

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.007

尿素功能化石墨烯及其对酚醛树脂性能的影响

高延杰,李锦文,张清辉,魏海生,李传校,张俊华

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:采用尿素对氧化石墨烯(GO)进行化学修饰,一步法合成了可稳定分散在乙醇中的尿素功能化石墨烯(UFG),同时采用溶液共混法制备了酚醛树脂(PF)/UFG复合材料。X射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光子能谱(XPS)、热重(TG)分析和扫描电子显微镜(SEM)等分析表明,尿素对GO同时起到了接枝改性和还原的作用,所得UFG在PF中可均匀分散,并且可提高PF的残炭率,当UFG质量分数仅为0.1%时900℃残炭率较纯PF可提高4%。在该含量下,PF/UFG/CF复合材料的弯曲弹性模量较未加UFG时可提高13.0%,线烧蚀率和质量烧蚀率没有明显变化。

关键词:尿素;石墨烯;功能化;酚醛树脂

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0030-05

Preparation of Functionalized Graphene with Urea and Its Effects on Properties of Phenolic Formaldehyde

Gao Yanjie, Li Jinwen, Zhang Qinghui, Wei Haisheng, Li Chuanxiao, Zhang Junhua

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: A novel chemical functional graphene (UFG) was achieved with urea as modified agent in one step, which could disperse homogeneously in ethanol solvent. Meanwhile the phenolic formaldehyde (PF)/UFG composites were prepared by solution mixing with different amount of UFG. XRD, FTIR, XPS, TG and SEM characterizations show that GO is grafting-modified and reduce simultaneously by urea. After adding UFG, it can be dispersed uniformly and stably in PF matrix, the char yielding of PF/UFG composites with only 0.1% amount UFG at 900℃ increases by 4% comparing with pure PF. With the content the flexural modulus of PF/UFG/CF composite increases by 13.0% comparing with PF/CF composite. There is no obvious changes about the linear ablative rate and mass ablative rate.

Keywords: urea; graphene; functionalization; phenol formaldehyde

石墨烯是一种由 sp^2 碳原子六方堆积而成的二维碳材料,厚度仅为0.34 nm,是目前世界上最薄的材料。石墨烯具有突出的力学性能^[1-3](拉伸弹性模量可达1100 GPa,断裂强度可达125 GPa),且高温热稳定性极为突出,在聚合物基复合材料领域具有较大应用前景。石墨烯表面完全惰性使其难以分散到有机溶剂中,与树脂基体之间浸润性差。但石墨烯的前驱体氧化石墨烯(GO)表面含有大量含氧官能团,利用这些含氧基团的活性对GO进行功能化可以得到结构接近完整石墨烯的功能化石墨烯。功能化石墨烯具有一定的表面活性,可以在有机溶剂中达到一定浓度的分散,并与聚合物基体之间发生相互作用。

酚醛树脂(PF)是最重要的一种烧蚀材料基体,现有耐烧蚀PF主要以醇类为溶剂。随着航空航天以及兵器工业的发展,对烧蚀材料的性能提出了更

高的要求。将功能化石墨烯与PF复合,有望获得残炭率更高、力学性能更好、耐烧蚀性能更优异的复合材料。笔者采用尿素对GO进行功能化,一步法制备了可稳定分散在乙醇和耐烧蚀PF中的尿素功能化石墨烯(UFG),并采用溶液共混法制备了PF/UFG及其碳纤维(CF)复合材料,分析了尿素对GO的功能化效果及其对PF性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

石墨粉:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;
高锰酸钾($KMnO_4$)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓磷酸(H_3PO_4):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;
过氧化氢(H_2O_2)、尿素(CON_2H_4)、氨水($NH_3 \cdot H_2O$):分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂;

联系人:高延杰,硕士研究生,主要从事热防护材料研究

收稿日期:2015-10-10

无水乙醇(C_2H_5OH):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

酚醛树脂(PF):质量分数为50%的乙醇溶液,自制;

助剂A:自制;

CF布:T700 12K,日本东丽(TORAY)株式会社。

1.2 主要仪器与设备

智能水浴锅:DF-101S型,郑州予华仪器制造有限公司;

鼓风烘箱:FXB101-3型,上海树立仪器仪表有限公司;

高速离心机:TG-16WS型,金坛市文华仪器有限公司;

超声波分散仪:KC-350W型,济宁高新区科源超声仪器设备厂;

电子天平:JJ2000B型,双杰测试仪器厂;

平板硫化机:XLB-D型,中国浙江湖州宏图机械有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:X'Pert Pro型,荷兰PANalytical公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum 400型,美国Perkin-Elmer公司;

