

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.030

石墨烯及氧化石墨烯增强 PE-UHMW 复合材料进展

黄华栋^{1,2},倪自丰²,周歆瑶¹,庞文超²,黄国栋²,赵永武²

(1. 苏州工业职业技术学院,江苏苏州 215104; 2. 江南大学机械工程学院,江苏无锡 214122)

摘要:从力学性能、化学稳定性和摩擦学性能3个方面,叙述了石墨烯及氧化石墨烯增强超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)复合材料的研究现状。根据PE-UHMW复合材料所表现出来的优异性能可知,新型复合材料拥有优异的力学性能,在不远的将来将会取代目前广泛使用的交联聚乙烯材料,并将获得举足轻重的地位。

关键词:石墨烯;氧化石墨烯;超高分子量聚乙烯;复合材料;力学性能

中图分类号:TH145.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)05-0130-04

Research Process of Graphene and Graphene Oxide Reinforced PE-UHMW Composites

Huang Huadong^{1,2}, Ni Zifeng², Zhou Xinyao¹, Pang Wenchao², Huang Guodong², Zhao Yongwu²

(1. Suzhou Institute of Industrial Technology, Suzhou 215104, China; 2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The research status of graphene and graphene oxide reinforced ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) composites were reviewed from three aspects of mechanical properties, chemical stability and tribological properties. As the excellent performance shown from these composites, these composites have excellent mechanical properties and they will instead of current widely used PE-X and play a decisive role in the near future.

Keywords: graphene; graphene oxide; ultra-high molecular weight polyethylene; composite; mechanical property

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种具有低摩擦系数,较好的化学稳定性、较高的冲击强度和高耐磨损性能的优异工程塑料,被广泛地应用在医疗、采矿、油气资源开发、纺织、化工和耐磨管道等行业,特别是在医疗领域,其作为人工关节材料被广泛地应用。但在使用过程中,由于其表面硬度低及磨损产生的磨粒容易导致骨溶解等问题,限制了PE-UHMW在人工关节领域的应用。因此,对PE-UHMW的力学性能和摩擦磨损性能的改善是非常必要的,很多研究已经进行。

目前,为了提高PE-UHMW的摩擦磨损性能和力学性能的研究包括交联增强PE-UHMW^[1]、无机填料增强PE-UHMW^[2-3]、碳纳米材料增强PE-UHMW^[4-5]。然而,这些复合材料的填料添加含量高,成本高,限制了其未来的广泛应用。因此,开发一个新的低成本且拥有显著优异性能的PE-UHMW基复合材料,是一项紧迫且具有挑战的任务。

2004年曼彻斯特大学A. K. Geim等^[6]通过胶带剥离出石墨烯单片,石墨烯是单原子厚度的二维层状结构,其在碳家族中展现出了杰出的力学性能和特殊的电学性质,颇受物理和材料学界重视。研究者们把目光投向了这种拥有杰出性能的材料,并将其应用到大多数的科学和工业领域的研究中去。在碳家族中,石墨烯具有优异的力学性能,但在实

际应用中,为了充分发挥其优良性质,改善其较低的分散性和溶解性,需要对其进行功能性活化处理。氧化石墨烯(GO)便是石墨烯功能化后的衍生物,基本结构同石墨烯一致为二维平面结构,其片层表面和边缘富含大量的含氧活性基团,如羟基(C—OH)、羧基(—COOH)、羰基(C=O)等。因GO片层具有典型的褶皱型结构,且富含大量的含氧活性官能团,所以,可以利用含氧活性官能团的不同化学反应性,与多种特定的基团和功能分子进行多种共价反应,具有良好的分散性和亲水性,更容易与聚合物形成纳米高分子复合材料。

笔者综述了PE-UHMW/石墨烯、PE-UHMW/GO复合材料在生物医疗领域的研究现状。

1 GO的制备

GO的首次合成可以追溯到1898年的Brodie法,之后又出现了Staudenmaier法和Hummers法^[7]等。后来出现的电化学氧化法和对3种化学氧化方法的改进,从而缩短了反

*国家自然科学基金项目(51305166),江苏省自然科学基金项目(BK20130143),中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUDCF13028),江苏省高等职业院校国内高级访问学者计划项目(2014FX057),江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015B186)

联系人:黄华栋,副教授,从事摩擦学与表面工程技术、先进制造技术研究

收稿日期:2016-02-26

应周期,提高了制备的效率^[8-11]。

2 材料的力学性能

石墨烯具有优异的力学性能,其拉伸弹性模量和极限强度可分别达到 1.01 TPa 和 116 GPa^[12-13],所以用石墨烯作为填料增强 PE-UHMW 可以显著提高其力学性能。通过静电喷涂技术可得到纳米石墨烯增强 PE-UHMW 复合材料^[14],当石墨烯质量分数为 1% 时,PE-UHMW/ 纳米石墨烯复合材料的拉伸弹性模量和屈服应力分别提高了将近 125% 和 100%。GO 不仅具有石墨烯的优异力学性能,而且更容易分散,从而更好地与聚合物混合。

