

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.005

# 石墨烯改性 EP/CF 复合材料的制备及压缩性能研究<sup>\*</sup>

崔兴志,王昕,聂金林

(中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266100)

**摘要:** 用浓硝酸和浓硫酸的混合液对自制的石墨烯进行酸化处理,再用硅烷偶联剂 KH-570 接枝酸化后的石墨烯,用傅立叶变换红外光谱仪和透射电子显微镜分析了石墨烯处理前后的结构变化。将石墨烯用于改性环氧树脂/碳纤维复合材料,考察了复合材料的压缩性能和界面性能。结果表明,酸化和偶联剂处理在石墨烯表面引入了活性基团,成功制备了表面化学修饰的石墨烯;加入接枝 KH-570 的石墨烯时复合材料的压缩强度比未加石墨烯时提高了 4.6%,压缩弹性模量提高了 6.4%;扫描电子显微镜分析表明,接枝硅烷偶联剂 KH-570 的石墨烯通过改善复合材料的界面性能进而提高了其压缩性能。

**关键词:** 环氧树脂;碳纤维;石墨烯;复合材料;压缩性能

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0020-05

## Preparation of Graphene Modified Epoxy / Carbon Fiber Composite and Study on Compression Performance

Cui Xingzhi, Wang Xin, Nie Jinlin

(Institute of Materials Sciences and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract :** The modified graphene were treated by concentrated  $H_2SO_4/HNO_3$ , and then grafted with silane coupling agent KH-570. Three epoxy / carbon fiber systems were prepared, such as the pure system, the graphene system(2%) and the grafted graphene system(2%). Fourier-transform infrared spectra, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and tensile testing machine were used to characterize the modified graphene and the composites. The results show that active groups are introduced to graphene surface by acidification and coupling agent treatment, and surface chemical modification graphene is prepared successfully. The compression strength of graphene composite which is grafted with silane coupling agent KH-570 increases by 4.6%, and the compression modulus increases by 6.4%. Scanning electron microscopy analysis shows that graphene composite which is grafted with KH-570 can improve the interfacial properties, then compression property is improved.

**Keywords :** epoxy ; carbon fiber ; graphene ; composite ; compression property

碳纤维 (CF) 增强环氧树脂 (EP) 复合材料由于其高的比强度和比刚度,不仅在航空航天领域大受青睐,而且在海上、装甲、汽车、铁路、土木结构、运动用品等方面也受到追捧<sup>[1]</sup>。

石墨烯作为一种二维的碳纳米结构材料,是由  $sp^2$  杂化的碳原子构成的蜂窝状物质<sup>[2]</sup>,具有优异的力学、光学、磁学等性能<sup>[3]</sup>,在传感器、电容器和电池等领域发挥着重要的作用<sup>[4]</sup>。石墨烯在复合材料中的应用已成为一个新的研究热点<sup>[5]</sup>。目前,已有前辈分析研究了石墨烯对 EP 基复合材料的热学、电学性能的改善作用<sup>[6]</sup>。

复合材料性能优异与否不仅仅取决于增强体,还与两者之间的界面性能息息相关。有研究表明,材料的界面性能与压缩性能存在一种正相关关系<sup>[7-9]</sup>,故可用压缩性能来表征界面性能的变化。

笔者制备了石墨烯,并进行混酸酸化和偶联剂处理,考察了石墨烯对 EP/CF 复合材料压缩性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原材料

石墨粉: 粒径 40 nm, 南京先丰纳米材料有限公司;

浓硫酸: 浓度 98%, 国药集团化学试剂有限公司;

浓硝酸: 浓度 68%, 国药集团化学试剂有限公司;

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目 (51203143)

联系人: 王昕, 教授, 主要研究方向为微纳米复合陶瓷材料制备技术

收稿日期: 2014-03-12

高锰酸钾:龙口宇丰科技有限公司;

柠檬酸钠:山东中创柠檬生化有限公司;

硝酸钠:天津致远化学试剂有限公司;

稀盐酸:浓度 <37%,国药集团化学试剂有限公司;

过氧化氢:浓度 30%,国药集团化学试剂有限公司;

短切 CF:直径 7.5  $\mu\text{m}$ ,南京绿洲建筑材料厂;