X射线光子能谱(XPS)仪:PHI5300型,美国Perkin-Elmer公司;

热重分析(TG)仪:STA 449C型,德国Netzsch公司;

扫描电子显微镜(SEM)仪:SUPRATM55型,德国蔡康公司;

弯曲应力试验机:RGT-10A型,美国MTS公司;

烧蚀试验机:YS-iv型,中国航天科技集团44所。

1.3 试样制备

(1) GO的制备。

采用Modified Hummers^[4]法制备GO。

(2) UFG的制备。

取200.00 mg制备的GO超声分散于200 mL去离子水中,加入8.00 g尿素后加氨水至pH=10,95℃回流搅拌3 h。反应结束后,分别用水和乙醇离心洗涤3次至中性,产物记为UFG。

(3) PF/UFG复合材料的制备。

采用溶液共混法制备PF/UFG复合材料。首

先将UFG配成0.2 mg/mL的乙醇溶液,超声条件下加入一定量PF,超声均匀后在60℃下对树脂溶液进行搅拌至溶剂全部挥发,在 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下30 min一步固化。石墨烯在聚合物中的添加量一般较低,为了研究不同UFG含量对树脂性能的影响,选择UFG的质量分数分别为0%,0.05%,0.1%,0.5%。

(4) PF/UFG/CF复合材料的制备。

按照上述方法将UFG添加到PF中,将PF/UFG与助剂A按质量比19:1混合均匀后浸涂到CF布表面,PF和CF的质量比控制在0.7~1.0之间。所得预浸布晾置于通风处24 h,然后裁成250 mm×250 mm模块。采用模压成型制备试样,成型之前于80℃下预烘5 min,固化时间为1.5 min/mm,固化温度为 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$,成型压力为10 MPa,降温至室温出模。

1.4 性能测试与表征

XRD分析:连续记录扫描,管电压40 kV,管电流40 mA,Cu K_α 辐射($\lambda=0.154$ nm),扫描速度 $2^\circ/\text{min}$;

FTIR分析:采用ATR衰减全反射法直接进样,扫描范围为 $4000 \sim 400$ cm^{-1} ;

XPS分析:分辨率0.8 eV,所得能谱图用XPS PEAK4.1软件分峰,进行高斯-洛伦兹混合拟合;

TG分析:氮气气氛,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;

SEM分析:用导电胶将断面样品粘在样品台上,断面喷金处理后进行测试;

弯曲性能按照GB 1449-2005测试;

烧蚀性能按照GJB 323A-1996测试。

2 结果与讨论

2.1 UFG的研究

(1) XRD分析。

图1为GO和UFG的XRD谱图。从图1可以看出,GO在 $2\theta=10.1^\circ$ 处出现的尖锐峰是GO(001)面的衍射峰,表明石墨已完全剥离^[5]。与尿素反应3 h之后,该衍射峰位置向右移至 $2\theta=11.1^\circ$,强度变小,同时 $2\theta=23.4^\circ$ 处出现了石墨烯(002)面的衍射峰,说明GO被尿素/氨水体系还原后,含氧官能团减少,致使层间距变小^[6-7]。

(2) FTIR分析。

图2为GO及UFG的FTIR谱图。从图2可以看出,GO表面含有大量含氧基团,与尿素反应3 h之后, 3300 cm^{-1} 处羟基峰几乎消失, 1720 cm^{-1}

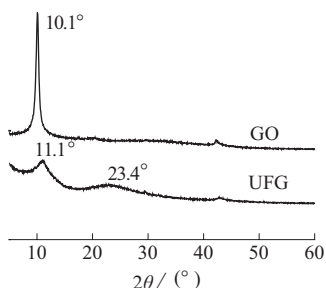


图1 GO和UFG的XRD谱图

处的羰基吸收峰变得非常弱, 1035 cm^{-1} 处羰基的 C—C 伸缩振动吸收峰强度也明显降低, 1163 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 处的环氧基伸缩振动吸收峰几乎消失, 说明尿素 / 氨水对 GO 起到还原作用, 含氧官能团的数量大量减少^[8-9]。同时, 1410 cm^{-1} 和 1560 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—N 对称和不对称伸缩振动吸收峰, 说明尿素与 GO 表面的含氧基团发生接枝反应形成了 C—N 键。综合上述结果可以说明, 尿素对 GO 同时起到还原和接枝改性的作用。

