

改性氧化石墨烯对环氧树脂基复合材料 热膨胀系数影响的研究

杨 松¹ 赫玉欣^{1,4,5*} 冯孟婷¹ 张 丽² 刘少祯³
张兴龙⁴ 秦明志⁴ 陈 冰⁴ 蒋元力⁵

(1.河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471023;2.洛阳师范学院化学化工学院,洛阳 471022;
3.黎明化工研究设计院有限责任公司,洛阳 471000;4.商丘国龙新材料有限公司,商丘 476000;
5.河南能源化工集团研究院有限公司,郑州 450001)

摘 要 环氧树脂(EP)热膨胀系数(CTE)为 $65 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,碳纤维(CF)CTE 为 $-12 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,因此降低 EP 的 CTE 是提高碳纤维增强环氧树脂(CF/EP)复合材料低温使用性能的关键。采用氧化石墨烯(GO)和四氧化三铁改性氧化石墨烯(Fe_3O_4 -GO)修饰 EP,研究了 GO 及 Fe_3O_4 -GO 对 EP 基体 CTE 的影响。结果表明:由于 Fe_3O_4 -GO 表面的官能团可与 EP 基体形成共价键,从而加强了与 EP 基体的界面作用;相对于纯 EP,GO 和 Fe_3O_4 -GO 改性 EP 的玻璃化转变温度(T_g)分别升高了 3.71°C 和 5.74°C ;相对于纯 EP,GO 和 Fe_3O_4 -GO 改性 EP 在 T_g 下的 CTE 值分别降低了 23.77% 和 33.61%,但在 T_g 上的 CTE 值均高于纯 EP。

关键词 环氧树脂,氧化石墨烯,改性,热膨胀系数

Influence of modified graphene oxide on the coefficient of thermal expansion of epoxy composite

Yang Song¹ He Yuxin^{1,4,5} Feng Mengting¹ Zhang Li² Liu Shaozhen³
Zhang Xinglong⁴ Qin Mingzhi⁴ Chen Bing⁴ Jiang Yuanli⁵

(1.College of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and
Technology, Luoyang 471023;2.College of Chemistry & Chemical Engineering,
Luoyang Normal University, Luoyang 471022;3.Liming Chemical Research and Design Institute
Co., Ltd., Luoyang 471000;4.Shangqiu Guolong New Materials Co., Ltd., Shangqiu 476000;
5.Henan Energy and Chemical Industry Group Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450001)

Abstract Coefficient of thermal expansion (CTE) of epoxy and carbon fiber are $65 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ and $-12 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectively. CTE has a big influence on the property of carbon fiber reinforced epoxy laminate and how to decrease CTE value of epoxy matrix is the key to improve its property at cryogenic temperature. Graphene oxide (GO) and Fe_3O_4 modified graphene oxide (Fe_3O_4 -GO) were applied to modified epoxy and its CTE value was studied. The results showed that covalent bond was formed between filler and epoxy, which strengthen the interfacial bonding between filler and epoxy matrix. Glass transition temperatures (T_g) of GO and Fe_3O_4 -GO modified epoxy resin were all improved. In comparison to neat epoxy, CTE values of GO and Fe_3O_4 -GO modified epoxy resin below T_g range were decreased 23.77% and 33.61%, respectively, but CTE values of GO and Fe_3O_4 -GO modified epoxy resin were all higher than neat epoxy when above T_g range.

Key words epoxy, graphene oxide, modification, coefficient of thermal expansion

环氧树脂(EP)是综合性能优异的热固性树脂,
因优异的力学性能广泛应用于各个行业^[1-2]。碳纤

维(CF)增强环氧树脂(CF/EP)是以 EP 为基体,CF
为增强体的复合材料,凭借良好的物理机械性能(高

基金项目:河南省科技攻关项目(162102210052)资助;浙江省公益性技术资助项目(2016C31031);温州市公益性科技计划项目(G20160024)资助;
河南科技大学 SRTP 项目(201810464033)资助