聚酰胺树脂:胺值  $(200 \pm 20)$  mg KOH/g,镇江丹宝树脂有限公司;

EP:E-44,镇江丹宝树脂有限公司;

丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-570,南京向前化工有限公司;

邻苯二甲酸二丁酯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

## 1.2 仪器及设备

离心机: TG16 型,长沙英泰仪器有限公司;

超声波清洗器: SK8210HP 型,上海科导超声仪器公司;

抽真空泵: CM-1.00 型,金坛市医疗仪器厂;

真空干燥箱: DZF-6020 型,上海一恒科技有限公司;

傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET-380 型,赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700F 型,日本电子公司;

透射电子显微镜 (TEM): TecnaiG220S-TWIN 型,美国 FEI 公司;

电子万能试验机: CSS-44010 型,长春试验机研究所。

## 1.3 试样制备

### (1) 石墨烯的制备。

采用 Hummer 法制备氧化石墨,称取 50 mg 氧化石墨溶于 100 mL 的二次水中,置于超声波清洗器中振荡 30 min,然后将其离心 30 min 去除未剥离的氧化石墨以得到均质、单层结构更加突出的氧化石墨烯胶状悬浮液。将 10 mL 上述悬浮液和 40 mL 二次水加入到 100 mL 容量瓶中混合均匀,再加入 60 mg 柠檬酸钠,在 100℃ 下回流搅拌反应 3 h,溶液由棕色渐渐变为黑色。对产品进行反复水洗,最后将黑色粉末置于真空干燥箱中 60℃ 干燥得石墨烯。

### (2) 石墨烯的酸化处理。

称取 600 mg 的石墨烯,倒入烧杯中,慢慢加入 30 mL 的浓硫酸后,轻轻晃动,使其混合均匀。经过 6 h 的磁力搅拌和 4 h 的超声振荡后,在烧杯中加入 10 mL 浓硝酸,磁力搅拌 30 min 后,放入 140℃ 的恒温油浴锅中,1 h 后取出烧杯,得到混合非常均匀的黑色溶液。加入去离子水稀释后,用真空泵抽滤,反复水洗,直至溶液的 pH 值达到 7 左右,然后将粉末放入 60℃ 的真空干燥箱中,最后得到黑色的粉末。

### (3) 酸化石墨烯接枝硅烷偶联剂。

称取 90 mg 的无水乙醇,往里面滴加稀盐酸 (质量约为 10 mg),直到 pH 值为 5 左右,再加入质量为 2 mg 的硅烷偶联剂,配制质量分数为 2% 的混合液。在混合液中加入 100 mg 酸化石墨烯,超声振荡 1 h,使其分散更加均匀。然后将反应物放入恒温水浴中,磁力搅拌 6 h。取出反应物,加入适量丙酮,用混纤微孔滤膜进行真空抽滤,并用无水乙醇多次冲洗直至滤液呈中性,最后将黑色粉末放入真空干燥箱中 60℃ 真空干燥。

### (4) 复合材料的制备。

先配制 3 个树脂体系:称取一定质量的 EP,放于真空干燥箱中抽真空脱泡,在 1<sup>#</sup> 树脂体系中不加石墨烯,2<sup>#</sup> 树脂体系中加入质量分数 2% 的原石墨烯,3<sup>#</sup> 树脂体系中加入质量分数 2% 的硅烷偶联剂处理的石墨烯,超声震荡 2 h。然后分别在 3 个树脂体系中加入体积分数为 25% 的短切 CF,混合均匀,再加入聚酰胺树脂 (作固化剂)、丙酮和邻苯二甲酸二丁酯。搅拌均匀后,超声振荡 20 min,然后再次放于真空干燥箱中抽真空脱泡,最后将脱泡后的混合物进行装模固化成型,固化制度为室温 / 2 h + 95℃ / 2 h + 120℃ / 1 h。固化结束后,自然降温至 80℃ 左右,脱模取样,打磨处理。

## 1.4 测试与表征

采用 FTIR 仪对石墨烯及改性后的石墨烯进行表面官能团分析;

采用 TEM 对石墨烯表面形态进行分析;

采用 SEM 观察复合材料的表面形态和断裂形貌;

