

特约专栏

氧化石墨烯的纳米修饰及其在硅橡胶中的应用

王华兰¹, 刘日胜¹, 胡应乾¹, 郭继荣¹, 张国栋¹, 周旭峰², 刘兆平²

(1. 杭州师范大学 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 311121)

(2. 浙江省石墨烯应用研究重点实验室, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 214122)

摘要: 为了改善目前有机硅黏合剂的力学强度和黏合性能, 以适应不断发展变化的工业应用新需求, 设计制备了一种全新的功能性氧化石墨烯/SiO₂ (GOS) 复合填料, 并制备了相应的 GOS/室温硫化硅橡胶 (RTV SR) 复合材料。研究了 GOS 对硅橡胶复合材料力学性能的影响, 并考查了硅橡胶复合材料对基材金属铝的黏合性能。首先采用正硅酸四乙酯和氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 为原料, 用原位合成法将纳米 SiO₂ 修饰到 GO 的片层上, 制备了跨维度的新型功能填料 GOS。然后在无溶剂条件下将 GOS 引入到硅橡胶基体中, 经固化后制备了具有良好力学性能和黏合功能的硅橡胶复合材料。研究表明: 在室温下即能实现 SiO₂ 对 GO 的有效修饰, 修饰后的 GO 更易于在硅橡胶中均匀分散, 所得硅橡胶复合材料的力学强度和黏合性能均得到有效提升。

关键词: 氧化石墨烯; 有机硅; 硅橡胶; 黏合剂; 力学性能

中图分类号: TQ43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2018)03-0197-07

Nano-Modification of Graphene Oxide and Its Application in Silicone Rubber

WANG Hualan¹, LIU Risheng¹, HU Yingqian¹, WU Jirong¹,
ZHANG Guodong¹, ZHOU Xufeng², LIU Zhaoping²

(1. Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China)

(2. Key Laboratory of Graphene Technologies and Applications of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 214122, China)

Abstract: In order to improve the mechanical strength and adhesive property of the present silicone adhesive and to meet the new requirements of evolving industrial applications, a new functional graphene oxide/SiO₂ (GOS) filler and the corresponding GOS/room temperature vulcanized silicone rubber (RTV SR) composites were prepared. The effects of GOS on the mechanical properties of silicone rubber composites were investigated, and the adhesive property of silicone rubber composites to the aluminum substrate was also investigated. Firstly, tetraethyl orthosilicate and GO were used as raw materials, and the *in-situ* synthesis method was used to introduce the nano-SiO₂ onto the GO layer to prepare GOS. Then GOS was integrated into the silicone rubber matrix under solvent-free condition, and the silicone rubber composite with good mechanical properties and adhesion was prepared by vulcanization. The results showed that SiO₂ can effectively modify GO at room temperature, and the modified GO is more easily dispersed in the silicone rubber. The mechanical strength and adhesive property of the obtained silicone rubber composite thus increase significantly.

Key words: graphene oxide; silicone; silicone rubber; adhesive; mechanical properties

收稿日期: 2017-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21303036); 浙江省自然科学基金资助项目 (LQ13B040002, LY14E030010); 浙江省科技厅公益性技术应用研究计划项目 (2016C31019)

第一作者: 王华兰, 女, 1982年生, 博士, 助理研究员, Email: hualanwang@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.03.06

1 前言

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是石墨经化学氧化及剥离后的产物, 是片层表面富含碳原子和氧官能团的单原子层, 与具有两亲性的表面活性剂类似, 在水和众多有机溶剂中有良好的分散性^[1,2]。由于片层共轭网络高度官能化, GO 薄片的导电性、机械强度和石墨烯相比有

所降低,但在溶剂中的可加工性大大提高^[3]。因此,可以借助 GO 片层上的羟基、环氧基、羧基和羰基进行适当的物理或化学修饰,以适应分散、改性等多种场合的需求。相对于石墨烯^[4-6],GO 更容易通过修饰提高在聚合物材料中的分散性和相容性,从而实现某些特定的功能和需求。

硅橡胶(silicon rubber, SR)是有机硅产品中产量最大、应用最为广泛的一大类产品,而以 SiO₂ 为代表的填料是硅橡胶生产中用量最大的补强剂^[7,8]。近年来,以碳纳米管^[9-11]、(氧化)石墨烯^[12,13] 为代表的碳材料也被逐渐试用作有机硅高分子填料。这些碳材料可以直接或通过溶液法添加到有机硅材料中^[14],也可以与其它纳米粒子一起添加以实现导电、导热、力学等性能的协效增强^[15]。此外,还可以先制备(氧化)石墨烯三维立体多孔网状结构,然后通过渗透法将流体状的硅橡胶生胶引入孔洞中,最后固化形成复合材料。该法虽然受到制备产量的限制,但无需经过物理或化学修饰即可获得较好的分散效果和产品质量,受到广泛关注^[16]。上述复合方法中(氧化)石墨烯未经化学改性,统称为物理法。

