逾渗阈值在 0.5 wt% ~ 1.0 wt% 间; 当石墨烯含量从 0.5 wt% 增加至 5 wt% 时,复合材料的电导率从 4.52×10^{-13} 增加至 4.56×10^{-7} S/cm. Ozbaz 等^[52] 研究了不同表面积的石墨烯对 PDMS 的导电性能的影响,发现表面积为 $650 \text{ m}^2/\text{g}$ 的石墨烯填充 PDMS 材料的逾渗阈值为 0.8 wt%, 而表面积为

400 m²/g 的石墨烯填充 PDMS 的渗阈值为 1.6 wt% . Araby 等^[33]研究了机械共混法制备的石墨烯/EPDM 纳米复合材料的导电性能,发现材料的逾渗阈值为 18 vol% ,并且橡胶硫化后的体积电阻率比硫化前提高了 7 个数量级,说明橡胶的硫化促进了石墨烯导电网络的形成. Hernández 等^[37]制备了逾渗阈值在 0.1 wt% ~0.5 wt% 之间的石墨烯/NR 纳米复合材料,研究了复合材料在不同交流电频率下的电导率变化,发现频率越高,材料的电导率越高.

研究者还研究了压力、温度等对石墨烯/橡胶材料的电性能影响. Al-solamy 等^[31]研究了石墨烯/NBR 复合材料的压阻效应,发现导电填料含量在渗阈值附近时,材料的电阻对压缩应变最为敏感,当压缩应变为 60% 时,材料的电阻增加了 5 个数量级,当压力为 6 MPa 时,材料的电阻增加两个数量级. Chen^[29], Hou^[53]对石墨烯/橡胶纳米复合材料的压阻效应也做了研究. Mahmoud 等^[54]研究了温度对石墨烯/NBR 复合材料电导率的影响,发现材料的电导率随温度增加而增加.

Table 2 Electrical percolation threshold of graphene/rubber nanocomposites

Elastomer	Processing	Electrical percolation threshold
NR ^[10]	Emulsion blending	0.62 vol%
	Mechanical blending	4.62 vol%
EPDM ^[33]	Mechanical blending	18 vol%
SBR ^[51]	Emulsion blending	0.5 wt% ~ 1.0 wt%
NR ^[37]	Mechanical blending	0.1 wt% ~0.5 wt%
SBR ^[49]	Solution blending	5.3 vol%
SBR ^[50]	Mechanical blending	16.5 vol%
NBR ^[31]	Mechanical blending	0.5 wt%
SR ^[27]	Solution blending	2 wt%
SR ^[29]	Solution blending	0.9 vol%
PDMS ^[55]	Solution blending	3 wt%
SBR ^[19]	Emulsion blending	0.5 wt%
NBR ^[54]	Mechanical blending	0.5 wt%
PDMS ^[52]	Solution blending	0.8 wt% (650 m ² /g graphene)
		1.6 wt% (400 m ² /g graphene)

2.3 气体阻隔性能

在橡胶的应用领域,例如汽车内胎、户外密封、航空和航天的密封件等,许多橡胶制品对橡胶的气体阻隔性能要求极高.目前,高气体阻隔性能的橡胶有两种,第一种是特种橡胶,比如丁基橡胶、氯丁橡胶以及改性的天然橡胶;第二种就是纳米材料填充改性的橡胶.相比而言,纳米材料填充改性橡胶复合材料较为经济廉价,而且对橡胶的其他性能也有较大提升.相对于一维纳米填料如碳纳米管,二维片层石墨烯对橡胶材料气体阻隔性能提高更为有效,因为石墨烯片层在橡胶基体中形成片状网络,有效延长了气体分子在橡胶基体中的扩散路径,从而提高复合材料的气体阻隔性能.