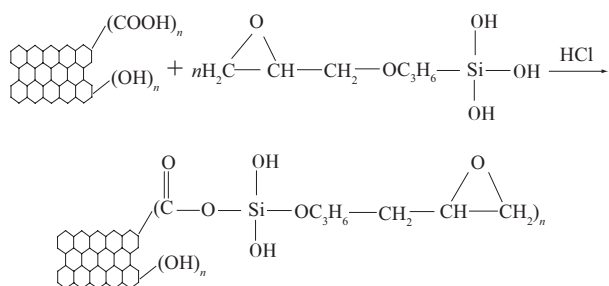
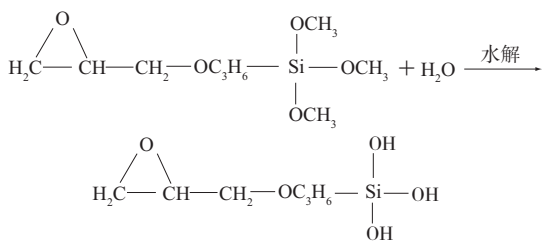
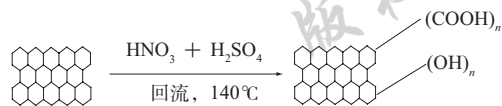
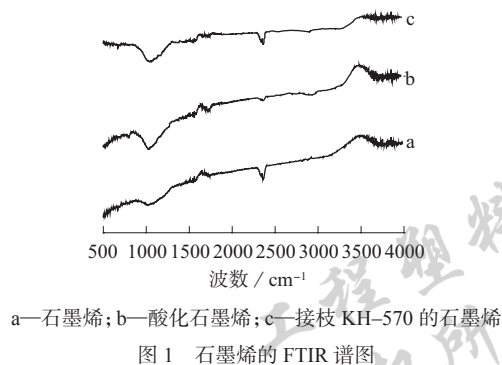
采用电子万能试验机以 5 mm/min 的速率测试复合材料的压缩性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

图 1 为石墨烯的 FTIR 谱图。谱图 a 在

3492  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰代表羟基的伸缩振动,在 1654  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰代表羧基中羰基的伸缩振动,这充分证明了石墨烯的表层本来就有羟基和羧基基团。谱图 b 中,在 787  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰是不对称环氧基的伸缩振动峰,1034  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰是氧化石墨层间所引入的环氧基的振动峰,1635  $\text{cm}^{-1}$  处羰基振动峰也比酸化之前明显,在 1729  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C—O 伸缩振动峰,3486  $\text{cm}^{-1}$  处羟基的伸缩振动明显增强,说明酸化使石墨烯表面活性基团增多,有利于接枝硅烷偶联剂。在谱图 c 中,由于硅烷偶联剂先水解,然后和酸化石墨烯发生缩合反应,所以在 1293  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 Si—O—C 的特征吸收峰。石墨烯的酸化和偶联剂处理反应见图 2~图 4<sup>[10]</sup>。



## 2.2 TEM 分析

图 5 是石墨烯的 TEM 照片。由图 5a 可以看出,石墨烯未经处理时是多个单层叠加在一起的,看上去像是起伏的山丘,而且表面比较光滑。图 5b 中,酸化后的石墨烯由于在处理过程中经过了机械搅拌和超声波处理,使其分散性能优于原样石墨烯,因此酸化石墨烯的表面变得粗糙,出现了褶皱。图 5c 中,可以清晰看到接枝 KH-570 石墨烯片层的边缘,并且在其表面产生了一层新物质,这表明接枝反应确实发生了。

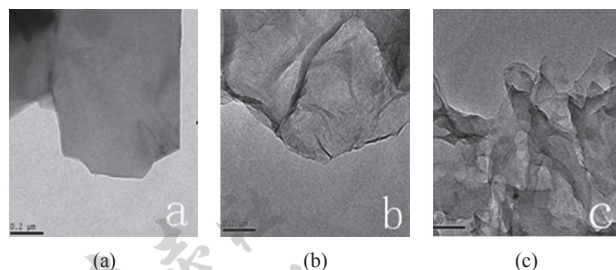


图 5 石墨烯的 TEM 照片

## 2.3 石墨烯改性 EP/CF 复合材料的压缩性能

表 1 示出石墨烯改性 EP/CF 复合材料的压缩性能。从表 1 可以看出,加入未处理的石墨烯时复合材料的压缩性能变化不大,而加入接枝 KH-570 的石墨烯后,复合材料的压缩强度得到提高,比未加石墨烯时提高了 4.6%,压缩弹性模量提高了 6.4%。这是因为原样石墨烯不能与树脂基体发生键合作用,只有简单的物理锚定作用,而经过硅烷偶联剂修饰的石墨烯与树脂基体间有键合作用,因此复合材料的压缩性能增加了。

