

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.008

氧化石墨烯增强环氧树脂复合材料的制备与性能^{*}

马哈亚·艾斯江,巴哈尔古丽·别克吐尔逊

(伊犁师范学院化学与环境科学学院,新疆伊宁 835000)

摘要:利用二乙烯三胺在氧化石墨烯(GO)表面引入氨基基团得到改性GO,然后与环氧树脂(EP)复合,制备出GO增强EP复合材料。性能测试结果表明,该复合材料具有良好的疏水性及力学性能。复合材料的吸水率随着改性GO含量增加先降低后提高,当改性GO含量为0.2%时,吸水率最低,浸泡12 d后吸水率为0.125%,与纯EP相比降低了81.48%,当改性GO含量继续增加,由于复合材料界面局部空隙的增加,吸水率反而大幅上升。复合材料的拉伸强度、冲击强度随着改性GO含量增加先提高后降低,当改性GO含量为0.05%时,拉伸强度、冲击强度最高,分别为50.94 MPa, 5.78 kJ/m²,相比纯EP增加了104%和90%。综合考虑,当改性GO含量为0.05%时,复合材料的分散性能、疏水性及力学性能较优。

关键词:氧化石墨烯;环氧树脂;复合材料;疏水性;力学性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0036-04

Preparation and Properties of Epoxy Composite Reinforce by Graphene Oxide

Mahaya · Aisijiang, Bahaerguli · Bieketuierxun

(College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining 835000, China)

Abstract : Graphene oxide (GO) reinforced epoxy composite is prepared successfully by adding amino groups to GO surface by using diethylenetriamine and compounding with epoxy. The results show that the composite has good mechanical properties and hydrophobic property. The water absorption firstly gradually decreases along with modified GO content, when the content is 0.2%, the composite has the lowest water absorption, after soaking 12 d water absorption is 0.125%, compared with pure epoxy resin reducing by 81.48 %, as the content continues to increase, due to the increase of pore water absorption increases significantly. With the increase of modified GO content, tensile strength and impact strength of composite increase firstly and then decrease. When the content is 0.05%, the tensile strength and impact strength are best, respectively being 50.94 MPa, 5.78 kJ / m², increasing by 104% and 90% compared to those of pure epoxy resin. Overall consideration, when modified GO content is 0.05%, the dispersion property, hydrophobic property, tensile strength, impact strength are better.

Keywords : graphene oxide ; epoxy ; composite ; hydrophobic property ; mechanical property

环氧树脂(EP)是一种通用的化学品材料,具有附着力好、耐化学品性强、刚性高、耐磨性好、收缩率低等优点,广泛应用于涂料、油墨、胶粘剂、复合材料等领域,但EP的疏水性能差、耐热性及耐冲击性差,在很大程度上限制了其应用范围^[1-3]。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的衍生物,具有良好的物理性能、热稳定性及介电性能^[4-8],但未经改性的GO在EP中分散不好,两者相容性差。笔者在GO表面引入氨基基团,利用氨基基团与环氧基团较强的化学键作用^[9-10],将改性GO与EP进行复合,制备GO增强EP复合材料。测试结果表明,该复合材料具有很好的疏水性且力学性能良好,有着广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 原材料

GO:改进的Rummers法制备,上海鼎雳化工有限公司;

二甲基甲酰胺(DMF)、二乙烯三胺、二环己基碳酰亚胺(DCC):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

双酚A型EP:828,上海市鸿新化工贸易有限公司;

^{*}国家自然科学基金项目(51362029)

联系人:马哈亚·艾斯江,博士,教授,主要研究方向为纳米材料及器件

收稿日期:2016-08-26

去离子水:自制。

1.2 仪器及设备

恒温磁力搅拌器:JB-3A 型,上海圣科仪器设备有限公司;

天平衡器:FA1004B 型,上海圣科仪器设备有限公司;

离心机:TGL-16B 型,上海安亭科学仪器厂;

真空干燥烘箱:DZF-6030 型,上海精宏实验设备有限公司;

超声波清洗机:SB-4200DT 型,上海圣科仪器设备有限公司;

数显恒温油浴锅:DU-20 型,上海一恒科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本 Hitachi 公司;

万能试验机:WDW-100H 型,上海瑞隅仪器设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,徐州安瑞自动化科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 改性 GO 的制备。

