

氧化石墨烯增强环氧树脂复合材料的制备及其力学性能研究

胡 涛 赵东林* 程兴旺 孟 朔 丁泽文 吴路路

(北京化工大学 材料科学与工程学院 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要:以天然石墨为原料,利用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,并对其进行 X-射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征。之后利用一种新型的有机溶剂三缩水甘油基对氨基苯酚(TGPAP)作为相转移剂和表面活性剂,将氧化石墨烯(GO)从水溶液转移到环氧树脂基体中,去除水分,加入固化剂进而得到混合液,最后利用浇铸法得到复合材料。通过万能测试拉力机对复合材料的拉伸性能和弯曲性能进行测试,结果表明氧化石墨烯的加入能够有效增强复合材料的力学性能:在添加 0.1% (质量分数)的氧化石墨烯时,复合材料拉伸强度达到最大值 77.29 MPa,与不添加氧化石墨烯相比提高了 26.60%;在添加 1.0% 的氧化石墨烯时,拉伸模量达到最大值 2 451.99 MPa,与纯环氧树脂相比提高了 21.69%。

关键词:复合材料;氧化石墨烯;环氧树脂;拉伸性能;弯曲性能

中图分类号: TQ323.5 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.06.005

引 言

环氧树脂(EP)是指在一个分子结构中含有两个或两个以上的环氧基团,并在适宜的化学试剂和温度条件下可以形成三维交联网络状固化物的化合物总称^[1]。环氧树脂具有优异的粘结性、成型性、电绝缘性和化学稳定性,被广泛应用于涂料、胶黏剂、电子电器、汽车、体育用品等各个领域。但受其自身结构影响,环氧树脂的抗冲击性能较弱,韧性相对较低,限制了其进一步的应用^[2]。氧化石墨烯(GO)是一类重要的石墨烯衍生物,具有高强、高韧以及优良的稳定性^[3],其片层边缘上连接着丰富的羟基、羧基以及环氧基等含氧官能团^[4],这些基团的存在使得 GO 具有良好的亲水性,能够均匀分散在水中,同时能够与 EP 作用形成稳定的化学键,在提升材料的力学综合性能方面可以发挥积极作用^[5-6]。张竞等^[7]指出,GO 能够显著改善 EP 的韧性,当加入质量分数 0.25% 的 GO 时,材料的冲击强度提高了 115%,

拉伸强度提高了 18%;Xiao 等^[8]以水性环氧树脂和氧化石墨烯水溶液为原料,制备了氧化石墨烯增强环氧树脂复合材料,其机械强度和弹性模量分别可提高 50% 和 19.6%。Yao 等^[9]在少量十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在下,采用水合肼还原的方法还原氧化石墨烯,然后与重氮盐反应得到改性后的氧化石墨烯,再与环氧树脂作用得到复合材料,经过测试发现在氧化石墨烯含量为 0.8% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别可以提高 37% 和 63%。上述研究虽然都能够得到性能较为良好的复合材料,但要么需要对 GO 进行改性处理,要么需要使用丙酮等有机溶剂分散,操作较为繁琐而且具有毒性。本文利用改进的 Hummers 法^[10]先制备了氧化石墨烯,然后利用氧化石墨烯分散于水的特点将其分散到水中,再利用相转移剂三缩水甘油基对氨基苯酚(TGPAP)使其转移至环氧树脂中,用一种绿色安全且简单的方法制备了氧化石墨烯环氧树脂复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

天然石墨(NG),粒径 0.045 mm,东新电碳股份有限公司;浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、双氧水、浓盐酸,北京益利精细化学品有限公司;环氧树脂 E51, WSR618,环氧值(eq/100 g) 0.48 ~ 0.54,蓝星新材

收稿日期: 2018-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(51572012)

第一作者: 男,1992年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: dlzhao@mail.buct.edu.cn

料无锡树脂厂;三缩水甘油基对氨基苯酚(TG-PAP)、固化剂甲基四氢苯酐(MeTHPA),北京化学试剂公司;促进剂2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚DMP-30,国药集团化学试剂有限公司。以上试剂若无特别说明均为分析纯。