与黏土基橡胶材料^[56,57]相比,Zhan 等制备的石墨烯/NR 复合材料具有更优异的水蒸气阻隔性能^[10].这是因为在具有隔离网络的石墨烯/NR 复合材料中,石墨烯的网络阻碍了气体分子的传输. Sadasivuni 等^[24]研究发现,石墨烯填充 IIR 比

有机蒙脱土填充 IIR 氧气透过率更低.通过实验和计算他们得到了石墨烯和有机蒙脱土的径厚比分别为 130、108,而较大的径厚比是石墨烯/IIR 材料氧气透过率较小的主要原因;另外,石墨烯的表面积(2630 m²/g)比有机蒙脱土的表面积(750 m²/g)更大以及石墨烯在橡胶基体中能更好地剥离分散,也是石墨烯/IIR 材料氧气透过率较低的原因. Schopp 等^[19]研究了不同碳系填料填充改性 SBR 复合材料的氧气阻隔性能,发现 TRGO 填充橡胶氧气透过系数最小,多层石墨烯填充橡胶氧气透过系数其次,CNTs、CB 填充橡胶氧气透过系数较大,分析认为,因为 TRGO 在橡胶基体中具有较好的分散以及其较大的横向尺寸在基体中形成了“迷宫式结构”使得氧气分子扩散路径更长.

石墨烯不同的表面改性,对橡胶材料气体阻隔性能提升效果也不同. Wu 等^[44]研究了硅烷偶联剂改性石墨烯填充 NR 纳米复合材料的空气阻隔性能,发现当石墨烯含量为 0.3 wt% 时,材料的空气透过率比未填充橡胶低 48% ,该性能比

TRGO 填充橡胶材料^[48] 气体阻隔性能优异,而要达到此阻隔性能,黏土/天然橡胶复合材料的填料含量需达到 16.7%^[58]. 不同制备方法制备的石墨烯/橡胶复合材料气体阻隔性能也不相同. Zhan 等^[10]研究了不同方法制备的不同石墨烯分散结构的石墨烯/NR 材料的气体阻隔性能,他们发现含隔离网络的石墨烯/NR 复合材料比均匀分散的石墨烯/NR 阻隔性能更好. 例如,在 25 ℃ 时,石墨烯含量为 1.78 vol%, 前者的水蒸气透过系数为 $1.00 \times 10^{-16} \text{ g/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$, 后者为 $1.31 \times 10^{-16} \text{ g/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$, 比前者高约 24%.

2.4 热学性能

导热橡胶复合材料在许多领域得到了应用,例如电动机、发电机以及换热器等,有望取代重金属制品部件. 石墨烯具有优异的导热性能,它的理论导热率为 $4000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[59-61], 其填充橡胶可以在一定程度提高材料的导热性能. Zhan 等^[7]研究发现,当石墨烯添加量为 2 wt% 时, NR 导热率由原来的 $0.174 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到为 $0.196 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 约 12%. Song 等^[35]发现石墨烯含量为 5 wt% 时, 石墨烯/SBR 复合材料的导热率与未填充橡胶相比提高了近 20%, 而相同含量的炭黑、石墨填充 SBR 复合材料的导热率分别提高仅为 2.4%、10%, 他们认为这是由于石墨烯较大的比表面积使填料间有更大的接触几率,同时也增强了填料与基体之间的相互作用. Potts 等^[8]研究了不同方法制备的石墨烯/NR 的导热性能差异,发现胶乳共混法制备的复合材料导热性能比机械共混法制备的材料导热性能好,当石墨烯含量为 5 wt% 时,前者导热率为 $0.219 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而后的导热率为 $0.188 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 分别比未填充改性 NBR 导热率提高 40%、20%.