首先向干燥的三口烧瓶中依次加入 GO 200 mg, DMF 200 mL,用超声波清洗机超声处理约 2.5 h,得到 GO 悬浮液。在搅拌条件下向该悬浮液中依次加入二乙烯三胺 30 g, DCC 5 g, 超声处理 5 min,混合均匀。将三口烧瓶置于数显恒温油浴锅中加热搅拌,控制温度 120℃,约 48 h 反应完毕。向三口烧瓶中加入无水乙醇 60 mL,超声处理 5 min 混合均匀,转入烧杯中静置分层,约 12 h 分层完毕,去除上层清液,用聚四氟乙烯膜过滤下层沉淀并用乙醇、去离子水洗涤,将固体放入干燥箱中 70℃烘干至恒重,得到改性 GO。

(2) GO 增强 EP 复合材料的制备。

向烧杯中加入 EP 60 g,磁力搅拌,预热至 60℃。向干燥的三口烧瓶中依次加入一定量的改性 GO 及 50 mL DMF 超声处理约 1 h,混合均匀,转入烧杯中与 EP 混合,继续搅拌 2 h,放入真空烘箱中抽气 12 h,继续超声 2 h,冰水浴中加入 10% 的二乙烯三胺固化剂,放入真空烘箱中抽气脱气 5 min,注入玻璃模具并放入烘箱中固化,约 6 h,脱模切割加工成标准样条。复合材料试样中改性 GO 质量分数分别为 0%,0.025%,0.05%,0.1%,0.2%,0.5%。

1.4 性能测试

微观形态:取拉伸强度测试后的试样,断口经喷金处理,然后用 SEM 观察并拍照。

吸水率测试:将试样在 100℃下烘干至恒重,放入蒸馏水中浸泡,擦干后称重并计算。

拉伸性能按 ASTM D638-2008 测试,加载速度为 5 mm/min。

冲击强度按 GB/T 2571-1995 测试,无缺口冲击试样。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 SEM 分析

图 1 为不同改性 GO 含量复合材料的断面 SEM 照片。从图 1 可以看到,纯 EP 的表面非常平整;当改性 GO 含量为 0.025% 时,其在复合材料中分散得较为理想,能够均匀分散于体系中;当含量增加到 0.2% 时,出现明显的块状结构,说明此时改性 GO 已经不能完全均匀分散在体系中。随着改性 GO 含量增加,分散效果变差。

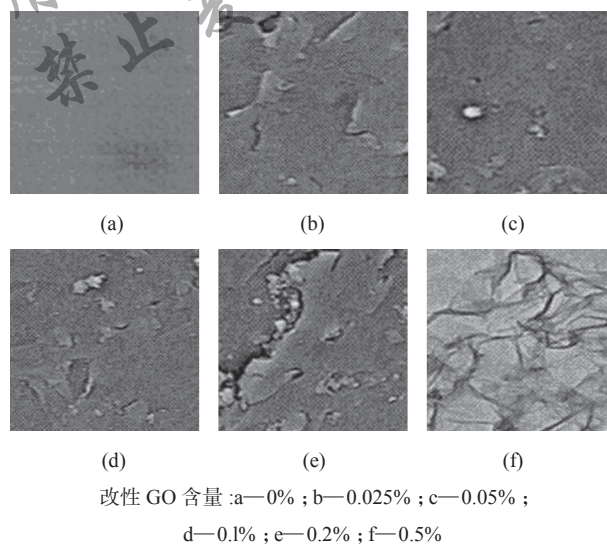


图 1 不同改性 GO 含量复合材料的断面 SEM 照片(放大 2000 倍)

2.2 复合材料的吸水率

图 2 为不同改性 GO 含量复合材料的吸水率测试结果。从图 2 可以看出,纯 EP 的吸水率比较大,疏水性能较差,随着改性 GO 的加入,复合材料的吸水率大幅下降,这是由于随着改性 GO 含量的增加,由于氨基基团与环氧基团有较强的化学键作用,使复合材料界面更加紧实,有效地降低了吸水率。当含量为 0.2% 时,复合材料的吸水率最低,疏水性能最优,浸泡 3 d 吸水率都为 0,浸泡 12 d 后吸水率为 0.125%,与纯 EP 相比吸水率降低了 81.48%。而当含量增加到 0.5% 时,由于复合材料界面局部的