X-射线光电电子能谱仪, ESCALAB 250, 美国 THERMOVG 公司;傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet Antaris II, 美国 Thermo 公司;电子万能材料试验机, Instron™ 5567, 美国 Instron 公司;扫描电子显微镜, S-4700, 日本日立公司。

1.2 实验样品的制备

1.2.1 氧化石墨烯

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,具体过程如下:称量 1.5 g NaNO_3 、3 g 天然石墨溶于 69 mL 98% 的浓硫酸中,将混合液放入冰水浴中磁力搅拌 15 min;称取 9 g 高锰酸钾,在 5 min 内缓慢加入,搅拌 20 min,在此过程中温度保持在 20 °C 以下;然后将温度升高到 35 °C,加保鲜膜防止液体溅出,继续搅拌反应 1 h;随后加入 138 mL 去离子水升温至 95 °C 以上,持续反应 15 min;继续加入提前预热至 50 °C 的去离子水 420 mL,再加入 30 mL 双氧水终止反应,溶液变为亮黄色;将热浆离心过滤,并用 5% 的稀盐酸溶液洗涤,离心得到沉淀;取出沉淀物,加入 500 mL 去离子水,再次进行超声和离心处理,然后将离心后的上层清液加入稀盐酸,充分搅拌后再次离心,得到沉淀;在 65 °C 烘箱干燥 36 h,得到氧化石墨烯。

1.2.2 氧化石墨烯增强环氧树脂复合材料

首先称取适量的氧化石墨烯溶于去离子水中,搅拌几分钟,并超声 3 h,按照 4:1 的质量比称取 70 g E51 环氧树脂和 17.5 g 萃取剂 TGPAP 混合均匀,超声 1 h;然后将氧化石墨烯水溶液倒入混合液中,室温下玻璃棒搅拌 5 ~ 15 min,直至上层变清,倒出上层液体,60 °C 搅拌 6 ~ 10 h,80 °C 真空干燥 8 ~ 12 h,以保证水分完全除去;再加入 49 g 固化剂 MeTHPA,超声 0.5 h,随后加入 0.7 g 促进剂 DMP-30,继续超声 0.5 h;接着将混合液置于 60 °C 真空烘箱脱气泡 0.5 h,再倒入提前预热并涂好脱模剂的哑铃型和矩形模具中,放入烘箱,升温固化。固化条件为:90 °C,1 h;130 °C,2 h;150 °C,2 h。然后自然冷却,脱模得到样条,并按照 GB/T 2567—2008 标准对样条进行加工。样品中氧化石墨烯的含量(质量分数)分别为 0、0.1%、0.2%、0.5%、1.0%。

1.3 测试与表征

采用 X-射线衍射仪测试天然石墨和氧化石墨烯的 XRD 谱图,测试范围 5° ~ 90°;采用傅里叶变换红外光谱仪测试天然石墨和氧化石墨烯的 FT-IR 谱图,样品质量 1 mg;采用万能材料试验机对氧化石墨烯环氧树脂复合材料进行拉伸性能和弯曲性能测试,测试速度 2 mm/min;采用扫描电子显微镜观察复合材料的弯曲断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的表征结果

2.1.1 XRD 谱图

图 1 是天然石墨和氧化石墨烯的 XRD 谱图,可以发现天然石墨在 $2\theta = 26.76^\circ$ 、氧化石墨烯在 $2\theta = 11.96^\circ$ 各自出现了一个明显的衍射峰。其中,天然石墨对应的是 002 特征峰,说明天然石墨具有高度规整的片层结构;氧化石墨烯对应的是 001 特征峰,说明天然石墨经过氧化后结构被破坏。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$,结合测试条件(使用 Cu 靶,所以 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, n 取 1),可以算出天然石墨和氧化石墨烯的层间距 d 分别为 0.333 nm 和 0.739 nm。比较两者可以发现,氧化石墨烯的层间距比天然石墨增加了 1.22 倍。这其中的原因是,天然石墨在氧化过程中,其片层表面插入了羟基、羧基等含氧官能团,导致晶格沿 C 轴增大,破坏了天然石墨的原有结构,使得层间距增大;再加上氧化石墨烯由于含有大量的极性含氧官能团,与极性分子比较容易结合,因此其层间距进一步增大。