A. Bhattacharvva 等^[15]通过还原 GO 的方法制得石墨烯并分散到 PE-UHMW 中,制得石墨烯增强 PE-UHMW 复合材料薄膜。通过对 PE-UHMW/ 石墨烯复合材料的拉伸性能和抗蠕变性能的考察,证明石墨烯作为增强剂能够提高 PE-UHMW 的拉伸性能和抗蠕变性能。其复合材料的拉伸弹性模量由 864 MPa 增长到了 1236 MPa,拉伸强度由 12.6 MPa 增长到了 22.2 MPa。在 40% 最大负荷下运行 72 h 时的蠕变应变从 50% 降低到 9%。结果表明,预还原法即还原 GO 制得石墨烯填充聚合物材料,也能够得到高强度和高抗蠕变性能的复合材料。

Y. F. Chen 等^[16]采用液相超声混合,后经热压成型的方法制备了 PE-UHMW/GO 复合材料,其中 GO 的质量分数最高达到 1.0%。从结果来看,应力应变曲线表明复合材料的拉伸性能并没有随着 GO 的加入有很大的提升,拉伸弹性模量和屈服应力在不同的 GO 含量下也几乎是恒定的。另一方面,极限拉伸强度和断裂伸长率在质量分数为 0.5% 时达到最大值,但在其它含量下这些值下降幅度分别可达 20% 和 50%。随着 GO 质量分数从 0.1% 增加至 1%,PE-UHMW/GO 复合材料的硬度呈直线上升趋势。Z. X. Tai 等^[17]的研究也表明,PE-UHMW/GO 复合材料的硬度会随着 GO 含量的增加而增加。这可以解释为 GO 片层分散到了 PE-UHMW 基体中,复合材料的力学性能与 GO 片层的优异力学性能有密切关系。

W. Pang 等^[18]对 PE-UHMW/GO 复合材料的冲击性能做了深入研究。结果表明,PE-UHMW/GO 复合材料的冲击强度随着 GO 含量的增加有显著的提高,与纯 PE-UHMW 材料相比,添加质量分数 1.0% 的 GO 的 PE-UHMW/GO 复合材料的冲击强度增长了近 500%,即使少量 GO 的添加对 PE-UHMW 材料的冲击性能的改善也是非常显著的,这也为进一步拓宽 PE-UHMW 在耐冲击领域的应用提供了可能。同时,他们还通过拟合推导出了适用于 GO 含量在 0%~1% 之间的 PE-UHMW/GO 复合材料的冲击强度公式,用于预测冲击强度。通过对冲击断面的 SEM 照片观

察,GO 较为连续地分布在了 PE-UHMW 基体中,从而增强了 PE-UHMW 的力学性能。

3 材料的化学稳定性

由于碳纳米结构中共轭双键的存在,可以推断出这些材料拥有强大的电子供体-受体的能力。A. Galano^[19]指出富勒烯、石墨和碳纳米管这些材料都很容易和自由基反应。这一特性同样也被 P. A. Denis^[20]在石墨烯材料中发现。G. Goncalves 等^[21]发现 GO 可以被当作聚甲基丙烯酸甲酯/羟基磷灰石水泥中的增强剂,因为 GO 可以清除在聚合反应中离域 π 键产生的自由基。有一点值得人们研究,那就是 γ 射线辐照能否会对石墨烯结构造成足够的改变,从而提高其清除自由基的能力,进而捕获复合材料辐照过程中由 PE-UHMW 基体产生的自由基。 γ 射线辐照是一种改造碳材料微观结构及性能和促进其表面化学反应的应用较为广泛且比较成功的方法^[22]。就石墨烯相关材料而言, γ 射线辐照已经被成功地应用于不同液相环境中 GO 的还原^[23-24],共价功能化石墨烯^[25],合成铂(Pt)/石墨复合材料^[26]。这些反应的机制是建立在溶剂辐解产生的活性自由基的基础之上的。

最近,石墨烯和石墨烯纳米带以及他们的氧化产物 GO 和氧化后还原产物 RGO 被制备出来,在密封环境中分别以 60,90,150 kGy 剂量辐照,考察不同辐照剂量下 γ 射线辐照对这些材料的影响。对于石墨来说,拉曼图谱一般会有两个峰即 G 峰和 D 峰,G 峰说明碳原子具有六方排列的结构,而 D 峰说明碳原子的边缘或缺陷,所以 G 峰和 D 峰强度的比值可以用来判断物质的不规则度及其有序性。辐照后的拉曼测量结果显示, γ 射线辐照在剂量为 60 kGy 时引起了 RGO 的 G/D 值的显著的变化,尽管在最大辐照量下结构缺陷似乎消失,但 G/D 值却恢复到辐照之前的石墨烯的相应值。根据以上研究可以认为,RGO 增强 PE-UHMW 复合材料在 90,150 kGy 剂量下受到 γ 射线辐照时,不会提高 RGO 的消除自由基的活性。相同的结论也从 A. Anson-Casaos 等^[27]对 PE-UHMW/RGO 复合材料在 90 kGy 的 γ 射线辐照下的研究得出。相对于未辐照的复合材料来说,辐照后的石墨烯填料的存在并没有改变复合材料的力学响应。