随着科技的快速发展,各类填料通常需要经过一定程度的化学修饰,以改善与有机硅的界面接触和相容性,从而达到更好的分散效果和性能^[17],以适应不断发展的各类应用需求。共价功能化是目前备受关注的一种化学修饰方法^[18],例如,用硅烷偶联剂对填料表面进行共价功能化处理,可以改善填料与基体之间的相容性、提高填料在基体中的填充分数及成品的各项物理机械性能等^[19,20]。对于 GO 而言,这种共价功能化修饰也能在一定程度上改善与有机硅的界面相互作用^[21]。然而,共价修饰改变了 GO 中碳原子的骨架结构、使得 GO 的力学强度、导电、导热性能等难以和石墨烯相媲美^[22,23],从而影响了有机硅性能的促进作用和最终使用效果。因此,如何既能最大程度地保护 GO 自身的结构和性能、又能改善 GO 在有机硅高分子中的分散性、相容性、界面稳定性和综合性能成为亟待解决的问题。

本文采用无损的纳米修饰法,即先在 GO 片层上修饰一层纳米 SiO₂ 制备 GO/SiO₂ (GOS),然后借助无溶剂法将 GOS 直接添加到硅橡胶生胶中制备复合材料,既实现了对 GO 片层结构的最大保护,又显著改善了 GO 在硅橡胶中的分散效果,从而有效提高了硅橡胶复合材料的力学强度和对基材的黏合效果。

2 实验部分

2.1 原料和试剂

实验所用的主要原料与试剂见表 1。

表 1 实验原料与试剂
Table 1 Materials and reagents

原料与试剂	纯度/规格	生产厂家
石墨粉	500 目	上海一帆石墨有限公司
五氧化二磷	分析纯	江苏强盛功能化股份有限公司
过硫酸钾	分析纯	上海强顺化学试剂有限公司
浓硫酸	分析纯	西陇化工股份有限公司
高锰酸钾	分析纯	杭州萧山化学试剂厂
双氧水	分析纯	江苏强盛功能化股份有限公司
盐酸	分析纯	杭州双林化工试剂厂
氨水	分析纯	上海凌峰化学试剂有限公司
去离子水	工业级	杭州汇达去离子水水厂
正硅酸四乙酯	分析纯	上海凌峰化学试剂有限公司
二丁基二月桂酸锡	化学纯	上海强顺化学试剂有限公司
氨丙基三乙氧基硅烷	化学纯	上海迈瑞尔化学技术有限公司
二甲苯基硅油	黏度 5000cP	浙江新安化工股份有限公司

2.2 材料制备

2.2.1 氧化石墨的制备

氧化石墨以胶体石墨(500 目)为原料,采用修饰的 Hummers 法制备^[24]。将 20 g 石墨粉加入装有 30 mL 浓硫酸、10 g 过硫酸钾和 10 g 五氧化二磷的烧杯中,搅拌均匀后静置,在 80 ℃ 保温 6 h。向该混合物中加入去离子水进行稀释,然后减压过滤、将滤饼水洗至中性。收集滤饼放置在气候干燥箱中干燥至恒重,得到预氧化的石墨。将预氧化的石墨转移到有冰浴保护的、装有 460 mL 浓硫酸的烧瓶中,缓慢加入 60 g 高锰酸钾并搅拌,控制温度不超过 20 ℃。缓慢升温至 35 ℃ 保持 2 h。缓慢加入 920 mL 去离子水并搅拌,控制温度在 95 ~ 100 ℃ 之间保持 30 min。最后加入 2.8 L 去离子水和 50 mL 的 30% 双氧水终止反应。过滤产物并用 5 L 的盐酸(浓盐酸和去离子水的体积比为 1:10)洗涤,然后用去离子水透析产物进一步消除杂质,获得水性的氧化石墨浆料。

2.2.2 GOS 的制备

用去离子水和无水乙醇将透析得到的氧化石墨配置成 1 mg/mL 的悬浮液(5 L,去离子水和乙醇的体积比为 8:1),将悬浮液放在超声波清洗器中超声 1 h,得到部分剥离的 GO 悬浮液。向该悬浮液中加入 173.61 g 正硅酸四乙酯和 50 mL 氨水,常温下搅拌反应 1 ~ 2 h。反应过程中,原料正硅酸四乙酯、氨水以及生成的 SiO₂ 可以进一步隔绝、剥离 GO 得到深度剥离的 GO。反应结束后,脱除溶剂并收集、干燥产物,得到 GOS。GO、GOS 的制备流程见图 1。

2.2.3 GOS/室温硫化硅橡胶(GOS/RTV SR)的制备

将称取好的 α, ω -聚二甲甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS, 100 g)和 GOS 填料(5, 10, 20, 30, 40 g)放入高速