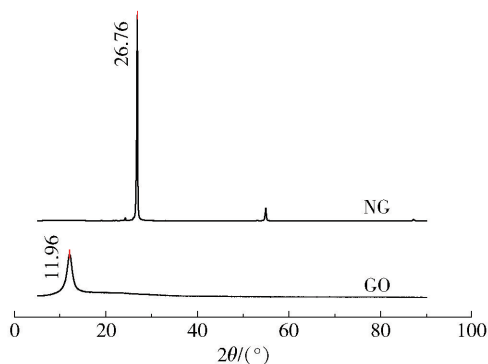


图 1 天然石墨和氧化石墨烯的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of natural graphite and graphene oxide

2.1.2 FT-IR 谱图

图 2 是天然石墨和氧化石墨烯的 FT-IR 谱图。可以看到,天然石墨被氧化前在 3430 cm^{-1} 处和

1 630 cm^{-1} 处出现了吸收峰,这两个峰分别代表—OH 和 C=C 的红外吸收峰,说明天然石墨片层本身就含有此两种基团。利用 Hummers 法得到的氧化石墨烯在 3 430 cm^{-1} 附近出现了更宽的吸收峰,表明氧化石墨烯中的—OH 出现了伸缩振动;同时在 1 730 cm^{-1} 处出现了 C=O 的伸缩振动峰,在 1 050 cm^{-1} 出现了环氧基团 C—O—C 的伸缩振动峰;而在 1 400 cm^{-1} 、1 230 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别属于叔羟基和 C—O 基团的伸缩振动峰。以上数据表明,天然石墨得到了良好的氧化,生成的氧化石墨烯中含有大量的极性基团。

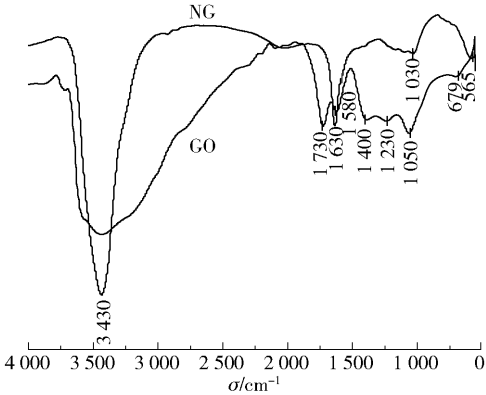


图 2 天然石墨和氧化石墨烯的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of natural graphite and graphene oxide

2.2 氧化石墨烯增强环氧树脂复合材料的力学性能

2.2.1 拉伸性能

图 3 是不同 GO 含量下,以 MeTHPA 为固化剂的 GO/EP 复合材料的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率曲线。由图 3(a)可知,GO/EP 复合材料的拉伸强度在 GO 含量 0.1% 时达到最大值 77.29 MPa,相对于纯的 EP 材料提升了 26.60%;由图 3(b)可