表 1 复合材料的压缩性能

| 试样             | 压缩弹性模量 / MPa | 压缩强度 / MPa | 最大压缩力 / kN |
|----------------|--------------|------------|------------|
| 1 <sup>#</sup> | 640          | 115.43     | 10.97      |
| 2 <sup>#</sup> | 642          | 115.87     | 10.99      |
| 3 <sup>#</sup> | 681          | 120.73     | 11.05      |

### (1) 应力转移机理。

表 1 可中 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 试样的压缩性能几乎没有变化,这是因为石墨烯的比表面积较高,容易缠结在一起<sup>[11]</sup>,因此石墨烯的分散性能较弱,再加上纯石墨烯两相之间的键连接性能较差,不能够将应力从 EP 基质传递到 CF 相<sup>[12]</sup>,因此 CF 并没有发挥其作用,所以原样石墨烯的加入并没有对压缩性能的变化产生影响。

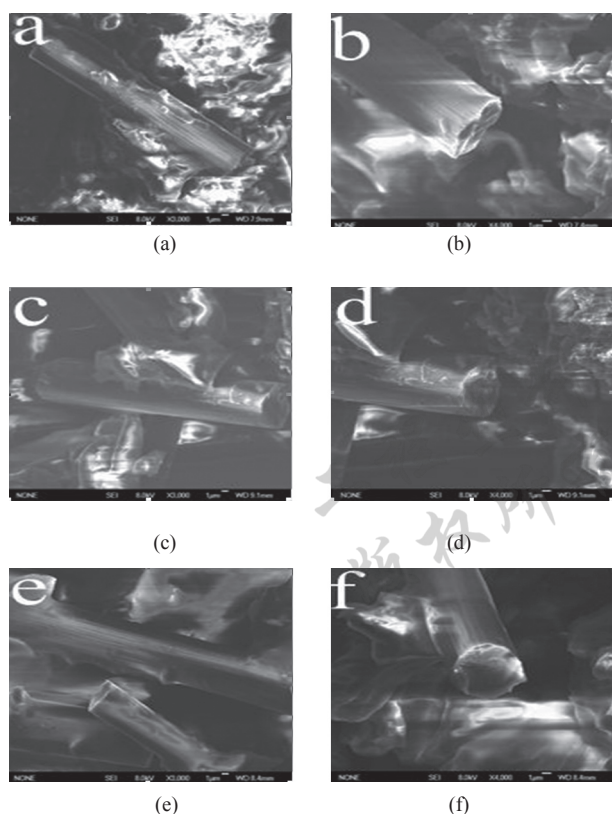
改性后的石墨烯具有优异的连接性能,可与 EP 和 CF 连接得更加紧密,使应力更为有效地转移到

增强相上,因此,仅仅是较少含量的石墨烯就足以使复合材料的压缩性能明显提高。

当然,石墨烯含量也不是越高越好。随着石墨烯含量的增加,复合材料的压缩性能会出现一个最佳值,然后开始降低,这是由于当石墨烯含量增加时,它们容易团聚在一起,降低了其分散性,使它们难以均匀地分散在基体中<sup>[13]</sup>。

## (2) 界面性能对压缩性能的影响。

图 6 是石墨烯改性 EP/CF 复合材料的断面 SEM 照片。



a, b—1<sup>#</sup> 试样; c, d—2<sup>#</sup> 试样; e, f—3<sup>#</sup> 试样  
a, c, e—放大 3 000 倍; b, d, f—放大 4 000 倍

图 6 复合材料的断面 SEM 照片

由图 6 可看出,未加石墨烯的复合材料 CF 单丝表面上覆盖了大量的树脂,而加入纯石墨烯的复合材料 CF 单丝表面上仅粘附了很少的树脂颗粒,这就表明加入石墨烯改善了 CF 和 EP 间的界面性能。加入接枝 KH-570 的石墨烯后,CF 单丝表面很光滑,几乎没有树脂颗粒粘附。由纤维断口照片可看出,1<sup>#</sup> 试样中纤维有明显的拔出现象,说明 CF 和 EP 结合不是很理想。2<sup>#</sup> 试样中纤维仍然有拔出现象,但纤维四周有基体包覆,说明石墨烯的加入提高了纤维的界面性能。3<sup>#</sup> 试样中,纤维没有明显的