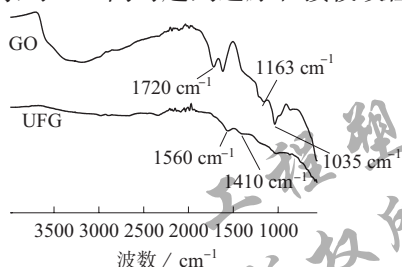


图2 GO和UFG的FTIR谱图

(3) XPS 分析。

图3为GO和UFG的XPS全谱图。从图3可以看出, UFG中的氧含量明显降低。表1为GO各功能化产物中的元素含量。

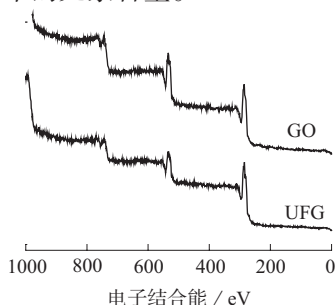


图3 GO和UFG的XPS全谱

表1 GO各功能化产物中的元素含量

元素	GO	UFG	%
C	71.71	79.84	
O	28.29	17.28	
N	0	2.89	
C/O	2.53	4.62	

从表1可知, UFG的C/O比值从2.53提高到了4.62, 同时UFG中多出了2.89%的N元素, 说明

尿素分子接枝到GO表面, 同时对GO起到了一定的还原作用。

图4为UFG的N1s XPS谱图。由图4可以发现, UFG中出现 NH_2 (399.6 eV)和 PhNC (405.8 eV)两种结合态的N原子, 其中 NH_2 代表接枝到GO表面尿素分子中的N元素, 而 PhNC 则代表与石墨烯碳六元环直接相连的N元素。后者是由尿素与环氧基发生开环反应之后直接与GO中的芳环碳原子相连引起的^[10]。由此说明尿素分子主要通过环氧基的反应对GO进行接枝改性。

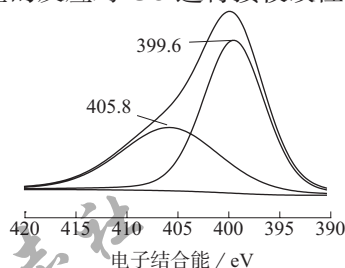


图4 UFG的N1s XPS谱图

(4) TG 分析。

图5为GO和UFG的TG曲线。由图5可见, GO在温度低于 150°C 范围内质量保持率为80%, 主要是其所吸附的水分子挥发造成的。在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 之间含氧基团发生热分解, 生成 CO , CO_2 , H_2O 等气体使得质量保持率为35%^[8]。由于尿素 / 氨水对GO起到还原作用, 致使含氧基团数量减少, 导致UFG亲水性下降, 所吸附的水分降低, 与GO相比所吸附的水分含量降低, 因此在低于 150°C 范围内挥发出的水分子数量减少, 质量保持率增加。与此同时, 还原之后UFG的含氧基团数量减少, 在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 之间由热分解生成的可挥发性气体量减少, 质量保持率明显增加。UFG的分解主要发生在 300°C 之前, 300°C 之后质量变化较小, 主要由残余的羧基、羰基、C—N等分解造成。与GO相比, 900°C 质量保持率增加了25%。

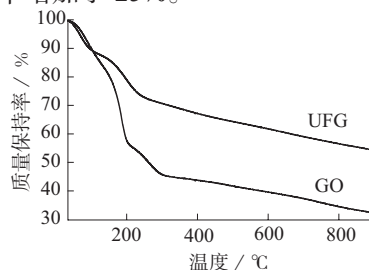


图5 GO和UFG的TG曲线

2.2 PF/UFG 复合材料的研究

(1) PF/UFG 复合材料结构分析。

图 6 为 PF 和 PF/UFG 的 FTIR 谱图。由图 6 可见,添加了 UFG 的 PF 各红外峰峰位置基本没有变化,而在 3350 cm^{-1} 处羟基伸缩振动吸收峰向低频发生位移,峰形变宽,且吸收强度有所下降。这是因为 UFG 和树脂基体之间具有较好的界面接触和相互作用, UFG 表面剩余羟基与酚羟基发生缔合,形成分子间氢键^[11]。 1610 cm^{-1} 处的吸收峰为 PF 中苯环的骨架振动吸收峰,该峰在添加 UFG 之后强度降低,因为 UFG 片层的芳环区域与树脂中的苯环发生了 $\pi-\pi$ 共轭作用,抑制了苯环的振动,从而导致其吸收强度降低。