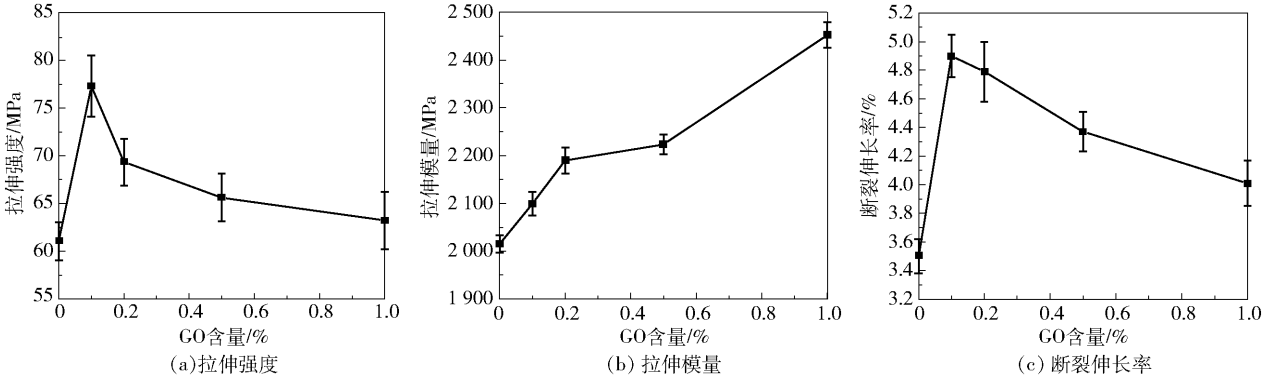


图 3 以 MeTHPA 为固化剂的 GO/EP 复合材料的拉伸强度、拉伸模量与断裂伸长率

Fig. 3 Tensile strength, tensile modulus, and elongation at break of GO/EP composites prepared with MeTHPA as the curing agent

以发现,当 GO 含量为 1.0% 时,GO/EP 复合材料的拉伸模量有一个比较大的增幅,达到了最大值 2 451.99 MPa,与纯树脂相比提高了 21.69%;对于图 3(c),当 GO 含量为 0.1% 时,GO/EP 复合材料的断裂伸长率最大,达到 4.90%。可以看出,拉伸强度和断裂伸长率随着 GO 含量的增加都呈现同样的先增加后减小的趋势,而拉伸模量则是一直增大。这是因为对于拉伸强度来说,当 GO 含量较小时能够均匀分散在环氧树脂中,从而起到增强作用;而高含量的 GO 则会在环氧树脂中出现聚集现象,进而影响复合材料的拉伸强度;拉伸模量一般与整个体系的增强体 GO 组分有关,组分增加,模量增大。

2.2.2 弯曲性能

图 4 为不同 GO 含量下,以 MeTHPA 为固化剂的 GO/EP 复合材料的弯曲强度和弯曲模量曲线。由图 4(a)可知,随着 GO 含量的增加,GO/EP 复合材料的弯曲强度整体变化趋势为先增大后减小,当 GO 含量为 0.5% 时,GO/EP 复合材料的弯曲强度达到最大值 124.46 MPa,相比纯的 EP 材料提升了 41.16%;由图 4(b)可知,GO/EP 复合材料的弯曲模量也呈先增加后减小的趋势,当 GO 含量为 0.2% 时,GO/EP 复合材料的弯曲模量最大,为 3 212.93 MPa,和纯的树脂相比提升了 15.81%。此现象原因与 2.2.1 节类似,小含量的 GO 能够提升复合材料的弯曲性能,而当 GO 含量较高时则由于聚集现象的产生,使得复合材料性能有一定程度的下降。

2.3 弯曲断面形貌分析

图 5 是在不同 GO 含量下,以 MeTHPA 为固化剂的 GO/EP 复合材料的弯曲断面 SEM 图。其中图 5(a)、(b)是 GO 含量为 0 的纯树脂样品,图 5(c)、