热稳定性是橡胶材料其重要的性能之一,许多研究者对此做了深入研究. Li 等^[62]研究了 GO、热还原石墨烯 (TRGE) 对硅橡胶热稳定性能的影响,发现加入石墨烯,可使橡胶的分解温度变高,

且石墨烯含量越高, SR 分解温度也越高. 未填充改性的 SR 热分解温度为 356 ℃, 当填料含量为 1 wt% 时, GO/SR 的分解温度提高为 417 ℃, TRGE/SR 的分解温度进一步提高到 489 ℃, TRGE 比 GO 对 SR 的热稳定性改善效果更好,这是因为 TRGE 的热稳定性比 GO 好. Malas 等^[34]研究发现石墨烯填充 BR、SBR 以及 SBR/BR 时, 橡胶的热分解温度得到了提高,他们认为在橡胶分解前期,均匀分散的石墨烯能将橡胶基体内聚集的热量迅速传开而不致使基体内局部过热导致氧化分解. Kim 等^[51]研究了多层石墨烯/SBR 复合材料的热稳定性,认为石墨烯与 SBR 苯基基团之间的 π - π 作用使材料的热稳定性得到了提高. Wang^[63]发现 XNBR 的热稳定性和热导率在加入 GO 后都得到了明显的提高,这归因于 GO 表面的含氧官能团与极性 XNBR 之间较强的相互作用.

3 结语

综上所述,石墨烯用于橡胶填料具有以下优点:(1)力学增强效果比其他填料更好;(2)导电性能优异;(3)气体阻隔性能优于黏土;(4)应变诱导结晶能力强于黏土和碳纳米管;(5)耐热性能优异. 石墨烯在橡胶中的分散和网络结构的控制可通过环境友好的水性胶乳混合方式得以解决. 因此,石墨烯是橡胶的理想填料,是未来橡胶高性能化和多功能化改性的重要方向. 但石墨烯/NR 复合材料还存在以下科学问题:(1)无缺陷石墨烯且单层分散的石墨烯/NR 复合材料还难以制备;(2)石墨烯高度有序结构的精确控制,如石墨烯在橡胶复合材料中液晶有序相结构的形成,尺寸均匀,大小可控的网络结构的实现等,需要新技术和新方法;(3)石墨烯与橡胶作用分子层次的深入理解. 石墨烯/NR 复合材料在工业化过程中面临的主要问题则是石墨烯的低成本化问题. 相信随着研究的深入和技术的推进,这些问题终将解决.

REFERENCES

1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Science, 2004, 306 (5696) : 666 ~ 669
2 Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R S. Nano Lett, 2008, 8 (10) : 3498 ~ 3502
3 Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K. Science, 2008, 320 (5881) : 1308 ~ 1308
4 Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J. Science, 2008, 321 : 385 ~ 388
5 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Nano Lett, 2008, 8 (3) : 902 ~ 907
6 Huang X, Qi X, Boey F, Zhang H. Chem Soc Rev, 2012, 41 (2) : 666 ~ 686

