

4,4'-二氨基二苯甲烷改性氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及性能研究

王 克¹ 王 凯² 俞 强¹ 陈 强^{2*} 徐 华¹

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164;

2.常州南京大学高新技术研究院,常州 213164)

摘 要 采用 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)处理氧化石墨烯(GO),将处理后的氧化石墨烯(GO-DDM)与环氧树脂(EP)充分混合制备了改性氧化石墨烯/环氧树脂复合材料(GO-DDM/EP)。通过红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)等分析方法对 GO-DDM 进行表征,采用电子万能试验机和悬臂梁冲击试验机对制得的复合材料进行力学性能测试。结果表明:DDM 成功地接枝在 GO 的表面,极大提高了 GO 在有机溶剂中的分散性,且 GO 不再分散在水中。当复合材料中的 GO-DDM 含量为 0.9%时,其拉伸强度提升了 64.9%,冲击强度提升了 17.0%。

关键词 4,4'-二氨基二苯甲烷,氧化石墨烯,环氧树脂,增强增韧

Preparation and property of the composite of epoxy resin and graphene oxide modified with 4,4-diaminodiphenyl methane

Wang Ke¹ Wang Kai² Yu Qiang¹ Chen Qiang² Xu Hua¹

(1.School of Material Science & Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;

2.Changzhou High-Tech Research Institute of Nanjing University,Changzhou 213164)

Abstract Graphene oxide was treated by 4,4-diaminodiphenyl methane.The treated graphene oxide was blended with epoxy resin to prepare GO-DDM/EP composites.The modified graphene oxide was characterized by fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR),X-ray diffraction(XRD),transmission electron microscope(TEM)and other analysis methods.The electro-mechanical universal testing machine and the cantilever beam impact testing machine were used to test the composites.The result showed that DDM successfully grafted on the surface of GO and the dispersion of GO in organic solvents was greatly improved,but the modified GO could no more dispersed in the water.The tensile strength of composite increased by 64.9% and the impact strength increased by 17.0% when the addition of GO-DDM was 0.9%.

Key words 4,4-diaminodiphenyl methane,graphene oxide,epoxy resin,reinforcing and toughening

石墨烯由于具有优异的力学性能、电学性能、热学性能及高比表面积^[1-4]等特殊的理化性能,近年来作为一种新型材料备受关注,在新型复合材料领域^[5]中更是大放异彩。氧化石墨烯(GO)片层表面含有丰富的含氧官能团,作为石墨烯的前驱体活跃在众多领域^[6]。

环氧树脂(EP)作为一种重要的热固性树脂,因具有优异的性能在航空航天、电子信息、医学和复合

材料等领域有着广泛应用^[7]。但是,环氧树脂自身存在的力学方面(耐冲击性能差、脆性大等)的缺陷,已不能满足当前飞速发展的社会对于材料的需求。石墨烯是解决这一问题的关键,以其为填料制备得到的复合材料将具备优秀的性能^[8]。

单一组分的石墨烯材料本身容易发生团聚,不容易加工成型,极大限制了石墨烯的应用,因此对其进行功能化改性就显得至关重要。目前常用的改性

基金项目:常州市科技支撑计划(工业)(CE20120075)

作者简介:王克(1991-),男,硕士研究生,主要从事复合材料的研究。

联系人:陈强,高级工程师。

方法有非共价键功能化改性(π - π 键相互作用、氢键相互作用、离子键相互作用、静电作用)及共价键功能化改性(碳骨架功能化、羟基功能化、羧基功能化、环氧基功能化、元素掺杂改性)^[9]。

本研究采用4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)处理GO,通过DDM含有的氨基与GO表面的环氧基开环反应,将含苯环的DDM接入GO表面,实现GO的环氧基功能化。极大提升了GO在有机溶剂中的分散性能。将处理后的GO-DDM均匀地分散在EP中,制备出高性能的GO-DDM/EP复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

氧化石墨烯(GO),采用Hummers法制得;4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;环氧树脂E51、环氧固化剂(SF-PAA-2845型酚醛胺),常州山峰化工有限公司;无水乙醇、丙酮、石油醚,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 GO-DDM的制备