4 材料的摩擦学性能

石墨烯二维的单层平面结构和纳米级的厚度,使之拥有比碳纳米管更大的纵横比和更高的比表面积,在摩擦运动时能带来更好的润滑性能。这同样也被 Ou Junfei 等^[28]对硅衬底上的 RGO 的摩擦学研究证实。另外,GO 的加入不仅使 PE-UHMW/GO 复合材料的硬度得到提高,而且也会降低其同金属或者陶瓷对摩时摩擦表面的塑形效应。这两方面使得 PE-UHMW/GO 复合材料不仅拥有较好的摩擦系

数,而且还有较好的耐磨损性能,这是摩擦材料两大最为重要的性质,从而使之能同目前的高度交联 PE-UHMW 材料抗衡。然而,尽管这种新型复合材料有优异摩擦性能的潜力,但目前为止却只有很少的研究关注这个问题。Z. X. Tai 等^[17]的研究表明,在不同 GO 含量下的纳米 GO 增强 PE-UHMW 复合材料的摩擦系数都有所提高,而且复合材料的磨损率得到了显著的改善;当 GO 质量分数为 3% 时,其磨损率相比未添加 GO 的 PE-UHMW 材料下降了将近 50%。

Y. F. An 等^[29]研究了 GO 填充 PE-UHMW 复合材料在去离子水及生理盐水中与 ZrO_2 对磨副摩擦时的摩擦磨损情况。结果显示,不管在哪种环境下 GO 的添加都使得 PE-UHMW 材料的磨损率得到了不同程度的降低,并且随着 GO 含量的增加 PE-UHMW/GO 复合材料的磨损率也随之降低。其中,PE-UHMW/GO 复合材料在生理盐水中磨损率要比去离子水的磨损率高,这可能是由于生理盐水中的具有腐蚀性的氯离子及钠离子造成的。

朱杰等^[30]通过对 PE-UHMW 添加 GO 制得 PE-UHMW/GO 复合材料,通过摩擦磨损试验表明,GO 改善了 PE-UHMW 的耐磨损性能,特别是当 GO 质量分数为 0.1% 时,PE-UHMW/GO 复合材料的耐磨性能最好,磨损率最低,与未填充 GO 的原始 PE-UHMW 相比磨损率降低了近 38.5%。

黄国栋等^[31]研究了 PE-UHMW/GO 复合材料在干摩擦、水润滑及小牛血清润滑条件下的摩擦磨损性能。在干摩擦条件下,纯 PE-UHMW 材料的摩擦系数比较低,但是其磨损率却很大,而 GO 质量分数为 0.3% 时的 PE-UHMW/GO 复合材料的磨损率较小,与纯 PE-UHMW 材料的磨损率相比,添加质量分数为 0.3% 的 GO 的 PE-UHMW/GO 复合材料的磨损率降低 25%。这说明添加 GO 后改善了 PE-UHMW 材料的摩擦磨损性能,提高了 PE-UHMW 材料的耐磨性。同时,与干摩擦类似,在去离子水和小牛血清润滑条件下添加 GO 的 PE-UHMW/GO 复合材料与纯 PE-UHMW 相比也具有较好的耐磨性,其中在小牛血清润滑条件小的复合材料的摩擦磨损性能最好。

最近,L. Debrupa 等^[32]发现,分别用质量分数为 0.1%,0.5% 和 1% 的石墨烯增强 PE-UHMW 复合材料的摩擦系数和磨损率会随着添加量的增加而明显地降低。

这些结果表明,这种复合材料在经过 γ 射线或者电子束辐照后,由于基体内交联产生的协同作用,将可能会展现出更好的耐磨损性能。

5 结论

笔者分别从力学性能、化学稳定性和摩擦学性能这 3 个方面综述了 PE-UHMW/石墨烯、PE-UHMW/GO 复合材

料的研究现状。

这些含碳复合材料的力学性能在很大程度上受固结过程的影响,特别是受纳米填料的分散性的影响。另一方面,韧性显然依赖于填料的含量并且不是一直都比未添加填料的聚乙烯结果更好。这些结果与复合材料中微观结构的缺陷有关。聚乙烯颗粒和纳米填料的分子没有均匀地分散从而导致团聚和结块,这是目前限制 PE-UHMW 复合材料难以达到理想力学性能的部分原因。对纳米填料进行化学修饰是提高填料分散性和界面粘附性的一种途径,如石墨烯经过化学修饰后得到的 GO 就有良好的分散性。为了对这些复合材料的力学性能有一个更全面的认识,其它力学性能如疲劳强度和冲击韧性也值得研究。