- Zhan Y, Wu J, Xia H, Yan N, Fei G, Yuan G. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296(7): 590 ~ 602
- Potts J R, Shankar O, Murali S, Du L, Ruoff R S. *Compos Sci Technol*, 2012, 74: 166 ~ 172
- Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339 ~ 1339
- Zhan Y, Lavorgna M, Buonocore G, Xia H. *J Mater Chem*, 2012, 22(21): 10464 ~ 10468
- Potts J R, Shankar O, Du L, Ruoff R S. *Macromolecules*, 2012, 45(15): 6045 ~ 6055
- Li F, Yan N, Zhan Y, Fei G, Xia H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(4): 2342 ~ 2351
- Wu J, Xing W, Huang G, Li H, Tang M, Wu S, Liu Y. *Polymer*, 2013, 54(13): 3314 ~ 3323
- Tang M Z, Xing W, Wu J R, Huang G S, Li H, Wu S D. *Chinese J Polym Sci*, 2014, 32(5): 658 ~ 666
- Yan N, Xia H, Zhan Y, Fei G. *Macromol Mater Eng*, 2013, 298(1): 38 ~ 44
- Yan N, Xia H, Wu J, Zhan Y, Fei G, Chen C. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(2): 933 ~ 941
- Li C, Feng C, Peng Z, Gong W, Kong L. *Polym Composite*, 2013, 34(1): 88 ~ 95
- Kim J S, Hong S, Park D W, Shim S E. *Macromol Res*, 2010, 18(6): 558 ~ 565
- Schopp S, Thomann R, Ratzsch K F, Kerling S, Altstadt V, Mülhaupt R. *Macromol Mater Eng*, 2014, 299(3): 319 ~ 329
- Liu X, Sun D, Wang L, Guo B. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(41): 14592 ~ 14600
- Wu S, Tang Z, Guo B, Zhang L, Jia D. *RSC Adv*, 2013, 34: 14549 ~ 14559
- Huang Xu (黄旭), Xu Xiangbin (许向彬), Wang Xu (王旭). *China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业)*, 2009, 32(4): 339 ~ 344
- Lian H, Li S, Liu K, Xu L, Wang K, Guo W. *Polym Eng Sci*, 2011, 51(11): 2254 ~ 2260
- Sadasivuni K K, Saiter A, Gautier N, Thomas S, Grohens Y. *Colloid Polym Sci*, 2013, 291(7): 1729 ~ 1740
- Bai X, Wan C, Zhang Y, Zhai Y. *Carbon*, 2011, 49(5): 1608 ~ 1613
- Ozbas B, Toki S, Hsiao B S, Chu B, Register R A, Aksay I A, Prud'homme R K, Adamson D H. *J Polym Sci Polym Phys*, 2012, 50(10): 718 ~ 723
- Hu H, Zhao L, Liu J, Cheng J, Luo J, Liang Y, Tao Y, Wang X, Zhao J. *Polymer*, 2012, 53(15): 3378 ~ 3385
- Singh V K, Shukla A, Patra M K, Saini L, Jani R K, Vadera S R, Kumar N. *Carbon*, 2012, 50(6): 2202 ~ 2208
- Chen L, Lu L, Wu D, Chen G. *Polym Composite*, 2007, 28(4): 493 ~ 498
- Mahmoud W E, Al-Ghamdi A A, Al-Solamy F R. *Polym Advan Technol*, 2012, 23(2): 161 ~ 165
- Alsolamy F R, AlGhamdi A A, Mahmoud W E. *Polym Adv Technol*, 2012, 23(3): 478 ~ 482
- Das A, Kasaliwal G R, Jurk R, Boldt R, Fischer D, Stockelhuber K W, Heinrich G. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(16): 1961 ~ 1967
- Araby S, Zaman I, Meng Q, Kawashima N, Michelmore A, Kuan H C, Majewski P, Ma J, Zhang L. *Nanotechnology*, 2013, 24(16): 165601
- Malas A, Pal P, Das C K. *Mater Design*, 2014, 55: 664 ~ 673
- Song S H, Jeong H K, Kang Y G. *J Ind Eng Chem*, 2010, 16(6): 1059 ~ 1065
- Aksay I A, Milius D L, Korkut S, Prud'Homme R K. US patent, 12/866,306[P]. 2009-02-03
- Hernández M, Bernal M M, Verdejo R, Ezquerro T A, López-Manchado M A. *Compos Sci Technol*, 2012, 73: 40 ~ 46
- Zhao X, Zhang Q, Chen D, Lu P. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357 ~ 2363
- Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, Dikin D A, Herrera-alonso M, Piner R D, Adamson D H, Schniepp H C, Chen X, Ruoff R S, Nguyen S T, Aksay I A, Prud'homme R K, Brinson L C. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(6): 327 ~ 331
- Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. *Science*, 2008, 321(5887): 385 ~ 388
- Liu F, Ming P, Li J. *Phys Rev B*, 2007, 76(6): 064120
- Rafiee M A, Rafiee J, Wang Z, Song H, Yu Z Z, Koratkar N. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3884 ~ 3890
- Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, Wang Z, Song H, Yu Z Z, Koratkar N. *Small*, 2010, 6(2): 179 ~ 183
- Wu J, Huang G, Li H, Wu S, Liu Y, Zheng J. *Polymer*, 2013, 54(7): 1930 ~ 1937
- Sekitani T, Noguchi Y, Hata K, Fukushima T, Aida T, Someya T. *Science*, 2008, 321(5895): 1468 ~ 1472
- Deutscher G, Kapitlnik A, Rappaport M. In: Deutscher G, Zallen R, Adler J, eds. *Percolation Structures and Processes*. New York: American Institute of Physics, 1983. 207 ~ 228
- Edelstein A S, Das B N, Holtz R L, Koon N C, Rubinstein M, Wolf S A, Kihlstrom K E. *J Appl Phys*, 1987, 61(8): 3320 ~ 3322
- Prud'Homme R, Ozbas B, Aksay I, Register R, Adamson D. US patent 7745528 B2[P]. 2010-06-29
- Araby S, Meng Q, Zhang L, Kang H, Majewski P, Tang Y H, Ma J. *Polymer*, 2014, 55(1): 201 ~ 210
- Araby S, Zhang L, Kuan H C, Dai J B, Majewski P, Ma J. *Polymer*, 2013, 54(14): 3663 ~ 3670
- Kim J S, Yun J H, Kim I, Shim S E. *J Ind Eng Chem*, 2011, 17(2): 325 ~ 330
- Ozbas B, O'Neill C D, Register R A, Aksay I A, Prud'homme R K, Adamson D H. *J Polym Sci Polym Phys*, 2012, 50(13): 910 ~ 916
- Hou Y, Wang D, Zhang X M, Zhao H, Zha J W, Dang Z M. *J Mater Chem C*, 2013, 1(3): 515 ~ 521
- Mahmoud W E, Al-Ghamdi A A. *Polym Int*, 2012, 61(1): 51 ~ 54
- Kujawski M, Pearse J D, Smela E. *Carbon*, 2010, 48(9): 2409 ~ 2417