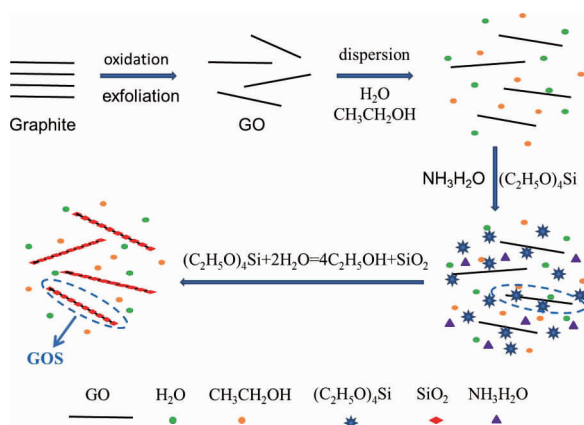


图1 GO 和 GOS 的制备过程示意图

Fig. 1 Fabrication process of GO and GOS

搅拌机进行机械混合 30 min, 然后取出物料用于下一步实验。称取上述混合好的硅橡胶生胶和填料的混合物、正硅酸四乙酯、二丁基二月桂酸锡、氨丙基三乙氧基硅烷(KH550), 使它们的质量比为 100:4:2:2。其中, 正硅酸四乙酯作为交联剂、二丁基二月桂酸锡作为催化剂、氨丙基三乙氧基硅烷作为硅烷偶联剂。将几种材料快速混合后, 转移到方形模具中静置过夜, 使之自然流平和固化, 最后取出样品剪裁成测试所需的样条。GOS/RTV SR 的制备流程见图 2。

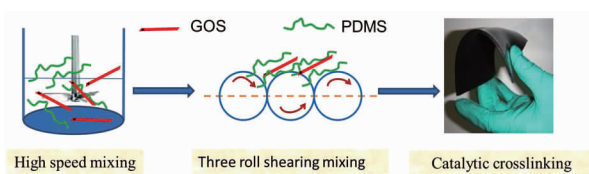


图2 GOS/RTV SR 的制备过程示意图。

Fig. 2 Fabrication process of the GOS/RTV SR

2.2.4 GOS/SR 对铝片的黏合性能实验

称取 20 g PDMS (粘度 5000 cP) 于烧杯中, 加入 6 g GOS, 于三辊研磨机上混炼 3~5 遍, 于真空烘箱 150 °C 热处理 4 h, 自然冷却后再依次加入 1.04 g 正硅酸四乙酯交联剂、0.52 g KH-550, 继续混炼 3~5 次至无肉眼可见颗粒, 向其中加入 0.52 g 催化剂二丁基二月桂酸锡(正硅酸四乙酯: 3-氨丙基三乙氧基硅烷: 二丁基二月桂酸锡 = 4:2:2), 快速搅拌使胶料混合均匀, 置于真空烘箱中减压脱除混胶过程中带入的气泡, 脱泡结束后将胶料均匀涂覆在用丙酮清洗干净的尺寸为 100 mm × 25 mm × 1.6 mm 的铝片的粘接面上, 于空气中放置 2~3 min, 如下图 3 所示, 按照标准 GB/T7124-2008 搭接上另一铝片, 控制搭接面长度为 12.5 mm ± 0.25 mm, 压紧, 并及时处理掉溢出来的胶料, 室温下固化 7 d。

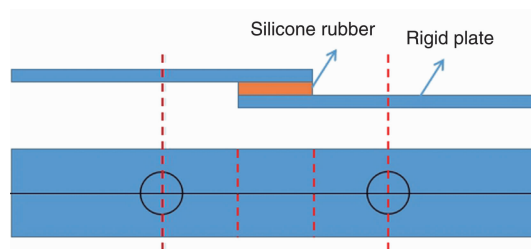


图3 铝片和硅橡胶搭接示意图

Fig. 3 Lap diagram of aluminum sheets and silicone rubber

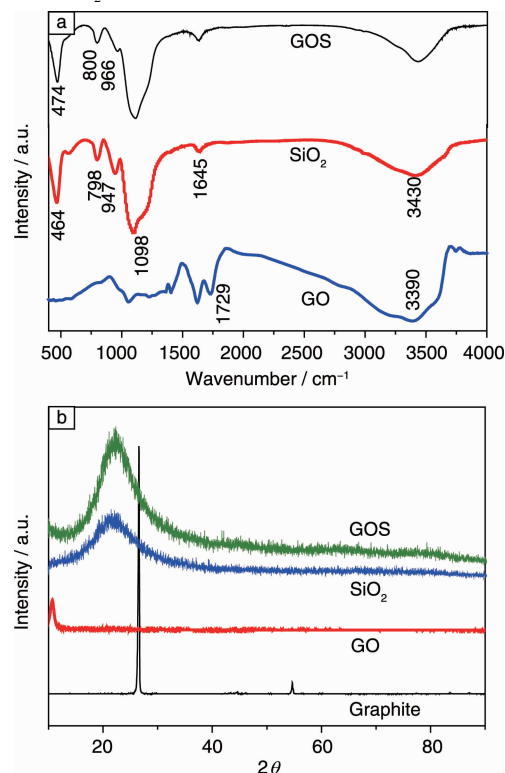
2.3 材料表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪器型号为 Nicolet 700 型; X-射线衍射仪型号为 Thermo ARL X' TRA (Cu-Kα 射线, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$); 硅橡胶及改性产品的组织形貌通过透射电镜 (TEM H-7650, Hitachi, Japan) 和扫描电镜 (SEMS-3000N, Hitachi, Japan; SEM Sigma 500, Zeiss, Germany) 进行观察; 力学性能采用万能材料试验机 (Go-tech Testing Machines Co., Ltd., China) 进行测试, 拉伸强度测试参照 GB/T528-1998 标准执行。

3 结果和讨论

3.1 材料结构和形貌

GO、SiO₂、GOS 的 FT-IR 和 XRD 谱图如图 4 所示。

图4 GO、SiO₂ 和 GOS 的 FT-IR 谱图(a), 石墨、GO、SiO₂ 和 GOS 的 XRD 谱图(b)Fig. 4 FT-IR spectra of GO, SiO₂ and GOS (a), XRD spectra of SiO₂, GO, graphite and GOS (b)