作者简介:杨松(1991-),男,硕士研究生,主要从事纤维增强树脂基复合材料研究。

联系人:赫玉欣(1978-),男,副教授,研究方向为混杂复合材料。

强度质量比和高刚度质量比)广泛应用于航天、航空和汽车工业等领域^[3-6]。EP基体的热膨胀系数(CTE)约为 $15 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$,而CF的CTE约为 $-12 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ^[6]。CF/EP复合材料经历低温老化或从低温到高温的循环过程中,会导致微裂纹在复合材料基体中产生、生长,从而在复合材料基体中产生缺陷(如纤维/基体界面脱粘、产生孔洞和分层),最终将降低复合材料的力学性能,并可能导致复合材料无法使用^[7-8]。因此,降低EP基体CTE成为提高CF/EP复合材料低温使用性能的关键。前期研究表明,添加一定量的氧化石墨烯(GO)可改善EP基复合材料性能^[9-10],但改性GO对EP基体CTE的影响尚未见相关报道。

本研究采用GO和四氧化三铁(Fe_3O_4)改性氧化石墨烯(Fe_3O_4 -GO)修饰EP,考察了GO及 Fe_3O_4 -GO对EP在玻璃化转变温度(T_g)下和 T_g 上CTE的影响,并对其断裂面的微观形貌进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EP,牌号TC-K51,江阴万千化学品有限公司;聚醚胺固化剂(相对分子质量260),牌号D-230,长沙新德航化工有限公司;膨胀石墨,牌号HD-32,青岛岩海碳材料有限公司;四水氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、六水三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸(H_2SO_4)和硝酸(HNO_3),均为分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,iS5型),美国尼高力仪器公司;X射线衍射仪(XRD,D8型),德国布鲁克公司;静态热机械分析仪(Q7型),美国TA公司;场发射扫描电子显微镜(SEM,JSM-6701F型),日本电子公司;高分辨透射电子显微镜(TEM,JEM-2200FS型),日本电子公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 GO及 Fe_3O_4 -GO的制备

采用Hummer法制备GO^[11]。

Fe_3O_4 -GO制备方法:将1.0g GO和80mL蒸馏水加入三口烧瓶中,充氮气保护,超声分散1h;然后在混合溶液中加入4.81g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2.48g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,继续超声分散1h;最后将混合溶液转入100mL水热反应釜,于200 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下反应24h;反应结束后,抽滤产物并将其置于65 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥12h。

1.2.2 EP基复合材料样品的制备

将改性填料和EP按照一定比例加入烧杯中,超声分散处理1h;将超声处理后的混合物按照EP与固化剂质量比为3:1向烧杯中加入固化剂D-230,充分搅拌后进行真空脱泡处理;然后将混合物注入硅胶模具中,放入80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中固化4h,再升温至120 $^{\circ}\text{C}$ 固化2h,所得样品在室温下自然冷却。

1.3 样品CTE的计算

纯EP及GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP复合材料CTE计算方法见式(1)^[11-12]。

$$CTE = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (1)$$

式中, Δl 为样品的尺寸变化, μm ; l_0 为样品初始长度,mm; ΔT 为温度的变化,K。

2 结果与讨论

2.1 填料结构及性能表征

图1分别为 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 -GO和GO的FT-IR谱图。由图可知,GO在1700 cm^{-1} 和3400 cm^{-1} 处分别出现C=O振动吸收峰和—OH振动吸收峰,表明经Hummer法氧化处理得到的GO其表面成功引入羟基和羧基。由图1还可以看出, Fe_3O_4 -GO在589 cm^{-1} 处出现1个特征峰,归属为 Fe_3O_4 对应的Fe—O键特征峰^[11,13],说明采用共沉淀法在GO表面成功负载了 Fe_3O_4 粒子。

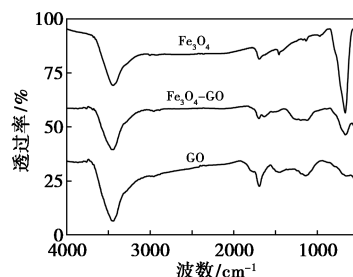


图1 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 -GO和GO的FT-IR谱图

图2分别为 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 -GO和GO的XRD谱图。由图可知, Fe_3O_4 在衍射角 2θ 为30.16 $^{\circ}$ 、35.7 $^{\circ}$ 、43.33 $^{\circ}$ 、53.6 $^{\circ}$ 、57.1 $^{\circ}$ 和62.8 $^{\circ}$ 处出现了衍射尖峰,这些衍射峰分别对应 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面^[11-12,14]。对比 Fe_3O_4 -GO与 Fe_3O_4 的XRD谱图可知,在谱图同一位置 Fe_3O_4 -GO出现了与 Fe_3O_4 相同的衍射峰,从而证明采用化学共沉淀法在GO表面成功负载了 Fe_3O_4 粒子。