称取100mg GO,加入到200mL蒸馏水中超声振荡2h。将超声完的分散液倒入三口烧瓶,用磁力搅拌器在95℃条件下对其进行搅拌,并加入1g DDM,回流反应24h。趁热真空抽滤,用乙醇冲洗3次,除去未反应的DDM。将抽滤得到的产物置于真空烘箱50℃干燥,干燥后对滤饼进行研磨,装袋待用。

1.2.2 GO-DDM/EP复合材料的制备

EP和固化剂使用前置于真空烘箱中120℃,12h进行预处理除去其中的气泡和水分。按照EP质量的0.3%、0.5%、0.7%、0.9%和1.1%称取之前制得的GO-DDM,分散在丙酮溶液中配制成0.5mg/mL的分散液,超声振荡2h(超声时加入冰块以防止超声仪中的水温升高)。加入10g EP,继续超声振荡1h。将超声完毕的烧杯放置在65℃的环境中用机械搅拌器搅拌10h,使体系中的丙酮基本挥发,再将烧杯置于65℃的真空烘箱中12h以确保丙酮完全除去。向烧杯加入7g环氧固化剂,用机械搅拌器以500r/min的转速搅拌10min,充分搅拌后放入真空烘箱中30min除去EP中的气泡。脱泡完毕后将EP倒入四氟乙烯模具中固化成型,常温固化24h。

1.3 测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet460型,美国Nicolet公司)分析GO表面的官能团情况,样品的制备采用溴化钾压片法,扫描范围为4000~400cm⁻¹;采用X射线衍射仪(XRD, D/max 2500 PC型,日本理学株式会社)分析GO的结构,数据收集范围从0~50°,扫描速度为8°/min;采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100型,日本电子株式会社)对GO的形貌和分散性进行研究;采用微机控制电子万能试验机(WDT-10型,深圳凯强利试验仪器有限公司)按照GB/T 2567—2008的标准对复合材料的拉伸性能进行测试,测试速率为5mm/min;采用数显简支梁冲击试验机(XJJD-5型,承德市大加仪器有限公司)按照GB/T 2567—2008的标准对复合材料的冲击性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 GO改性结果分析

将GO和GO-DDM进行FT-IR分析,结果见图1。由图1曲线(a)可知,3406cm⁻¹处的宽峰是GO表面上羟基的伸缩振动峰,1724cm⁻¹处对应羧基中C=O的伸缩振动峰,1621cm⁻¹处对应的是C=C伸缩振动峰,1384cm⁻¹处对应的是C—OH的弯曲振动吸收峰,1079cm⁻¹处对应的是环氧基团C—O—C的对称伸缩振动峰。这表明按Hummers法制得的GO上加入了羟基、羧基、环氧基等含氧官能团。

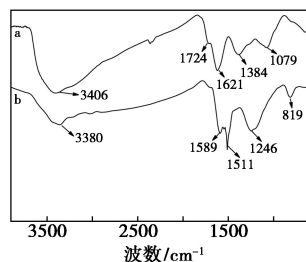


图1 GO(a)和GO-DDM(b)的FT-IR谱图

对比图中曲线,由图1曲线(b)可知,GO上的环氧基峰(1079cm⁻¹)消失,3380cm⁻¹处出现氨基的特征吸收峰,同时在1589和1511cm⁻¹处出现了苯环的特征吸收峰,在指纹区1246cm⁻¹处宽且较强的吸收峰对应C—N键的伸缩振动,819cm⁻¹处为取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动^[10]。这些峰的出现表明,GO经过DDM处理后,表面发生了化学反应,片层表面部分含氧官能团参加反应。

图 2 为 GO 和 GO-DDM 的 XRD 谱图。如图所示,对于未处理的 GO,在 $2\theta=10.3^\circ$ 处出现一个强衍射峰,通过布拉格方程: $2d\sin\theta=n\lambda$ (此处 n 取 1)可以计算出制备的 GO 层间距为 $0.86\text{\AA}$,与已知的石墨的层间距 $0.34\text{\AA}$ 相比,Hummers 法制得的 GO 层间距扩大了很多。这是由于石墨经过氧化后,在其表面和边缘处产生了羟基、羧基和环氧基等含氧官能团,而这些含氧官能团可以一定程度地将原本的石墨片层撑开,增大石墨的层间距。而经 DDM 处理后,GO 的强衍射峰消失,XRD 谱图说明反应后 GO 的晶型结构被完全破坏,呈无序松散的状态。这表明 DDM 成功与 GO 表面的官能团发生反应并使其表面引入新的小分子,破坏了原来片层间规整的有序结构,也为接下来 GO-DDM 良好的有机分散性提供了理论依据。