GO 位于 3390 , 1729 和 $1405 \sim 1057 \text{ cm}^{-1}$ 的峰归属于 $-\text{OH}$ 、羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 以及 COH/COC 中的 $\text{C}-\text{O}$ 官能团^[25, 26]。 SiO_2 位于 3430 , 1645 和 1098 cm^{-1} 的峰归属于 $-\text{OH}$ 非对称伸缩振动峰、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动峰和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 不对称伸缩振动峰^[27]。GO 和 SiO_2 的这些峰也出现在了 GOS 中, 说明 SiO_2 成功修饰到了 GO 的片层上, 且 GO 及 GOS 都含有一定数量的吸附水。 798 cm^{-1} 和 464 cm^{-1} 对应于 SiO_2 的对称伸缩振动^[28, 29], 它们在 GOS 中蓝移到 800 cm^{-1} 和 474 cm^{-1} 。此外, SiO_2 位于 947 cm^{-1} 的弯曲振动峰^[30, 31] 也蓝移到 966 cm^{-1} 。这种蓝移现象说明 SiO_2 和 GO 存在较强的氢键相互作用。石墨的 XRD 峰位于 26.6° 和 54.6° , 有很好的结晶性和层状结构, 石墨被氧化后, 片层上产生了羟基、环氧基、羧基等多种含氧基团, 撑大了层间距离, 生成的 GO 仍然具有层状结构, 但 XRD 峰位移至 10.7° 。GOS 与 SiO_2 的 XRD 峰均位于 22° , 说明两者形成了均匀的复合结构, GOS 的峰强度略高于 SiO_2 , 说明 GO 基底的存在对提高 SiO_2 微观结构的规整度有一定作用。

GO、 SiO_2 、GOS 的扫描电镜 (SEM) 照片和透射电镜

(TEM) 照片分别如图 5a~5c 和图 5d~5f 所示。GO 呈现大的片层结构 (图 5a 和 5d), 片层表面有褶皱结构, 从片层的透明性和褶皱的密集程度可以大致判断它是由少数层 GO 组成的, GO 片层上大量的羟基、环氧基和羧基使得片层之间容易形成氢键而堆叠成多层结构。图 5b 和 5e 是在不添加 GO 时液相 (liquid phase, LP) 条件下制备的 SiO_2 (LP SiO_2) 的 SEM 照片和 TEM 照片, LP SiO_2 呈球形, 粒子直径在 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 之间。图 5c 和 5f 是制备的 GOS 的 SEM 照片和 TEM 照片, 和 GO 相比, GOS 也呈现出片层结构, 但片层变厚、更为平坦, 没有褶皱, 这是由于片层表面覆盖了 SiO_2 纳米层, 增加了片层厚度, 克服了 GO 片层之间的氢键, 减弱了片层之间的相互作用, 各个片层均达到一种新的平衡状态。和单纯的 SiO_2 相比, GOS 中的 SiO_2 粒子直径大大减小, 只有大约 20 nm 。这是由于 GO 片层上大量的富氧官能团充当了 SiO_2 生长的活性位点, 使得成核的 SiO_2 数量增多, 这些成核粒子在生长的过程中又受到 GO 的空间位阻作用, 抑制了粒子尺寸的增长, 呈现更小的纳米粒子结构。

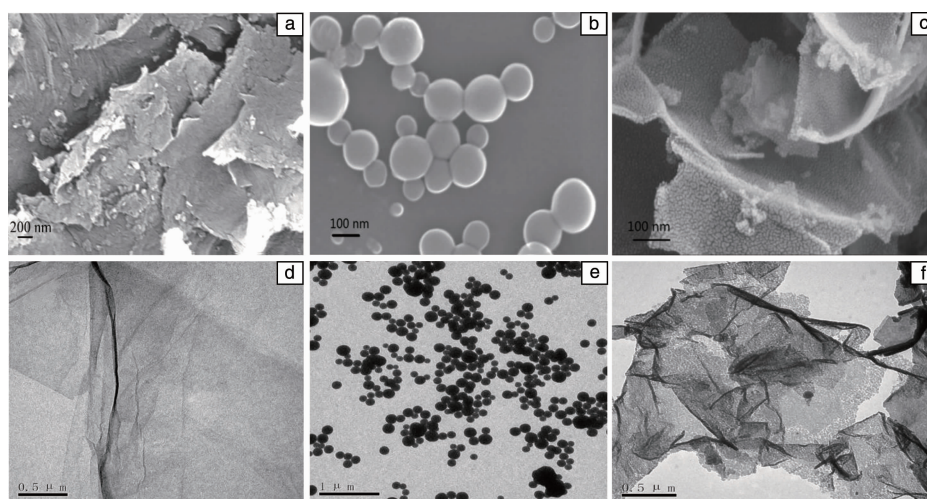


图 5 GO (a)、液相法制备的 LP SiO_2 (b) 和 GOS (c) 的场发射扫描电镜照片, GO (d)、液相法制备的 LP SiO_2 (e) 和 GOS (f) 的透射电镜照片

