

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.024

氧化石墨烯的制备及其改性酚醛泡沫塑料^{*}

方红霞¹, 吴强林^{1,2}, 吴沁然¹, 潘乐¹, 冯晓云¹, 韩信¹

(1. 黄山学院应用化学研究所, 安徽黄山 245041; 2. 合肥工业大学高分子材料与化工研究所, 合肥 230009)

摘要:以改进的 Hummers 法为基础, 重点探究了高温阶段不同的保温时间与保温温度对氧化石墨烯活性的影响, 并通过傅立叶变换红外光谱和 X 射线衍射对氧化后的石墨烯进行结构分析。结果表明, 当高温阶段的保温时间为 20 min, 保温温度为 80℃或 85℃时, 氧化石墨烯 (GO) 的氧化程度最高, 采用改进的 Hummers 法获得的 GO 具有较高活性和更为规整的结晶结构。采用原位发泡制备了酚醛树脂 /GO 泡沫塑料。结果表明, GO 的加入能有效地提高泡沫塑料的耐热性能、阻燃性能, 并改善其防水性能。

关键词: Hummers 法; 氧化石墨烯; 高活性; 改进; 酚醛树脂

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0103-04

Preparation of Grapheme Oxide and Grapheme Oxide Based Phenolic Foam Plastics

Fang Hongxia¹, Wu Qianglin^{1,2}, Wu Qinran¹, Pan Le¹, Feng Xiaoyun¹, Han Xin¹

(1. Applied Chemistry Laboratory, Huangshan University, Huangshan 245041, China; 2. Institute of Chemical Engineering and Polymer Materials, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract : Based on a modified Hummers method, the effects of different holding time and different holding temperature at the high-temperature stage on the properties of graphene oxide(GO) were studied. The results show that when holding time and holding temperature are 20 min and 80 °C or 85 °C at the high temperature stage, the oxidation degree of GO is highest. FTIR and XRD analyses show that GO approached by the modified Hummers method has higher activity and crystallinity as well. Compared with the traditional phenolic foam plastic, the PF /GO foam plastic prepared by in situ foaming has better mechanical properties, thermal properties and waterproof performance.

Keywords : Hummers method ; graphene oxide ; high activity ; modified ; phenolic resin

以石墨为原料, 由强氧化剂氧化后, 经超声波剥离而脱离范德华力束缚独立存在的单层石墨片层即可称为氧化石墨烯 (GO)^[1]。GO 具有褶皱型结构, 含氧量大, 在片层上下表面接有大量的环氧基团和羟基, 片层的边缘也含有大量羰基和羧基, 具有高比表面能、良好的亲水性与力学性能等优点。由于其具有特殊的性质和结构、低廉的制造成本、高光度的可加工性能, 且在水和大多数极性有机溶剂中具有很好的分散稳定性, 因而能很好地与聚合物、有机分子复合, 从而形成全新的纳米复合材料^[2-3]。目前, 制备 GO 的经典方法有 3 种^[1-3]: Brodie 法、Staudenmaier 法以及 Hummers 法。其基本原理均为石墨在强酸的处理下形成石墨层间化合物, 然后被强氧化剂氧化。由于 Hummers 法较另外两种方法简单, 反应原料价格低廉且安全环保, 较多使用。但使用 Hummers 法制备的 GO, 存在易受热分解, 易产生表面缺陷, 难剥离等问题, 其原因主要与制备 GO 的配方与工艺有关^[4-9], 其制备工艺中诸多因素

影响最终产物的组成、结构和性能。如制备 GO 时, 氧化剂、催化剂的比例与种类的不同, 反应时间与反应温度的改变, 均可造成所制备的 GO 存在各种问题, 从而无法制备性能优良且稳定的 GO。

在 Hummers 法制备 GO 的工艺中, 反应温度, 尤其在高温氧化阶段温度的控制对产物的性能影响极大^[10]。笔者以经典 Hummers 法的制备工艺为基础, 采用改进的 Hummers 法制备 GO, 利用单因素实验法探究高温阶段不同的保温时间与保温温度对 GO 结构和氧化程度的影响, 从而得到氧化程度较高、性能优良且结构稳定的高活性 GO; 在此基础上, 用获得的高活性 GO 制备酚醛树脂 (PF) /GO