56 Kojima Y, Fukumori K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T. J Mater Sci Lett, 1993, 12(12): 889 ~ 890

57 Kim J, Oh T, Lee D, Polym Int, 2004, 53(4): 406 ~ 411

58 Wu Y, Wang Y, Zhang H, Wang Y, Yu D, Zhang L. Compos Sci Technol, 2005, 65(1): 195 ~ 202

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

60 Huxtable S T, Cahill D G, Shenogin S, Xue L, Ozisik R, Barone P, Usrey M L, Strano M S, Siddons G, Shim M, Koblinski P. Nat Mater, 2003, 2(11): 731 ~ 734

61 Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, Shields J, Kharchenko S, Douglas J. Polymer, 2004, 45(12): 4227 ~ 4239

62 Li J, Deng B, Li X, Zhao, X. J Wuhan Univ Technol, 2013, 28(1): 127 ~ 131

63 Wang J, Jia H, Tang Y, Ji D, Sun Y, Gong X, Ding L. J Mater Sci, 2013, 48(4): 1571 ~ 1577

Progress in Graphene/Rubber Nanocomposites

Qiang Bu, Fang-fang He, He-sheng Xia*

(State Key Lab of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Graphene/rubber nanocomposites has attracted much attention. Many research results confirmed that graphene is one of the ideal fillers for rubber. In this paper, the preparation methods of graphene/rubber composites including emulsion blending, solution blending, and mechanical blending, as well as the mechanical properties and electrical conductivity, gas barrier properties and thermal behavior were reviewed. The future potentials and problems of graphene/rubber composites were discussed.

Keywords Graphene, Rubber, Nanocomposites

* Corresponding author: He-sheng Xia, E-mail: xiahs@scu.edu.cn