Fig. 5 FE-SEM images of GO (a), LP SiO_2 prepared without GO (b) and GOS (c), TEM images of GO (d), LP SiO_2 prepared without GO (e) and GOS (f)

填料在硅橡胶中的分散与复合材料的性能有密切关系。GO 在室温硫化硅橡胶中的分散性如图 6a 所示, 扫描电镜所观察的区域内各个位置的形貌不一, 可以明显观察到填料与聚合物之间的界面, 说明分散效果欠佳。当把 GOS 引入硅橡胶中后, 各个区域的形貌一致性良好, 没有出现明显的界面分离 (图 6b)。 SiO_2 的修饰让 GO 不再直接与硅橡胶大面积接触, 而是主要通过 SiO_2 和硅橡胶间接接触, 借助二氧化硅与硅橡胶之间良好的相容性, 使 GO 在硅橡胶中更充分地分散开, 从而有效避

免了大的独立的 GO 粒子游离于硅橡胶体系之外, 分散性明显改善。通过扫描电镜的区域能谱分析结果 (图 6d) 可知, 修饰的 GO/硅橡胶复合材料的硅、碳、氧元素的原子比例分别为 43.24% , 33.80% 和 22.96% (3 个区域的平均值)。其中, 硅元素的含量高于纯硅橡胶生胶中硅元素的含量 (约 25%), 硅元素含量的提高是由 SiO_2 的修饰贡献的。因此, SiO_2 修饰 GO 对于提高 GO 在硅橡胶基体中的分散程度具有显著效果。

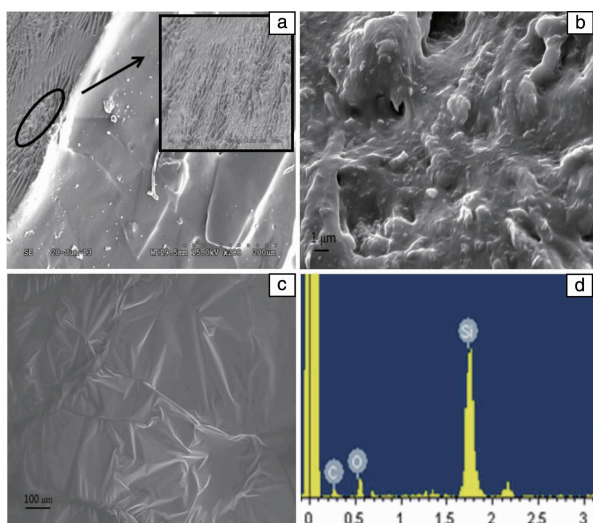


图6 GO/RTV SR(a)、GOS/RTV SR(b)和生胶PDMS(c)的扫描电镜照片, GOS/RTV SR的区域能谱分析结果(d)

Fig. 6 SEM images of GO/RTV SR (a), GOS/RTV SR (b) and PDMS (c), EDAX spectrum of GOS/RTV SR (d)

3.2 硅橡胶复合材料的力学性能和黏合性能

不添加填料时室温硅橡胶的拉伸强度为 0.2 MPa, 添加补强填料后, 硅橡胶的拉伸强度均有不同程度的提高(图 7a)。添加 5wt% 的 GOS、气相 SiO_2 、GO 和自制的 LP SiO_2 到硅橡胶后, 拉伸强度分别为 0.32, 0.33, 0.31 和 0.24 MPa; 添加 10wt% 时, 拉伸强度提高到 0.77, 0.70, 0.50 和 0.26 MPa; 添加 30wt% 时, 拉伸强度提高到 1.51, 1.32, 0.70 和 0.51 MPa。几种填料对硅橡胶拉伸强度的影响有一个共同点: 硅橡胶的拉伸强度可以通过控制填料的添加量来调控, 随着填料用量的增加, 拉伸强度也随之增加, 达到最大值(30wt% 时)后开始下降。当填料用量达到 40wt% 时, 硅橡胶复合材料难以混合均匀, 可加工性下降, 这可能是导致拉伸强度下降的一个重要因素。修饰前 GO 仅仅通过片层上的含氧基团与硅橡胶分子链中的 Si-O 链节发生作用, 形成一定数量的物理交联点^[32]。修饰后的 GO 与硅橡胶中的 Si-O 链节的界面接触方式切换为主要通过 SiO_2 来实现, GO 和 SiO_2 共同作用, 对硅橡胶力学性能达到了协同增强的效果。GOS 填充的硅橡胶的最优拉伸强度超过空白胶的 7 倍, 超过 GO 填充硅橡胶拉伸强度的 2 倍, 优于现有(氧化)石墨烯/有机硅复合材料(<1 MPa)的文献报道结果^[33-35]。图 7b 为室温硫化硅橡胶的撕裂强度和各类填料填充量之间的关系曲线。由图可知, 撕裂强度随着填料添加量的增大而提高。用未修饰的 GO 填充 30wt% 时, 硅橡胶的撕裂强度仅为 1.62 kN/m。GO 经修饰后, 当 GOS 在硅橡胶中的质量分数为 5wt%、10wt%、20wt%、30wt% 和