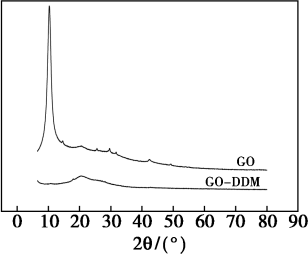


图 2 GO 和 GO-DDM 的 XRD 谱图

2.2 GO-DDM 的分散性能分析

石油醚和丙酮同为有机溶剂,且石油醚极性更低,与水相分层效果更明显,更能直观表现出 GO 改性前后的油水分散情况。分别称取一定量的 GO 和 GO-DDM 分散于水和石油醚的混合体系中,超声 10min,静置 12h,考察 GO-DDM 的分散性能,结果见图 3。

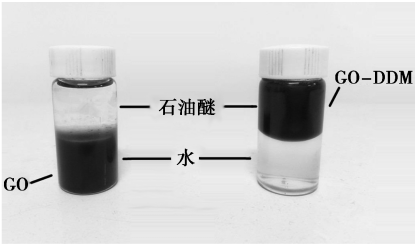


图 3 GO 和 GO-DDM 在水和石油醚中的分散情况示意图

由图可知,处理前 GO 由于表面含有羟基、羧基、环氧基等亲水的含氧官能团,在水中的分散性优秀,但在有机相的石油醚中却完全不分散。经处理后的 GO-DDM 则有着截然相反的性能,在水相中完全不分散,在有机相的石油醚中却能形成稳定的

分散液。这是因为,一方面 GO-DDM 经表面处理引入了亲油的苯环基团,同时破坏了片层的规整结构;另一方面,原本 GO 表面上亲水的含氧官能团由于在改性过程中参加了反应而大大减少,导致其疏水性增强,综合起来造成这种现象。

为了进一步探究 GO-DDM 在有机相中的分散情况,对其进行了 TEM 分析,结果见图 4。由图可知,GO-DDM 表面呈现大量的褶皱,这主要是片层表面存在的缺陷所导致,同时其在有机溶剂中也具有十分明显的片层状结构,且片层的厚度非常薄,证明经过 DDM 处理过的 GO 由原本在有机相中的完全不分散转变成具有优秀且稳定的分散性。

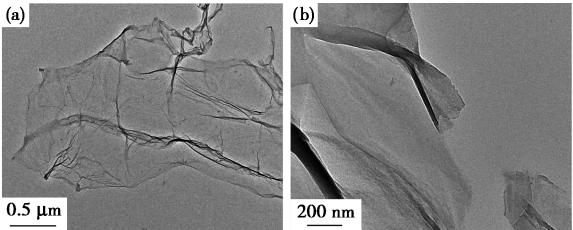


图 4 GO-DDM 在有机相中的 TEM 图
[(a)×16000;(b)×30000]

2.3 GO-DDM/EP 复合材料的机械性能分析

2.3.1 GO-DDM 含量对 GO-DDM/EP 复合材料拉伸强度的影响

GO-DDM 含量对 GO-DDM/EP 复合材料拉伸强度的影响见图 5。由图可知,随着填料 GO-DDM 含量的增加,复合材料的拉伸强度呈现先增加后减小的趋势。未添加填料的纯 EP 的拉伸强度为 42.7MPa ,填料含量较低时,GO-DDM 与基材充分结合,随着 GO-DDM 添加量的增加,复合材料的强度明显增加,在 0.9% 时达到最大值,为 70.4MPa ,相较于纯 EP 样提升了 64.9% 。GO-DDM 含量再持续增加,其自身会发生团聚,造成复合材料局部应力集中导致拉伸性能有所下降。因此填料含量超过 1% 时,复合材料的拉伸强度呈下降趋势。