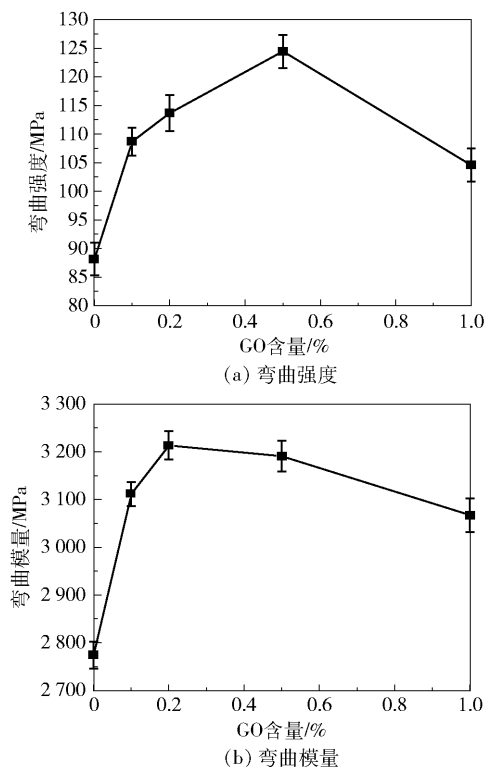


图4 以 MeTHPA 为固化剂的 GO/EP 复合材料的弯曲强度与弯曲模量

Fig. 4 Flexural strength and flexural modulus of GO/EP composites prepared with MeTHPA as the curing agent

(d) 是 GO 含量为 0.5% 的复合材料样品。由图 5 (a)、(b) 可知, 纯环氧树脂的断面十分光滑, 几乎没有明显的凸起和裂纹产生; 而由图 5 (c)、(d) 可以看出, 加入氧化石墨烯后, 复合材料的断面发生了明显的变化, 不仅变得十分粗糙且有大量褶皱, 还有附着物在其表面, 且分布较为均匀。很容易能够想到, 这些附着物就是氧化石墨烯。正是由于氧化石墨烯的加入使得复合材料的断裂方式有了一定的改变, 相当于在材料内部添加了一层缓冲带, 当材料在断裂时可以对外力作用进行一定的分散, 减少应力集中现象的产生, 吸收更多的冲击能, 从脆性断裂转变为韧性断裂, 从而达到增强复合材料性能的目的。

3 结论

本文创新性地采用一种新型的有机溶剂 TG-PAP 作为相转移剂, 以绿色、安全且高效的方法制备了氧化石墨烯环氧树脂复合材料。实验结果表明, 适宜含量的氧化石墨烯的加入能够有效提升复合材料的力学性能。就拉伸性能来说, 与纯树脂材料相比, GO/EP 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别可以提高 26.60% 和 40%, 拉伸模量可达 2 451.99 MPa; 就弯曲性能来说, GO/EP 复合材料的弯曲强度可提高 41.16%, 弯曲模量最大可达 3 212.93 MPa。

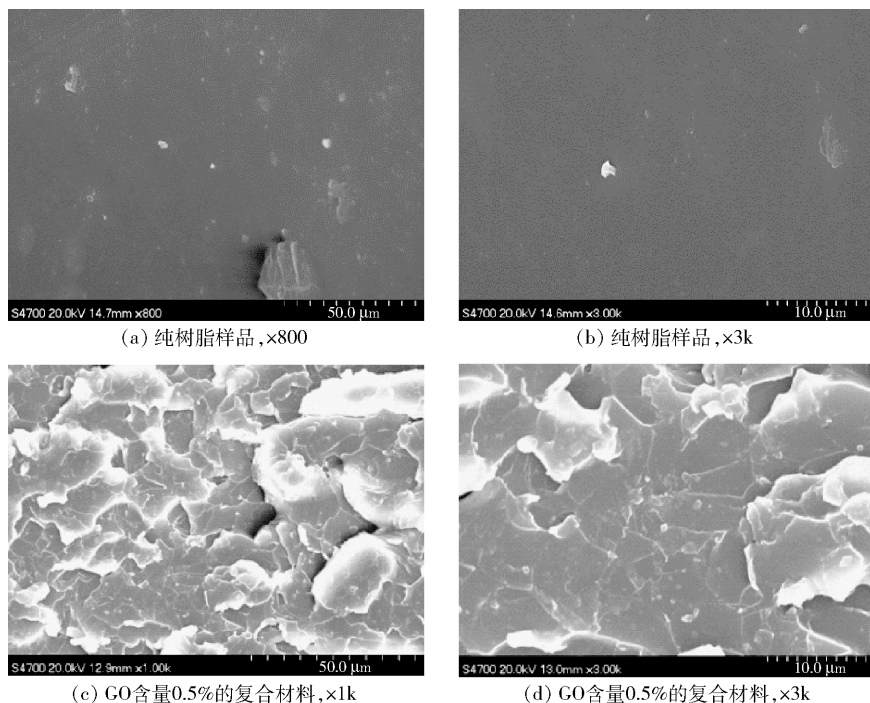


图5 以 MeTHPA 为固化剂的不同 GO 含量的 GO/EP 复合材料断面 SEM 图

Fig. 5 Cross section SEM images of GO/EP composites with different GO contents prepared with MeTHPA as the curing agent