40wt% 时, 撕裂强度提高到 1.05, 1.73, 2.81, 4.09, 6.46 kN/m。

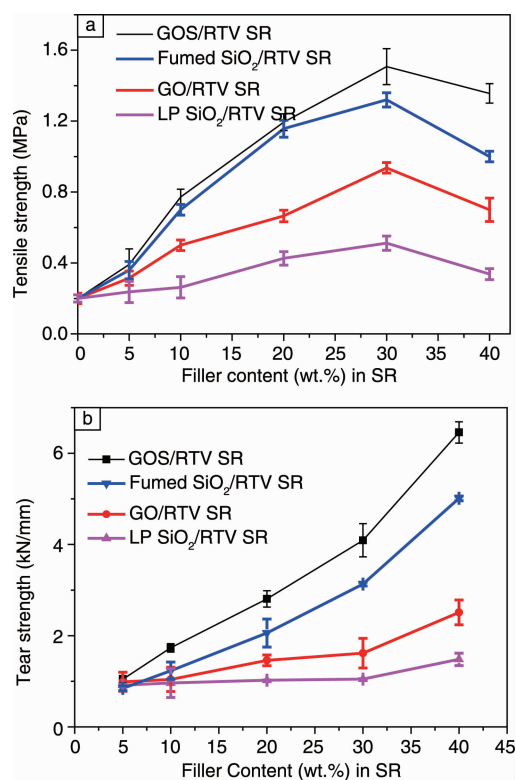


图7 室温硫化硅橡胶以 GO、气相法 SiO_2 、LP SiO_2 和 GOS 为增强填料时的拉伸强度(a)和撕裂强度(b)

Fig. 7 Tensile strength (a) and tear strength (b) of RTV SR filled by GO, fumed SiO_2 , deposited SiO_2 and GOS

由此可见, 同等填充份数下 GOS 对硅橡胶撕裂强度的改善高于未修饰的 GO。按照拉伸强度和撕裂强度的提高程度从高到低将填料进行排序为: GOS > 气相 SiO_2 > GO > LP SiO_2 。修饰后的 GO 对室温硫化硅橡胶的力学性能的提升效果超过了未修饰的 GO 和 SiO_2 。首先, GO 通过修饰提高了与硅橡胶的相容性, 和未修饰的情形相比, 在硅橡胶中的剥离程度更高、比表面积和力学强度等性能利用得更充分, 填料与有机硅分子之间的相互作用如氢键等也相应增强, 提高了应力传递效果。其二, 修饰剂 SiO_2 本身也是一种较好的增强填料, 除了提高 GO 与硅橡胶之间的相容性, SiO_2 本身也起到一定的力学增强效果, 特别是以 GO 为基底时 SiO_2 的尺寸降低到更小的纳米级, 比表面积得到提高, 有利于更好地与 GO 共同作用, 对硅橡胶力学性能达到协调增强的效果。此外, 复合填料 GO 跨维度的微观形态也起到重要作用。零维的 SiO_2 对硅橡胶力学性能的增强是通过点接触模式实现的, 二维的 GO 是通过面接触模式实现的。GOS 在硅橡胶中则是通过点和面两种增强模式, 是跨尺度和跨维度

的综合增强效应, 更有利于形成大面积的立体增强网络, 从而体现出优于 GO 和 SiO_2 的增强性能。

各种填料填充的室温硫化硅橡胶的杨氏模量如图 8a ~ 8d 所示。对于 GOS(图 8a)、LP SiO_2 (图 8c) 和气相法 SiO_2 (图 8d) 而言, 随着填料用量的增加, 室温硫化硅橡胶的杨氏模量均是先增大后减小, 且在填充量为 30wt% 时杨氏模量达到最大值, 这 3 种填料在成分上共同的特点是含有 SiO_2 。GO 经过 SiO_2 修饰后, 填充硅橡胶后的杨氏模量比修

饰前有所提高, 以添加 30wt% 为例, GOS/RTV SR 的杨氏模量(2.57 MPa)比 GO/RTV SR 的(1.41 MPa)提高了 83%, 可以和石墨烯的效果相媲美^[36, 37]。而对于未经修饰的 GO(图 8b)而言, 在本实验填料用量范围内, 杨氏模量随着填料用量的增大而升高, 未出现下降趋势。这是由于缺少了 SiO_2 的修饰, GO 与硅橡胶材料两相界面之间的作用方式、强弱均发生了较大变化, 体现出不同的变化趋势。