拔出现象,与树脂基体几乎在同一平面上,说明接枝 KH-570 石墨烯的加入增强了复合材料的界面性能。

加入接枝改性石墨烯的复合材料压缩性能获得提高,原因有两点,其一:酸化后的石墨烯的表面具有更多的羟基、羧基等活性基团,提高了石墨烯在树脂体系中的分散性。其二:改性后的石墨烯通过两端形成的化学键将 CF 与 EP 基体牢固地连接起来,担当了“桥梁”的作用,复合材料形成了理想的界面,改善了 CF 和 EP 间的界面性能,提高了载荷传递的功效,从而增强了复合材料的压缩性能。

## 3 结论

(1) 自制石墨烯经过混酸处理后,其表面的羟基、羧基等活性基团数量明显增加;酸化处理后的石墨烯和硅烷偶联剂发生缩合反应,成功将硅氧烷偶联剂接枝到酸化石墨烯上。

(2) 在 EP/CF 复合材料中加入接枝硅烷偶联剂 KH-570 的石墨烯后压缩强度提高了 4.6%,压缩弹性模量提高了 6.4%。这是因为加入接枝硅烷偶联剂 KH-570 后,石墨烯具有了优异的连接性能,可与 EP 和 CF 形成交互连锁,使应力转移到高强度 CF 上。

(3) SEM 分析表明,接枝硅烷偶联剂 KH-570 的石墨烯通过改善复合材料的界面性能进而提高了其压缩性能。

## 参考文献

- [1] Zhou Y, Hosur M, Jeelani S, et al. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced clay / epoxy composite[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(12):5 002-5 012.
- [2] 代波,邵晓萍,马拥军,等. 新型碳材料——石墨烯的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(2):17-21.  
Dai Bo, Shao Xiaoping, Ma Yongjun, et al. A new carbon material——Graphene[J]. Materials Review, 2010, 24(2):17-21.
- [3] 刘新,张纪梅. 石墨烯的制备与表征[J]. 辽宁化工, 2013, 42(2):1-2.  
Liu Xin, Zhang Jimei. Synthesis and characterization of graphene[J]. Liaoning Chemical Industry, 2013, 42(2):1-2.
- [4] 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, 34(9):1-3.  
Xie Weigang, Zhao Donglin, Jing Lei, et al. Preparation and mechanical properties of graphene / epoxy composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 34(9):1-3.
- [5] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, et al. Graphene-based

- composite materials[J]. Nature, 2006, 442:282-286.
- [6] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11):1350-1375.
- [7] 岑浩, 杨洪斌, 傅雅琴. 硅溶胶改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6):1-3.
- Cen Hao, Yang Hongbin, Fu Yaqin. Effect of surface modification by silica sol on interfacial properties of carbon fiber/epoxy composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6):1-3.
- [8] 徐涛, 王建华, 傅强, 等. 玻纤增强聚氨酯泡沫塑料界面形成特性及其力学性能的影响[J]. 含能材料, 2002, 10(2):84-87.
- Xu Tao, Wang Jianhua, Fu Qiang, et al. Interfacial characteristic of the PUR foam plastic reinforced by the glass fibers and its mechanic property[J]. Energetic Materials, 2002, 10(2):84-87.
- [9] Sanadi A R, Piggott M R. Interfacial effects in carbon-epoxy[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(2):421-430.
- [10] 陈建剑, 俞科静, 钱坤, 等. 石墨烯改性环氧树脂/碳纤维复合材料拉伸性能的研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(9):63-65.
- Chen Jianjian, Yu Kejing, Qian Kun, et al. Tensile property of graphene modified epoxy resin/carbon fiber composite[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(9):63-65.
- [11] 谈述战, 王梦媚, 葛传良, 等. 石墨烯产业化制备技术及其应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(8):5-8.
- Tan Shuzhan, Wang Mengmei, Ge Chuanliang, et al. Research progress of industrialization preparation technology and application of graphene[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):5-8.
- [12] Xu P, Loomis J, Bradshaw R D, et al. Load transfer and mechanical properties of chemically reduced graphene reinforcements in polymer composites[J]. Nanotechnology, 2012, 23(50):505713.
- [13] 刘燕珍, 李永锋, 杨永岗, 等. 石墨烯/酚醛树脂/碳纤维层次复合材料的制备及其性能[J]. 新型炭材料, 2012, 27(5):377-384.
- Liu Yanzhen, Li Yongfeng, Yang Yonggang, et al. Preparation and properties of graphene oxide-carbon fiber/phenolic resin composites[J]. New Carbon Materials, 2012, 27(5):377-384.