参考文献:

- [1] 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
CHEN P, LIU S P, WANG D Z. Epoxy resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017. (in Chinese)
- [2] 闫喜春. 氧化石墨烯-碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2014.
YAN X C. Study on preparation and properties of the composite with graphene oxide-carbon nanotube/epoxy resin [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2014. (in Chinese)
- [3] ZHU Z F, CHENG S, DONG X N. The preparation and application of graphene[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(21): 3060–3064, 3071.
- [4] WANG L, LEE K, SUN Y Y, et al. Graphene oxide as an ideal substrate for hydrogen storage[J]. ACS Nano, 2009, 3(10): 2995–3000.
- [5] 徐伟华, 韦春, 吕建, 等. GO/TLCP/PF 混杂复合材料的热性能和动态力学性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(2): 163–166.
XU W H, WEI C, LÜ J, et al. Thermal properties and dynamic mechanical properties of GO/TLCP/PF hybrid composites [J]. Journal of Materials Research, 2013, 27(2): 163–166. (in Chinese)
- [6] 吕生华, 孙婷, 刘晶晶, 等. 氧化石墨烯纳米片层对水泥基复合材料的增韧效果及作用机制[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3): 644–652.
LÜ S H, SUN T, LIU J J, et al. Toughening effect and mechanism of graphene oxide nanosheets on cement matrix composites [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2014, 31(3): 644–652. (in Chinese)
- [7] 张竞, 王洪亮, 叶瑞. 水热法氧化石墨烯改性环氧树脂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 167–171.
ZHANG J, WANG H L, YE R. Preparation and mechanical properties of graphene oxide reinforced epoxy resin matrix composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(6): 167–171. (in Chinese)
- [8] XIAO W W, LIU Y, GUO S W. Composites of graphene oxide and epoxy resin assuming a uniform 3D graphene oxide network structure[J]. RSC Advances, 2016, 6: 86904–86908.
- [9] YAO H Q, HAWKINS S A, SUE H. Preparation of epoxy nanocomposites containing well-dispersed graphene nanosheets [J]. Composites Science & Technology, 2017, 146: 161–168.
- [10] HUMMERS W S JR, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

Preparation and mechanical properties of graphene oxide reinforced epoxy composites

HU Tao ZHAO DongLin* CHENG XingWang MENG Shuo DING ZeWen WU LuLu

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Graphene oxide has been prepared from natural graphite by the well-known Hummers' method with some modifications and the GO was characterized by XRD and FT-IR. Triglycidyl para-aminophenol (TGPAP) was used to facilitate direct and rapid transfer of the GO dispersion from water to an epoxy resin. The TGPAP acted not only as a phase transfer agent but also as an efficient surface modifier. Removal of the water from the epoxy resin and addition of hardener to the mixture afforded composite materials by a casting method. The tensile and flexural properties of the composites were measured with a universal tensile testing machine. The result showed that the mechanical properties were enhanced after the addition of graphene oxide. When the concentration of GO in the epoxy matrix was 0.1 wt.%, the tensile strength reached its maximum value of 77.29 MPa, which is 26.60% higher than that without GO, and the tensile modulus reached a maximum of 2451.99 MPa at a GO concentration of 1.0 wt.%, which is 21.69% higher than the corresponding value for the pure sample.

Key words: composites; graphene oxide; epoxy resin; tensile properties; flexural properties

(责任编辑: 吴万玲)