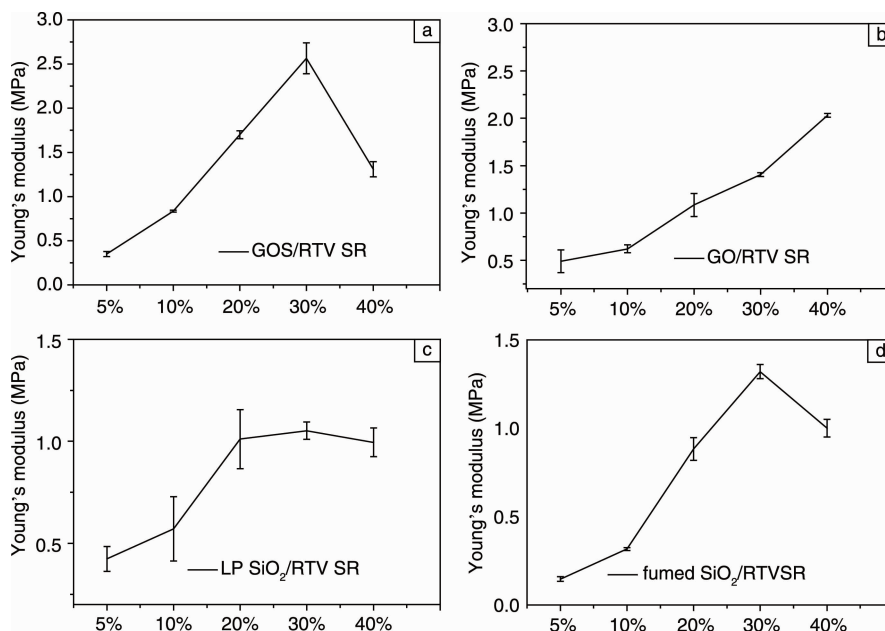


图 8 各种填料填充的室温硫化硅橡胶的杨氏模量: (a)GOS/RTV SR, (b)GO/RTV SR, (c)LP SiO_2 /RTV SR, (d)fumed SiO_2 /RTV SR

Fig. 8 Young's modulus of RTV SR composites: (a) GOS/RTV SR, (b) GO/RTV SR, (c) LP SiO_2 /RTV SR, (d) fumed SiO_2 /RTV SR

以制备的硅橡胶复合材料作为黏合剂, 测得其对铝片的粘接性能如图 9 所示。由图 9a 可知, GO/RTV SR、GOS/RTV SR、气相法 SiO_2 /RTV SR、LP SiO_2 /RTV SR 作为黏合剂时对铝片的拉伸剪切粘接强度分别为 0.46, 1.63, 1.06, 0.55 MPa。由此可见, GO 经过纳米 SiO_2 修

饰后, 作为硅橡胶的填料时粘接性能提高了 3~4 倍, 且优于气相法 SiO_2 及 LP SiO_2 的作用。图 9b 是 GO/RTV SR、GOS/RTV SR、气相法 SiO_2 /RTV SR、LP SiO_2 /RTV SR 作为铝片黏合剂时拉伸剪切粘接测试后的数码照片。经粘接性能测试后, 每组铝片搭接位置处的胶料基

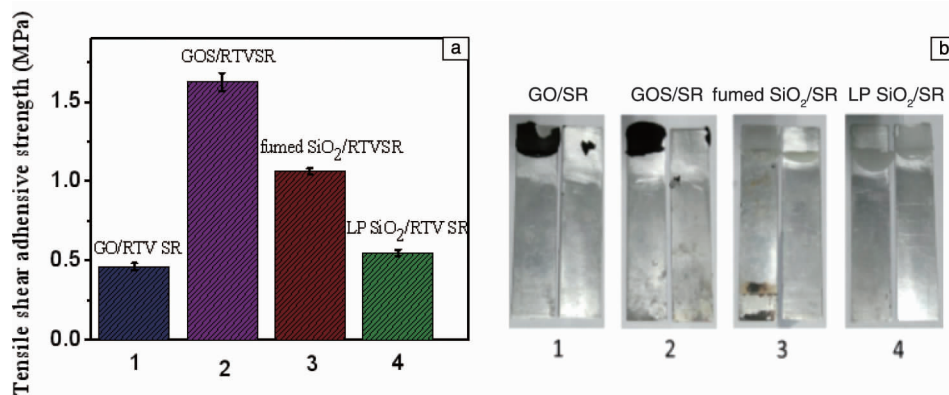


图 9 各种填料填充的室温硫化硅橡胶对铝片的粘接性能: (a)样品的拉伸剪切粘接强度, (b)经粘接性能测试后的 4 组铝片

Fig. 9 Tensile shear adhesive strength of Filler/RTV SR (a), photos of four groups of aluminum sheets after tests (b)

本都残留在一只铝片上, 而另一只铝片上基本无残留, 说明当外界施加的拉伸剪切力增大到一定数值、并超过了胶料与铝片之间的粘接力时, 胶料与金属基材发生物理脱离。总体来说, 该黏合剂的制备过程和使用方法简单, 常温即可固化, 力学强度高、黏合性能和柔韧性好, 除了具有优异的电绝缘性能外, 还兼具防潮、防尘、防震功能, 固化后有弹性, 耐高温、耐臭氧、耐紫外线、耐化学性能, 室温下放置时间越长粘合效果越好。修饰后的 GO 对硅橡胶拉伸强度、撕裂强度、粘接强度的改善, 使得它在多种领域展现良好应用前景。比如, 填充后的室温硫化硅橡胶可较好地适应复杂的气候环境, 适用于太阳能电池板的密封胶、动力电池的防震或导热灌封胶、也可作为工业建筑、汽车、生产设备、军用或民用飞机、武器、装备零部件的黏合剂。

4 结 论

本文以 GO 为模版、正硅酸四乙酯为前驱体、采用原位生长方法在 GO 片层上修饰 SiO_2 纳米粒子, 制备了室温硫化硅橡胶的新型补强填料 GOS, 研究了硅橡胶复合材料的力学性能和黏合性能。和未经修饰的 GO 相比, 制备的 GOS 对硅橡胶复合材料表现出更强的力学补强效果, 使室温硫化硅橡胶的拉伸强度和撕裂强度均得到显著提升。当 GOS 在室温硫化硅橡胶中添加 30wt% 时, 拉伸强度和撕裂强度分别可达 1.51 MPa 和 4.09 kN/m, 均达到相同添加份数下 GO 填充的硅橡胶的力学性能的 2 倍以上。同时, GOS/RTV SR 显现出优异的粘接性能, 对铝片的粘接强度(1.63 MPa)比 GO/RTV SR 提高了 3 ~ 4 倍。