^{*} 安徽省高校重点项目 (KJ2012A261)、安徽省自然科学基金项目 (1208085MB33)、国家级大学生创新创业训练计划项目 (201310375021)

联系人: 方红霞, 女, 博士, 教授, 主要从事有机高分子材料的结构与性能、生物基复合材料的研究

收稿日期: 2013-08-22

泡沫塑料,研究 GO 对 PF/GO 泡沫塑料的热性能和阻燃性能等的影响,为 GO 在高性能复合材料中的应用提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

石墨: 6 μm , 青岛古宇石墨有限公司;

硫酸、硝酸钾、高锰酸钾、30% 双氧水: 分析纯, 国药集团化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 380 型, 美国 Nicolet 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司;

热重分析 (TG) 仪: TGA4000 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

人造板万能力学试验机: MWD-10B 型, 济南新试金集团;

数显氧指数测定仪: M606B 型, 青岛山纺仪器有限公司;

平板法导热仪: DZDR-P 型, 南京大展机电技术研究所。

1.3 Hummers 法制备 GO

向 500 mL 烧杯中加入 69 mL 浓硫酸, 控制温度在 10 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 分别称取 1.50 g 石墨, 1.50 g KNO_3 , 9.00 g KMnO_4 于搅拌下逐一加入烧杯中, 保持此温度 10 min。升温至 35 $^{\circ}\text{C}$ 保温一定时间, 加入 120 mL 蒸馏水, 升温至一定温度, 保温一段时间, 加入 300 mL 蒸馏水与 30% 的 H_2O_2 溶液, 当溶液变成亮黄色时, 得到的溶液即为 GO 悬浮液。静置沉淀后, 取其下层沉淀, 离心并用蒸馏水水洗至中性, 取一定量 GO 悬浮液, 加入蒸馏水 100 mL, 使用超声清洗仪分散 1 h。取超声分散后的 GO 悬浮液于培养皿中, 在 -0.06 MPa, 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥至恒重, 即得 GO。

1.4 PF/GO 泡沫塑料的制备

采用本课题组已有的配方与工艺制备可发性 PF^[11-12]。将以上制备的 GO 加入可发性 PF 中, 加入量为 PF 质量的 1%, 先在 1000 r/min 下搅拌 10 min 和 100 Hz 超声处理 60 min 后, 采用已有发泡的配方与工艺^[11-12]原位发泡制备 PF/GO 泡沫塑料, 采用传统配方与工艺制备传统 PF 泡沫塑料。

1.5 分析与性能测试

FTIR 分析: 采用溴化钾压片法, 使用 FTIR 仪

对试样进行测定, 设置扫描速度为 32 次/s, 分辨率为 4 cm^{-1} ;

XRD 分析: 采用 XRD 仪分析试样的组成, 扫描范围为 5 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$, 扫描间隔为 0.01 $^{\circ}$, 扫描速度为 3 $^{\circ}$ /min;

TG 分析: 采用 TG 分析仪测定, 测试范围 50~900 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}$ /min, 纯氮气气氛, 气体流量为 50 mL/min;

表观密度按 GB/T 6343-2009 测试;

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试;

极限氧指数 (LOI) 按 GB/T 2406.2-2009 测试;

导热系数按 GB/T 10294-2008 测试;

吸水率按 GB/T 8810-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 改进 Hummers 法制备 GO 的分析