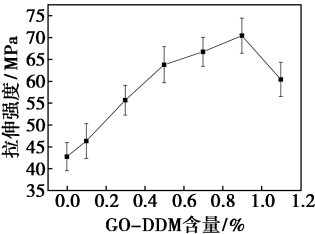


图 5 GO-DDM 含量对 GO-DDM/EP 复合材料拉伸强度的影响

2.3.2 GO-DDM 含量对 GO-DDM/EP 复合材料冲击性能的影响

GO-DDM 含量对 GO-DDM/EP 复合材料冲击性能的影响见图 6。由图可知,冲击强度是评价复合材料力学性能的重要指标,在 GO-DDM 提高复合材料强度的同时,材料的韧性不仅没受到影响,反而有所提高。同拉伸强度一样,冲击强度也呈先增加后减小的趋势。含量较低时,复合材料的冲击强度随 GO-DDM 的增加而增加,当 GO-DDM 的含量为 0.9% 时,冲击强度达到最大值,为 12.92 kJ/m^2 ,相较于纯 EP 提升了 17.0% (纯 EP 样的冲击强度为 11.04 kJ/m^2)。继续增加 GO-DDM 含量,复合材料的冲击强度开始下降。结合图 5,可以得出在 GO-DDM 含量为 0.9% 时,GO-DDM/EP 复合材料达到最佳的增强增韧效果。

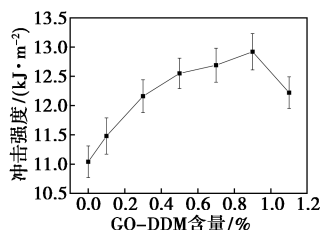


图 6 GO-DDM 含量对 GO-DDM/EP 复合材料冲击性能的影响

GO 因为自身具有优秀的力学性能,对其进行剥离使其以片层结构分散在复合材料中,可以对复合材料起到骨架作用,将外部载荷由复合材料传递到 GO 片层,对复合材料起到支撑作用,进而达到增强增韧的目的。同时,复合材料的力学性能是由其自身内部的缺陷和外部应力引起的银纹或裂缝共同决定的。因此,GO 在 EP 中分散性的好坏对于复合材料增强增韧效果的好坏有着决定性的作用。若 GO 在 EP 中的分散性差,那么在受力时复合材料会因为团聚在一起的 GO 而造成应力集中,产生银纹,使得材料强度和韧性变差,若 GO 在 EP 中分散性好,那么 GO 能以片层状结构插层在 EP 中,起到骨架支撑作用。本研究通过 DDM 改性 GO 使其能在 EP 中有良好的分散性,从而得到高性能的复合材料。

3 结论

(1) 以 DDM 处理 GO 可使其与 GO 表面的含氧基团反应,制得表面含有苯环的功能化 GO。

(2) GO-DDM 在有机溶剂中具有良好的分散性,不能再分散于水中。

(3) 将 GO-DDM 作为填料均匀地添加到 EP 基体中制得 GO-DDM/EP 复合材料。随着 GO 添加量的增加,复合材料的力学性能呈先增后减的趋势,当 GO 的添加量为 0.9% 时,复合材料的力学性能提升最佳,相较于纯 EP 拉伸强度提高了 64.9%,冲击强度增加了 17.0%。性能加强后的 GO-DDM/EP 有着更加光明的应用前景。

参考文献

- [1] Lee C, Wei X, Li Q, et al. Elastic and frictional properties of graphene[J]. *Physica Status Solidi*, 2009, 246 (11-12): 2562-2567.
- [2] Orlita M, Faugeras C, Plochocka P, et al. Approaching the dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(26): 973-980.
- [3] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(15): 151911-151911-3.
- [4] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-502.
- [5] 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.
- [6] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39 (1): 228-240.
- [7] Zhu J, Peng H, Rodriguez-Macias F, et al. Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 38 (7): 3-5.
- [8] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials[J]. *Small*, 2010, 6(6): 711-23.
- [9] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. *Acta Chim Sinica*, 2016, 74(10): 789-799.
- [10] Rani J R, Lim J, Oh J, et al. Epoxy to carbonyl group conversion in graphene oxide thin films: effect on structural and luminescent characteristics [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(35): 19010-19017.

收稿日期: 2016-12-27

修稿日期: 2017-02-17