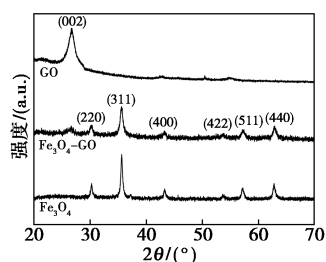
图2 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4 -GO 和 GO 的 XRD 谱图

图 3 分别为膨胀石墨、GO 和 Fe_3O_4 -GO 的 SEM 图。由图 4(a)可知,膨胀石墨具有较大颗粒,石墨烯片紧紧地堆积在一起;经 Hummer 法氧化处理后,石墨烯片层间距离明显变大,并且具有了一定的间隙[见图 4(b)]。由图 4(c)可知,经化学共沉淀法修饰后,GO 表面负载了很多黑色 Fe_3O_4 纳米颗粒。

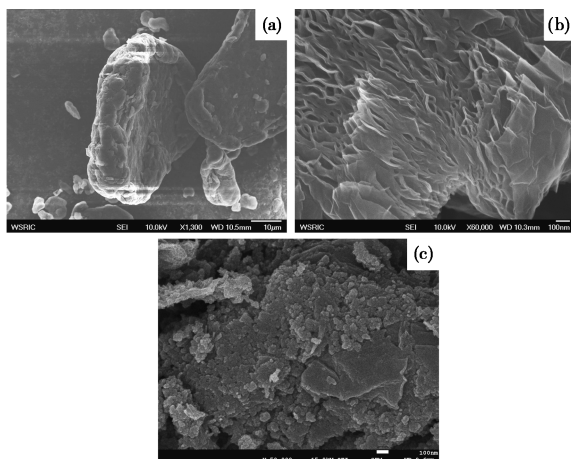
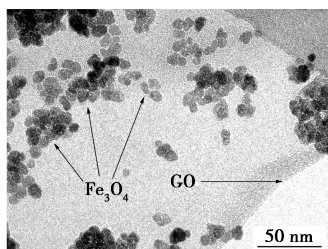
图3 膨胀石墨(a)、GO(b)和 Fe_3O_4 -GO(c)的 SEM 图

图 4 为 Fe_3O_4 -GO 的 TEM 图。由图可知,经化学共沉淀法修饰后,GO 表面附着许多黑色 Fe_3O_4 纳米颗粒,纳米颗粒直径约为 12.4nm。 Fe_3O_4 纳米颗粒在 GO 表面具有较强的附着力,经长时间超声处理仍未完全剥离。

图4 Fe_3O_4 -GO 的 TEM 图

2.2 T_g 分析

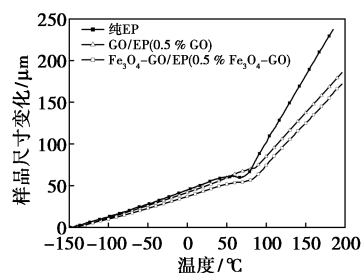
图 5 为 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料及纯 EP 的热膨胀曲线,由热膨胀曲线的转折点可计算出

EP 基复合材料的 T_g ,结果列于表 1。

表 1 纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 T_g

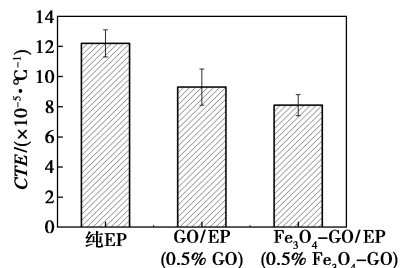
样品	纯 EP	GO/EP	Fe_3O_4 -GO/EP
$T_g/^\circ\text{C}$	77.98	81.69	83.72