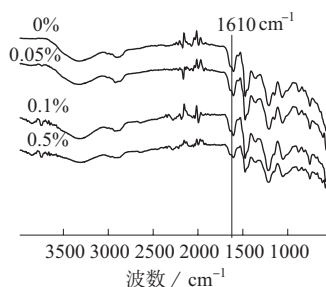
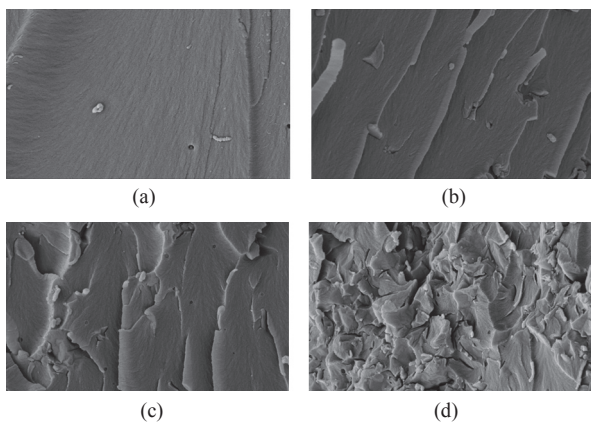


图 6 PF 和 PF/UFG 的 FTIR 谱图

采用 SEM 对添加不同含量 UFG 之后的 PF 进行形貌分析如图 7 所示(放大 10 000 倍)。由图 7 可以发现, PF 的断面较为光滑和平整,断面花纹形貌较稀疏,反映了 PF 的脆性破坏行为。添加 UFG 之后,断面出现了明显的锯齿状不规则断层,并且没有发现明显团聚的 UFG,说明 UFG 在 PF 基体中分散得比较均匀,并且与树脂基体之间发生了较强的相互作用,韧性提高。PF/UFG 复合材料的 XRD 谱图如图 8 所示。由图 8 可见, XRD 曲线只显示了 PF 的特征峰而没有 UFG 的特征峰,进一步说明 UFG 在树脂中的分散较为均匀^[13]。



UFG 含量: a—0%; b—0.05%; c—0.1%; d—0.5%

图 7 不同 UFG 含量的 PF/UFG 复合材料的 SEM 照片

(2) PF/UFG 复合材料性能分析。

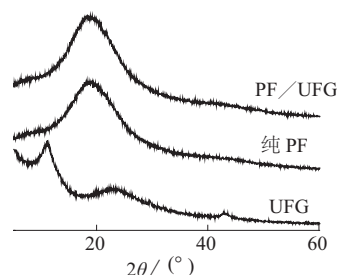


图 8 PF, UFG 和 PF/UFG 复合材料的 XRD 谱图

图 9 是 PF/UFG 复合材料的 TG 曲线。从图 9 可以看出,添加了 UFG 之后 PF 的热稳定性有所提高。从上述 FTIR 和 SEM 分析结果可以看到, UFG 在树脂基体中的分散性较好,并且与树脂中的酚羟基发生了氢键作用,同时石墨烯的芳香区域和苯环形成 $\pi-\pi$ 共轭,使得石墨烯与树脂基体之间发生较强的相互作用。随着 UFG 含量的提高,这种作用越来越明显,当质量分数提高到 0.1% 时 900℃ 质量保持率较纯 PF 可以提高 4%。而当 UFG 质量分数继续提高到 0.5% 时,复合材料的质量保持率有所下降,与 UFG 质量分数为 0.05% 时的复合材料相近。这可能是因为 UFG 比表面积较大,含量过多引起小范围内团聚,导致增强效果下降^[11]。

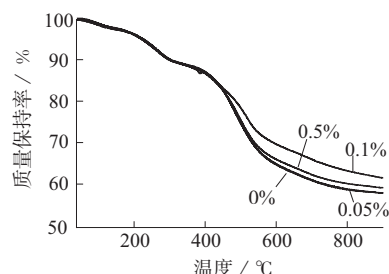


图 9 不同 UFG 含量的 PF/UFG 复合材料 TG 曲线

由 TG 分析结果可知,当 UFG 质量分数为 0.1% 时 PF 的热稳定性能最好,因此选择此含量制备 PF/UFG/CF 复合材料试样,研究 UFG 对其力学性能和耐烧蚀性能的影响。

2.3 PF/UFG/CF 复合材料的研究

表 2 为添加 UFG 前后 PF/CF 复合材料弯曲强度和弯曲弹性模量的变化情况。

从表 2 可以看出, UFG 对 PF/CF 复合材料的弯曲强度几乎没有影响,但弯曲弹性模量从 46.74 GPa 提高到 52.80 GPa,同比提高了 13.0%。这是由于 UFG 高效剥离并在树脂基体中均匀分散,与树脂基体之间产生较强相互作用的结果,相同形变下需要提供更多的力,与上述 FTIR, XRD 分析结果相吻合。