大量文献资料^[3-8]表明, 在 GO 的制备过程中, 在其中温保温阶段的时间 (即 35 $^{\circ}\text{C}$ 保温时间) 和在高温保温阶段的时间及温度是影响 GO 制备的主要因素。笔者通过初步的探索性实验, 也证实这一点。结果表明, 在中温保温阶段, 增加保温时间, 石墨被氧化的效果变得明显, 但时间达 6 h 后, 石墨被氧化的效果增加明显放缓; 在高温保温阶段, 若保温时间多于 30 min 时, 加入 30% 的双氧水后, 其溶液并不发生变色现象, 一直呈现为浑浊的棕黄色悬浊液; 另外, 在高温保温阶段, 随反应温度的升高制备的 GO 的分散性呈下降趋势, 若保温温度高于 90 $^{\circ}\text{C}$, 则氧化后的石墨不稳定, 易发生结块、团聚现象, 若保温温度低于 75 $^{\circ}\text{C}$, 则石墨被氧化的效果大大降低。

因此, 笔者采用改进的 Hummers 法, 即选定中温保温阶段的时间为 6 h, 高温保温阶段的时间 10~30 min 及温度为 75~90 $^{\circ}\text{C}$, 进一步研究制备 GO 的工艺, 以获得制备具有更高活性和具有更稳定结构的 GO 的方法。

2.2 FTIR 分析

在以上分析的基础上, 确定高温阶段的反应温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 分别选择高温阶段的保温时间为 10, 20 和 30 min 制备 GO。所制备 GO 的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, GO 与石墨相比, 出现了多处新的含氧基团的吸收峰, 其中 3425 cm^{-1} 处 O—H 伸缩振动峰强显著提高, 1734 cm^{-1} 处出现了新的 C=O 振动吸收峰, C—OH 上 O—H 的弯曲振动峰体现在 1400 cm^{-1} 处、C—OH 的振动吸收峰体现在 1230 cm^{-1} 处、1067 cm^{-1} 处为环氧基中 C—

O 的伸缩振动吸收峰。从图 1 中还可看出, GO 在 1628 cm^{-1} 处未被氧化的 sp^2 杂化的 $\text{C}=\text{C}$ 振动峰也大大增强,可以推断是由于含氧基团进入石墨层间,不但没有破坏石墨层间的 π 键共轭效应,还使得烯键的吸收信号大大增强。以上峰强的变化表明在采用的实验条件下,获得的 GO 具有较高的氧化程度和剥离程度,并较好地保留了石墨的特性。对图 1 进一步地比较分析可以看出,在高温反应阶段,当保温温度为 90°C 、保温时间为 20 min ,石墨被氧化的效果最佳。

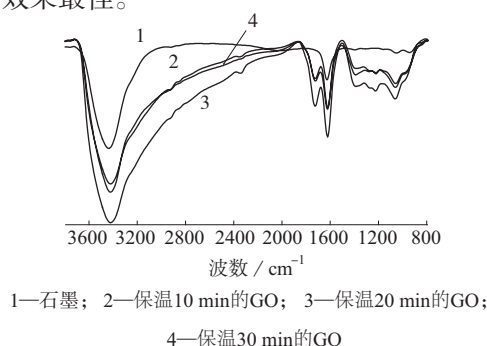


图1 高温阶段不同保温时间下的GO的FTIR谱图

在以上研究的基础上,确定高温阶段的保温时间为 20 min ,分别选择 $75, 80, 85, 90^\circ\text{C}$ 为高温阶段的反应温度以制备 GO,所制备 GO 的 FTIR 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,在高温反应阶段,当保温时间为 20 min 、保温温度为 80°C 或 85°C 时,石墨被氧化的效果相近,氧化程度最高。从图 1 和图 2 中均可看出,氧化后的石墨在 1628 cm^{-1} 处未被氧化的 sp^2 杂化的 $\text{C}=\text{C}$ 振动峰也大大增强,表明笔者采用的改进工艺制备的 GO 更好地保留或恢复了石墨的规整程度。