空隙,吸水率反而大幅上升。

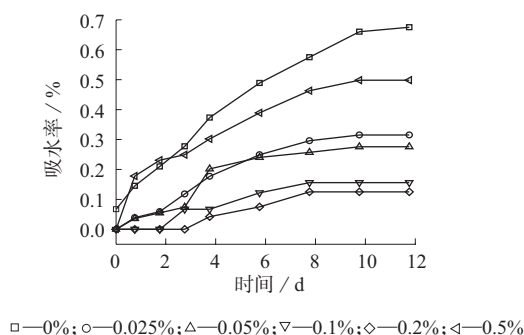


图2 不同改性GO含量复合材料的吸水率

2.3 复合材料的拉伸性能

图3为不同改性GO含量复合材料的拉伸强度。纯EP的拉伸强度为24.94 MPa;随着改性GO的加入,拉伸强度先逐渐增强,当改性GO的含量为0.025%时,拉伸强度为41.85 MPa,相比纯EP增加了68%;当含量增加到0.05%时,复合材料的拉伸强度最高,为50.94 MPa,相比纯EP增加了104%;当含量继续增加,复合材料的拉伸强度开始大幅下降,当含量增加到0.5%时,拉伸强度为25.13 MPa。

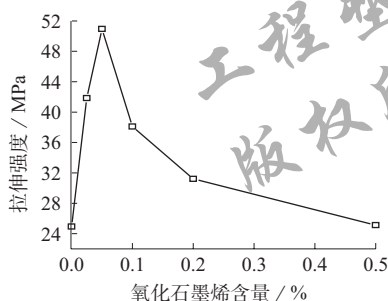


图3 不同改性GO含量复合材料的拉伸强度

这是由于当改性GO含量较低时,其在复合材料中能够均匀分散,体系应力分布均匀,因而拉伸性能增强^[11-12];而当改性GO含量较大时,在复合材料中聚集严重,体系应力分布不均,因而拉伸性能下降。

2.4 复合材料的冲击性能

图4为不同改性GO含量复合材料的冲击强度。纯EP的冲击强度为3.04 kJ/m²;随着改性GO的加入,复合材料的冲击性能先逐渐提高,当改性GO含量为0.025%时,复合材料的冲击强度为4.31 kJ/m²,相比纯EP提高了42%;当含量增加到0.05%时,复合材料的冲击强度最好,为5.78 kJ/m²,相比纯EP提高了90%;当含量继续增加,复合材料的冲击强度大幅下降,当含量增加到0.5%时,冲击强

度为1.78 kJ/m²。这也是由于当改性GO含量较低时其在复合材料中能够均匀分散,发挥增韧作用,因而冲击强度得到了提高,而当改性GO含量较大时,在复合材料中出现聚集导致冲击强度下降。

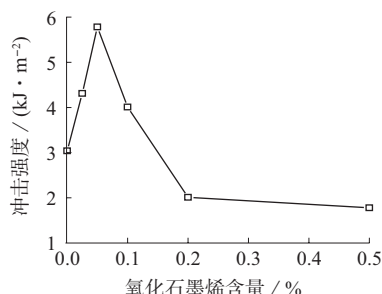


图4 不同改性GO含量复合材料的冲击强度

3 结论

(1) 利用二乙烯三胺在GO表面引入氨基基团,改进了GO与EP的相容性。

(2) 当改性GO含量小于0.2%时,其在复合材料中分散较为理想,能够均匀分散于体系中;当含量大于0.2%时,含量越大,分散效果越差。

(3) 随着改性GO的加入,复合材料的吸水率大幅下降,当改性GO含量为0.2%时,复合材料的吸水率最低,疏水性能最优,浸泡3 d吸水率都为0,浸泡12 d后吸水率为0.125%,与纯EP相比吸水率降低了81.48%;当含量继续增加,由于复合材料界面局部的空隙增加,吸水率反而大幅上升。

(4) 随着改性GO的加入,复合材料的力学性能先提高后降低,当改性GO含量为0.05%时,复合材料的力学性能最好,拉伸强度为50.94 MPa,冲击强度为5.78 kJ/m²,相比纯EP分别提高了104%和90%;当含量继续增加,改性GO在复合材料中聚集严重,复合材料的力学性能开始大幅下降。

参考文献

- [1] 李拯. 氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的界面改性与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
Li Zheng. Research on interface and properties of graphene oxide / epoxy composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [2] 单继业. 咪唑改性氧化石墨烯及其在环氧树脂中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
Shan Jiye. Preparation of imidazole-functionalized graphene oxide and the application in the epoxy resin[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [3] 陈东. 石墨烯材料增强高分子基复合材料的制备与性能研究[D].