表2 添加 UFG 对 PF/CF 弯曲性能的影响

项目	UFG 质量分数 / %	
	0	0.1
弯曲强度 / MPa	366.2	365.2
标准差 / MPa	15.44	30.32
弯曲弹性模量 / GPa	46.74	52.80
标准差 / GPa	2.63	3.92

UFG 对 PF/CF 烧蚀率的影响如表 3 所示。从表 3 可以看出,添加 UFG 之后复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率略有提高,总体来说添加 UFG 之后复合材料的耐烧蚀性能变化很小。完整石墨烯片层具有优异的导热性能,但与之相比,功能化石墨烯引入大量缺陷, sp^2 碳原子数量大量减少,仍具有一定的导热性,加速了热传递,PF 的分解速度并未降低。但从 TG 分析结果来看,虽然质量烧蚀率和线烧蚀率并未降低,但残炭率的提高可在一定程度上提高复合材料的耐烧蚀性能。

表3 添加 UFG 对 PF/CF 烧蚀性能的影响

项目	UFG 质量分数 / %	
	0	0.1
线烧蚀率 / (mm · s ⁻¹)	-0.007	-0.001
标准差 / (mm · s ⁻¹)	0.0057	0.0057
质量烧蚀率 / (g · s ⁻¹)	0.039	0.041
标准差 / (g · s ⁻¹)	0.0016	0.0016

3 结论

UFG 在树脂基体中分散比较均匀,没有出现明显的团聚现象。由于 UFG 与 PF 间具有较强的相互作用,使 PF 的热稳定性和质量保持率有所提高,其中 UFG 质量分数仅为 0.1% 时,PF/UFG 复合材料的质量保持率较纯 PF 可提高 4%,耐烧蚀性能没有明显的变化,PF/UFG/CF 复合材料弯曲弹性模量较纯 PF/CF 复合材料提高了 13.0%。总之,UFG 有助于提高 PF/CF 复合材料对应力作用的承受能力。

尿素功能化石墨烯制备方法简单,反应过程中不引入有毒试剂,并且极少的添加量便可使耐烧蚀酚醛树脂的力学性能和热稳定性有所提高,有望在耐烧蚀复合材料领域获得应用。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [2] Lee C, Wei Xiaoding, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. J Science, 2008, 321: 385-388.
- [3] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer[J]. Phys Rev Lett, 2008, 100: 1-4.
- [4] 徐茜. 基于石墨烯/酚醛树脂复合材料的制备及导电性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- Xu Xi. Studies on the preparation and conductivity of graphene and its phenolic resin composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [5] Xu Yuxi, Bai Hua, Lu Gewu, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 5856-5857.
- [6] Xu Xiao, Zhou Yingke, Yuan Tao, et al. Methanol electrocatalytic oxidation on Pt nanoparticles on nitrogen doped graphene prepared by the hydrothermal reaction of graphene oxide with urea[J]. Electrochimica Acta, 2013, 112: 587-595.
- [7] Mou Zhigang, Chen Xiaoye, Du Yukou, et al. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea[J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 1704-1710.
- [8] 马文石, 周俊文, 林晓丹. 乙醇胺功能化石墨烯的制备与表征[J]. 化学学报, 2011, 69(12): 1463-1468.
- Ma Wenshi, Zhou Junwen, Lin Xiaodan. Preparation and characterization of functionalized graphene with ethanolamine[J]. Acta Chemistry Sinica, 2011, 69(12): 1463-1468.
- [9] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44: 3342-3347.
- [10] 李拯. 氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的界面改性和性能研究[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.
- [11] 薛伟江. 石墨烯/酚醛树脂复合材料的制备及性质研究[D]. 南京: 东南大学, 2013.
- Xue Weijiang. Research on preparation and properties of graphene / PF composites[D]. Nanjing: Southeast University, 2013.
- [12] Si Jingjing, Li Jian, Wang Shujuan, et al. Enhanced thermal resistance of phenolic resin composites at low loading of graphene oxide[J]. Composites: Part A, 2013, 54: 166-172.
- [13] 李永锋, 刘燕珍, 龚文照, 等. 改性石墨烯对酚醛树脂结构和热解性能的影响[J]. 炭素技术, 2014, 33(4): 5-10.
- Li Yongfeng, Liu Yanzhen, Gong Wenzhao, et al. Effect of modified graphene sheets on the structure and pyrolysis properties of phenolic resin[J]. Carbon technology, 2014, 33(4): 5-10.