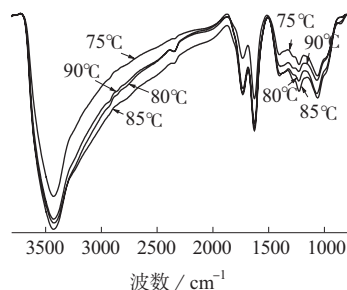


图2 高温阶段不同保温温度下的GO的FTIR谱图

由此可以得出,最终确定的改进型 Hummers 法制备 GO 高温保温阶段的时间为 20 min ,温度为 85°C 。

2.3 XRD 分析

图 3 为石墨及改进的 Hummers 法制备 GO 的 XRD 图谱。由图 3 可知,氧化后的 GO 样

品的衍射峰位置和峰强度都发生了变化:石墨样品在 $2\theta=26.2^\circ$ 处出现特征衍射峰,其对应的 $d=3.346\text{ nm}$ (d 值为晶面间距),结晶度为 44.4% ;石墨经氧化后所制的 GO 在 $2\theta=10.5^\circ$ 处出现的特征衍射峰,该峰归属于 GO 的 (001) 面特征衍射峰,其所对应的 GO 的 $d=8.075\text{ nm}$,结晶度为 45.9% 。XRD 的结果表明,GO 在 26.2° 处的石墨 (001) 面特征峰消失了,晶型单一,说明石墨已被氧化的同时,还保留了更高的结晶度,即具有更加规整和稳定的结构。

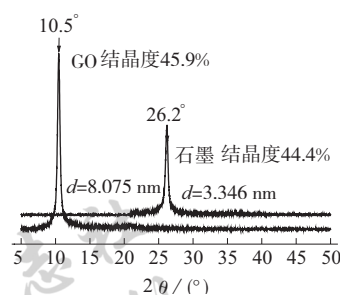


图3 石墨与GO的XRD分析

由此推测出:石墨在氧化剂的作用下,羟基、羧基、环氧基等含氧官能团通过氧化反应进入碳原子结构层中,引起了 GO 表面层的褶皱,从而使得 GO 的晶面间距大大增加^[2,7],而晶面间距的改变,会引起衍射峰的偏移,从而使得石墨特征衍射峰由 26.2° 经氧化后偏移至 10.5° ;而含氧官能团的分布具有一定的空间规整性,使得 GO 层间氢键作用力得到增强,GO 的结晶度相对又得以提高,具有更稳定的结构。

2.4 PF/GO 泡沫塑料的性能研究

图 4 为 PF 及质量分数为 1% 的 GO 与 PF 原位发泡制备的泡沫塑料的 TG 曲线。

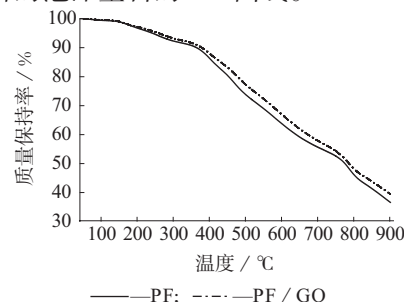


图4 PF/GO 泡沫塑料与PF的TG曲线

由图 4 可看出,PF/GO 的热稳定性优于传统 PF,尤其是在较高温度段时 ($T>365.8^\circ\text{C}$),至 900°C 时,PF/GO 的质量保持率比 PF 提高了 2.86% 。

表 1 为 PF/GO 与传统 PF 泡沫塑料的主要应用性能指标。由表 1 可以看出,与传统 PF 泡沫塑

料在密度相当的情况下,PF/GO 泡沫塑料具有更高的压缩强度和 LOI,以及更好的防水性能,并保持了较低的导热系数(即保温性能)。GO 因具有较大的比表面积、特有的层状结构和良好的力学性能,在其均匀分散于 PF 中后,在树脂的发泡固化过程中,GO 表面的活性基团与 PF 之间形成较强的氢键作用或新的化学键,从而使得 PF/GO 具有较好的力学性能;GO 的高含碳量,以及 PF/GO 更好的耐热性可能是其 LOI 增大以及吸水率降低的原因。

表 1 PF/GO 及传统 PF 的性能指标

材料	密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	压缩强度 / MPa	LOI / %	导热系数 / [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{k})^{-1}$]	吸水 率 / %
传统 PF	46.5	0.09	42	0.034	2.8
PF/GO	46.9	0.12	45	0.035	1.5

3 结论

(1) 优化获得的改进型 Hummers 法制备 GO 在高温反应阶段的工艺为:当保温时间为 20 min 时,保温温度为 80℃或 85℃时,石墨被氧化的效果相近,氧化程度最高。