- 南京:南京理工大学,2015.
- Chen Dong. Study on the preparation and properties of polymer-based composites reinforced by graphene materials[D]. Nanjing University of Science & Technology,2015.
- [4] 林逸凡. 氧化石墨烯改性/复合材料性能研究 [D]. 镇江:江苏科技大学,2015.
- Lin Yifan. Modification of graphene oxide and preparation and properties of modified graphene oxide/epoxy resin composites[D]. Zhenjiang:Jiangsu University of Science and Technology,2015.
- [5] 叶国锐,晏义伍,曹海琳. 氧化石墨烯改性玄武岩纤维及其增强环氧树脂复合材料性能 [J]. 复合材料学报,2014,31(6):1402-1408.
- Ye Guorui, Yan Yiwu, Cao Hailin. Basalt fiber modified with graphene oxide and properties of its reinforced epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2014,31(6):1402-1408.
- [6] 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(6):167-171.
- Zhang Jing, Wang Hongliang, Ye Rui. Preparation and properties of hydrothermal graphene oxide modified epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2015(6):167-171.
- [7] 周宏,朴明昕,李芹,等. 氧化石墨烯纳米片/环氧树脂复合材料的制备与性能 [J]. 复合材料学报,2015,32(5):1309-1315.
- Zhou Hong, Pu Mingxin, Li Qin, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2015,32(5):1309-1315.
- [8] 王玉,高延敏,韩莲,等. 偶联剂改性氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的研究 [J]. 现代塑料加工应用,2015(5):44-48.
- Wang Yu, Gao Yanming, Han Lian, et al. Study on coupling agent-modified graphene oxide/epoxy resin composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications,2015(5):44-48.
- [9] 谢卫刚,赵东林,景磊,等. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程,2012(9):129-132.
- Xie Weigang, Zhao Dongling, Jing Lei, et al. Graphene/epoxy preparation and mechanical properties of composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2012(9):129-132.
- [10] 唐功庆. 环氧树脂/石墨烯功能纳米复合材料制备及其性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2014.
- Tang Gongqing. Function and properties of epoxy/graphene functional nano composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2014.
- [11] 王中锋,张鹏可,杨素青,等. 浇铸成形环氧树脂基复合材料板的制备技术 [J]. 河南科学,2015,33(6):924-928.
- Wang Zhongfeng, Zhang Pengke, Yang Suqing, et al. Preparative Technique of epoxy resin matrix composite panel by casting[J]. Henan Science,2015,33(6):924-928.
- [12] 徐淑权,蔡建,秦旭锋,等. 液晶环氧树脂增韧改性E-51树脂体系性能研究 [J]. 包装工程,2016,37(5):99-102.
- Xu Shuquan, Cai Jian, Qin Xufeng, et al. Performance of resin system of E-51 toughened by liquid-crystalline epoxy resin[J]. Packaging Engineering,2016,37(5):99-102.
- (上接第35页)
- [15] 高翠丽,夏延致,纪全,等. 聚乳酸的改性研究 [J]. 材料导报,2006,20(s1):372-374.
- Gao Cuili, Xia Yanzhi, Ji Quan, et al. Research of poly(lactic acid) modification[J]. Materials Review,2006,20(s1):372-374.
- [16] 李雅明,卢伟,杨钢,等. 聚乳酸的改性研究及应用 [J]. 胶体与聚合物,2009,27(1):45-47.
- Li Yaming, Lu Wei, Yang Gang, et al. Modification and apply of biodegradable polyester[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer,2009,27(1):45-47.
- [17] 甘学辉,马晓建,刘强,等. 基于 Polyflow 十字形纤维挤出成形过程的模拟计算 [J]. 纺织学报,2011,32(7):132-136.
- Gan Xuehui, Ma Xiaojian, Liu Qiang, et al. Numerical simulation research of extrusion-forming process of cross fibers based on Polyflow[J]. Journal of Textile Research,2011,32(7):132-136.
- [18] 王燕,高林. 缓释型无机抗菌材料的研究与应用 [J]. 化工中间体,2009,32(4):13-17.
- Wang Yan, Gao Lin. The research and applications of the sustained-release type inorganic antibacterial agents[J]. Chemical Intermediate,2009,32(4):13-17.
- [19] 刘淑强,戴晋明,贾虎生,等. 纺长丝用聚乳酸切片的干燥工艺 [J]. 纺织学报,2012,33(7):21-25.
- Liu Shuqiang, Dai Jinming, Jia Husheng. Drying process of polylactic acid chip for spinning filaments[J]. Journal of Textile Research,2012,33(7):21-25.
- [20] 邢彦军,宋阳,吉友美,等. 银系抗菌纺织品的研究进展 [J]. 纺织学报,2008,29(4):12-13.
- Xing Yanjun, Song Yang, Ji Youmei, et al. Advances in antimicrobial finishing for textiles based on silver[J]. Journal of Textile Research,2008,29(4):12-13.