参考文献 References

- [1] Shreya H D, Chuncheng G, Alex W R, et al. *ACS Nano* [J], 2016, 10 (8): 7515–7522.
- [2] Liang K, Chao G. *Nanoscale* [J], 2011, 3(2): 519–528.
- [3] Mrlik M, Il cirková M, Plachý T, et al. *J Ind Eng Chem* [J], 2018, 57: 104–112.
- [4] Tong H, Bai W L, Yue S H, et al. *J Mater Chem A* [J], 2016, 4 (29): 11256–11263.
- [5] Yue S H, Tong H, Lu L, et al. *J Mater Chem A* [J], 2017, 5(2): 689–698.
- [6] Xia X F, Hao Q L, Lei W, et al. *J Mater Chem* [J], 2012, 22(33): 16844–16850.
- [7] Suzuki N, Kiba S, Kamachi Y, et al. *Phys Chem Chem Phys* [J], 2012, 14(10): 3400–3407.
- [8] Ding X F, Zhou S X, Gu G X, et al. *J Mater Chem* [J], 2011, 21 (17): 6161–6164.
- [9] Ponnamm D, Sadasivuni K K, Grohens Y, et al. *J Mater Chem C* [J], 2014, 2(40): 8446–8485.
- [10] Jung J, Lee K M, Baek S H, et al. *RSC Adv* [J], 2015, 5(89): 73162–73168.
- [11] Li Y L, Li M J, Pang M L, et al. *J Mater Chem C* [J], 2015, 3 (21): 5573–5579.
- [12] Hou Y, Wang D R, Zhang X M, et al. *J Mater Chem C* [J], 2013, 1(3): 515–521.
- [13] Parviz D, Yu Z, Hedden R C, et al. *Nanoscale* [J], 2014, 6(20): 11722–11731.
- [14] Valentini L, Bon S B, Pugno N M. *Compos Sci Technol* [J], 2016, 134: 125–131.
- [15] Lin S, Ma C M, Liao W, et al. *J Taiwan Inst Chem E* [J], 2016, 68: 396–406.
- [16] Li J, Liu X, Crook J M, et al. *Colloid Surfaces B* [J], 2017, 159: 386–393.
- [17] Verdejo R, Saiz – Arroyo C, Carretero – Gonzalez J, et al. *Eur Polym J* [J], 2008, 44: 2790–2797.
- [18] Ma W, Yang F, Shi J, et al. *Colloid Surface A* [J], 2013, 431: 120–126.
- [19] Chen Yongxing (陈永兴). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [20] Dong Xiaona (董晓娜), Chen Yanhua (陈衍华), Zhan Kaihong (湛开红), et al. *Thermosetting Resin* (热固性树脂) [J], 2015, 30 (6): 43–46.
- [21] Xu Y, Gao Q, Liang H, et al. *Polym Test* [J], 2016, 54: 168–175.
- [22] Song J, Chen C, Zhang Y. *Composites: Part A* [J], 2018, 105: 1–8.
- [23] Zhang H, Lin Y, Zhang D. *Curr Appl Phys* [J], 2016, 16: 1695–1702.
- [24] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem Mater* [J], 1999, 11(3): 771–778.
- [25] Wang L, Ye Y J, Lu X P, et al. *Sci Rep* [J], 2013, 3(11): 3568–3573.
- [26] Liu T Y, Yan H X, Chen Z Y, et al. *Chin J Chem* [J], 2016, 34 (1): 123–128.
- [27] Fang X, Huang X, Lu Z, et al. *Polym Composite* [J], 2010, 31(9): 1628–1636.
- [28] Chen J, Liu M, Chen C, et al. *ACS Appl Mater Inter* [J], 2011, 3 (8): 321–323.
- [29] Du X, He J A. *ACS Appl Mater Inter* [J], 2011, 3 (4): 1269–1276.
- [30] Wang T, Cheng C, Shen J, et al. *RSC Adv* [J], 2015, 5(80): 65084–65093.
- [31] Timin A, Rumyantsev E, Lanin S N, et al. *Mater Chem Phys* [J], 2014, 147(3): 673–679.
- [32] Wang X, Dou W. *Thermochim Acta* [J], 2012, 529: 25–28.
- [33] Gan L, Shang S, Jiang S. *Compos Part B – Eng* [J], 2016, 84: 294–300.
- [34] Song Y, Yu J, Yu L, et al. *Mater Design* [J], 2015, 88: 950–957.
- [35] Xu H, Gong L, Wang X, et al. *Compos Part A – Appl S* [J], 2016, 91: 53–64.
- [36] Tian L, Jin E, Mei H, et al. *J Bionic Eng* [J], 2017, 14: 130–140.
- [37] Gan L, Shang S, Yuen C W M, et al. *Compos Part B – Eng* [J], 2015, 69: 237–242.