(2) 通过 FTIR 及 XRD 分析结果表明,采用上述改进型 Hummers 法,石墨被完全氧化,获得的 GO 不仅具有丰富的含氧活性基团,剥离程度高,而且具有更好的石墨特性(更高的片层堆叠程度),即具有较高的活性和更为规整的结晶结构。

(3) 采用 GO 制备的 PF/GO 泡沫塑料具有更好的阻燃、耐热性能和防水性能。

(4) 用此工艺制备的 GO 由于同时具有高的活性和更为规整的结晶结构(更好的石墨特性),可用于制备高性能聚合物/GO 复合材料。

参考文献

- [1] 韩啸.GO 及其复合材料的制备和性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
Han Xiao. Preparation and properties of grapheme oxide and grapheme oxide-based composites[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2011.
- [2] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphite oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 80(6):13-39.
- [3] 王昭,毛峰,黄祥平,等. TiO_2 / 石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2):267-271.
Wang Zhao, Mao Feng, Huang Xiangping, et al. Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 / graphene composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2011, 29(2):267-271.
- [4] 傅玲,刘洪波,邹艳红. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素, 2005(4):10-14.
Fu Ling, Liu Hongbo, Zou Yanhong. Technology research on oxidative degree of graphite oxide prepared by Hummers method[J]. Carbon, 2005(4):10-14.
- [5] 王莹莹.GO 的表面改性及其复合材料的制备[D]. 长春:吉林大学, 2012.
Wang Yingying. The surface modification of grapheme oxide and the preparation of its composite material[D]. Changchun:Jilin University, 2012.
- [6] Hua Lei, Kai Weihua, Yang Jinjun, et al. A new poly(L-lactide)-grafted graphite oxide composite:Facile synthesis electrical properties and crystallization behaviors[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 30(8):1-9.
- [7] 万臣,彭同江,孙红娟,等. 不同氧化程度氧化石墨烯的制备及湿敏性能研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(5):915-921.
Wan Chen, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan, et al. Preparation and humidity-sensitive properties of graphene oxide in different oxidation degree[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(5):915-921.
- [8] Jeong H K, Lee Y P. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(4):1362-1366.
- [9] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated grapheme oxide nanoplatelets[J]. Carbon, 2006, 44(15):3342-3347.
- [10] 尹芳,陈迪钊,刘佳佳,等. 氧化石墨烯的制备工艺及热稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31(3):336-340.
Yin Fang, Chen Dizhao, Liu Jiajia, et al. Preparation technology and thermostability of graphite oxide[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(3):336-340.
- [11] 吴强林,方红霞,丁运生,等. 木质素基酚醛树脂泡沫塑料的结构与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(11):69-74.
Wu Qianglin, Fang Hongxia, Ding Yunsheng, et al. Structure and performances of lignin based phenolic foam[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):69-74.
- [12] 方红霞,吴强林,李长江,等. 一种基于酚化木质素改性可发性酚醛树脂、泡沫塑料及其制备方法:中国,201210058822.6[P]. 2012-03-08.
Fang Hongxia, Wu Qianglin, Li Changjiang, et al. Preparation of lignin based phenolic resin and foam: CN, 201210058822.6[P]. 2012-03-08.

电缆用碳纤维材料加强芯研制成功

近日,哈尔滨玻璃钢研究院承担的黑龙江省重点科技攻关项目——架空输电电缆用碳纤维复合材料加强芯研制成功。该项目研制的碳纤维复合导线具有质轻、强度高、耐高温、耐腐蚀、线损低、弛度低等优点。

该项目完成了碳纤维复合芯架空导线产品的结构和

工艺设计,研制出耐高温、高韧性、低黏度树脂配方,完成了对混杂增强材料碳纤维、玻璃纤维及其匹配的优化设计和试验,解决了成型工艺技术中的诸多技术难题。产品已在 66 kV 文桃送电线路科技示范工程、66 kV 长青甲送电线路工程等输电线路进行了示范工程应用。(中国化工报)