### 国际塑料回收市场充满无限机遇

随着国内废塑料瓶再生利用技术的不断提高,催生了塑料瓶回收的大军,塑料瓶回收利用率大幅度提升,甚至各个行业之间为了争夺再生塑料瓶资源而相互提价,国内的废塑料瓶资源日趋紧张,开始影响到相关的纺织、包装等行业。面对废旧塑料日益增多的今天,正孕育着一个利润无限的商机。

我国塑料产品的发展潜力巨大,塑料的应用领域日益扩大,与人民生活相关的衣、食、住、行均与塑料密切相关。塑料制品工业既是废旧塑料的产生根源,又是废旧塑料的消费市场,如一家中型农膜厂,年需要高压聚乙烯再生颗粒1000 t以上,一家中型鞋厂年需要聚氯乙烯再生颗粒几百吨以上,更为小点的私营企业,年需要再生颗粒也在100 t以上。塑料回收制造业前景广阔,既消除白色污染,也节约了能源、保护了生态平衡,实现了资源利用的良性循环,变废为宝,此举利国利民,因此塑料回收是永不会淘汰的行业。

受世界原油价格上涨的影响,塑料原料价格居高不下,使再生颗粒价格也随之上漲,目前废料回收价格在1800~3500元/t,再生颗粒价为5000~12000元/t左右,利润十分可观。

业内专家认为,相关企业不应该把目光仅盯在国内。在一些发展中国家,比如拉美、东南亚、非洲等,他们的废塑料瓶回收再生利用技术还非常低,回收意识普遍不高,存在着大量的可利用资源。如果能够积极进入这些市场,一方面是回收塑料瓶解决当地的环境问题会得到政府的扶持,另一方面是获取废弃塑料瓶的成本会比较低。在这些地方进行塑料瓶回收再利用相比较而言还是有机会的。

近日,加拿大的非营利组织“塑料银行”将利用集资筹到的2万多美元,在秘鲁首都利马开设一个试点项目。利马的塑料垃圾利用率只有2%,为世界最低水平,如果该项目取得成功,这种模式将在全球范围内推广。

“塑料银行”以助人及环保为本:拾荒者收集废弃塑料,送给该机构回收,可以换取“货币”——积分,而积分能换不同服务,如教育和工作机会,或换取一些以回收塑料为原料用3D打印方式做成的日用品等,甚至还能申请小额贷款进行创业。“塑料银行”于2013年成立,其概念得到了各种环保组织和机构的领导者的支持,团队成员常年致力于环保和改善人类生活品质的活动。(慧聪网)

### 拜耳将碳纳米管知识产权售予 Future Carbon

拜耳材料科学公司近日宣布将其持有的碳纳米管和石墨烯材料的基本知识产权出售给德国的Future Carbon公司。

拜耳材料科学对碳纳米管研究的大部分知识产权都分享给碳素纳米管创新联盟(Inno. CNT)的其他公司和研究机构,该联盟约有90家会员。

拜耳材料科学公司CEO Patrick Thomas表示:“我们很高兴与Future Carbon合作,作为Inno. CNT开发网络的合作伙伴之一,将会继续我们未完成的工作。我们仍相信该技术具有巨大的潜力,特别是对于Future Carbon这样的知名专业企业。”

Future Carbon公司总经理Walter Schütz表示:“我们与拜耳长期以来保持着良好的发展关系。我们很高兴能够收购拜耳的专利,推动该技术的进一步市场化。它们将能大大扩大我们的应用基础,并为我们开启新的可能性和业务领域。”(慧聪网)