具有二维平面结构的石墨烯增强 PE-UHMW 复合材料虽然没有从摩擦系数方面提高摩擦学性能,但是磨损率却比纯 PE-UHMW 大幅下降,只有纯 PE-UHMW 的 1/4。虽然这些改善效果并没有像交联聚乙烯材料那样巨大,但并没有经过 γ 射线辐照,因此其性能提升还有更大的空间。当复合材料经过 γ 射线辐照后,清除作用和 PE-UHMW 基体的交联作用之间的协同能够同时增强化学稳定性和耐磨性。许多工作还需要去做,如在模拟体内运动的情况下对辐照后的复合材料进行摩擦学实验。

总而言之,这些新兴碳复合材料所展现出来的优异性能,将使之在未来还有更广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Raffi N M, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 29:249-259.
- [2] Babiker M E, et al. Arabian Journal for Science and Engineering, 2013, 38(3):479-490.
- [3] Plumlee K, et al. Wear, 2009, 267(5-8):710-717.
- [4] Dintcheva N T, et al. Composites Part B-engineering, 2015, 82:196-204.
- [5] Khan M R, et al. Polymer Science Series A, 2015, 57(6):863-873.
- [6] Geim A K, et al. Science, 2004, 306:666-669.
- [7] Hummers W S, et al. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80:1339.
- [8] Nakajima T, et al. Carbon, 1994, 32(3):469-475.
- [9] Peckett J W, et al. Carbon, 2000, 38(3):345-353.
- [10] Kaczmarek H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92:939-946.
- [11] 傅玲,等.炭素,2005,4:10-14.
Fu Ling, et al. Carbon, 2005, 4:10-14.
- [12] McAllister M J, et al. Chem Mater, 2007, 19:4396-4404.
- [13] Paci J T, et al. J Phys Chem C, 2007, 111(49):18099-18111.
- [14] Lahiri D, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(4):2234-2241.
- [15] Bhattacharvva A, et al. Express Polymer Letters, 2014, 8(2):74-84.

- [16] Chen Y F, et al. European Polymer Journal, 2013, 48:1 026–1 033.
- [17] Tai Z X, et al. Tribol Lett, 2012, 46:55–63.
- [18] Pang W, et al. RSC Adv, 2015, 5:63 063–64 072.
- [19] Galano A. Nanoscale, 2010, 2(3):373–380.
- [20] Denis P A. Physical Chemistry C, 2009, 113(14):5 612–5 619.
- [21] Goncalves G, et al. Nanoscale, 2012, 4:2 937–2 945.
- [22] Xu Zhiwei, et al. RSC Advances, 2013, 3:10 579–10 597.
- [23] Zhang Bowu, et al. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:7 775–7 781.
- [24] Zhang Youwei, et al. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:13 064–13 069.
- [25] Chen L, et al. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:13 460–13 463.
- [26] Zhang Qilu, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2013(1):321–328.
- [27] Anson-Casaos A, et al. Applied Surface Science, 2014, 301:264–272.
- [28] Ou Junfei, et al. Langmuir, 2010, 26(20):15 830–15 836.
- [29] An Y F, et al. Journal of Applied Polymer, 2014:39 640.
- [30] 朱杰,等. 塑料工业, 2014, 42(3):103–106.
- Zhu Jie, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(3):103–106.
- [31] 黄国栋,等. 塑料工业, 2015, 43(7):78–81.
- Huang Guodong, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(7):78–81.
- [32] Debrupa L, et al. Tribology International, 2014, 70:165–169.

欢迎订阅 2016 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2016 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2016 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

高分子材料有望革新迷彩装备

科学家们正在研究采用有机高分子材料生产军队迷彩伪装装备,可随周围环境的变化而改变颜色。该研究目前已接近成功。太阳镜、防眩目后视镜和电子显示装置等均可采用导电聚合物来改变颜色。

目前研究中的迷彩服可从绿色变成沙色,可从森林到沙漠的战地之间无缝对接。

南京科技大学的科研团队设计出了这种有机高分子迷彩服,接通弱电压后能从绿色变成沙棕色。他们采用导电纤维作为电极,测试高分子材料在衣物中的应用。为此,他们混合了高分子材料和二甲苯,喷涂在导电织物上。

意大利米兰博可可大学导电材料专家说,他的经验是,工业领域对这些材料的兴趣也会比较高,不会仅仅局限于军事领域。
(中国聚合物网)