由表 1 可知,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 T_g 均高于纯 EP。这是因为添加的 GO 和 Fe_3O_4 -GO 所带的官能团(如—OH、—COOH 等)可与 EP 基体发生反应生成共价键,共价键增强了 GO 和 Fe_3O_4 -GO 与 EP 间的界面作用,从而使改性 EP 复合材料 T_g 升高。

图5 纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的热膨胀曲线图

2.3 T_g 下复合材料的 CTE

CTE 反映了固体材料的几何特性随温度变化的规律。对于热固性树脂 EP 而言,其 CTE 值可分为 2 个部分: T_g 下的 CTE 值和 T_g 上的 CTE 值^[11-12]。其中, T_g 下的 CTE 值具有更为现实的意义,主要原因是高分子或复合材料在 T_g 下可保持力学性能,而在 T_g 上会失去机械力学性能^[2,6,11-12]。图 6 为纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在 T_g 下的 CTE 值。由图 6 可知,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 CTE 分别为 $9.3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $8.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,均低于纯 EP 的 CTE ($12.2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。与纯 EP 相比,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 CTE 分别降低了 23.77% 和 33.61%。

图6 纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在 T_g 下的 CTE 值

热固性材料 CTE 值与其结构关系密切。对于单相材料而言,材料的原子价键、分子结构和分子堆积状态均影响其 CTE 值,而弱的原子键能将使材料具有更大的 CTE 值^[15]。因为环境温度升高材料吸收的热能增加,使得原子的热运动加剧,原子间距变大,进而材料急剧膨胀。对于多相材料(如共混物或复合材料),材料中的每一相及各相间的相互作用共同决定着多相材料 CTE 值的大小^[16]。在 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料中,因 GO 和 Fe_3O_4 -GO 均匀地分布在 EP 基体中,且 GO 和 Fe_3O_4 -GO 所带的官能团可与 EP 基体生成共价键,因此,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 CTE 出现大幅下降。

图 7 分别为纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在低温环境下冲击断面的 SEM 图。由图 7(a)可知,纯 EP 断裂面规则地分布着一些“直线状”微裂纹,这是由于在外力作用下微裂纹在 EP 基体中快速生长所致。由图 7(b)和图 7(c)可知,与纯 EP 相比,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的断裂面相对粗糙,且表面分布着许多叉状分支的微裂纹。这主要是由于样品受冲击时产生的微裂纹在生长过程中遇到填料微区后,冲击能量被填料吸收或沿着填料与 EP 界面偏转而产生的裂纹扩展所致。由于填料微区延缓了微裂纹在 EP 基体中的生长,从而增强了 EP 基体的抗冲击性能^[16]。

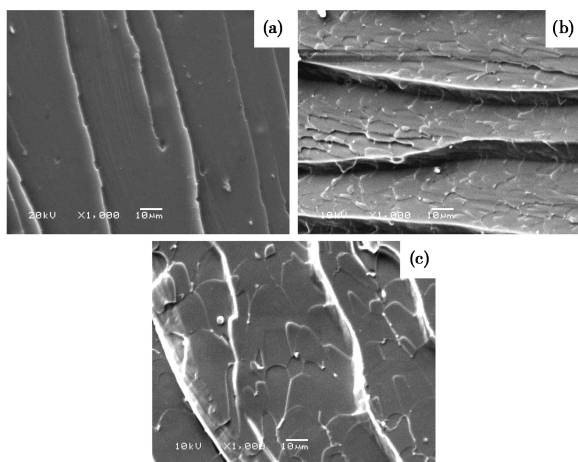


图 7 纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 SEM 图

[(a)纯 EP;(b)GO/EP(0.5% GO);
(c) Fe_3O_4 -GO/EP(0.5% Fe_3O_4 -GO)]

2.4 T_g 上复合材料的 CTE

图 8 为纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在 T_g 上的 CTE 值。由图可知,经 GO、 Fe_3O_4 -

GO 改性后,EP 基复合材料在 T_g 上的 CTE 分别为 $28.6 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $33.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,均高于纯 EP($22.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。这一现象与材料在 T_g 下的 CTE 变化完全相反。这是由于分布在 EP 基体中的 GO、 Fe_3O_4 -GO 占去了一部分空间,这部分被占有的空间将 EP 分子排除在外。升高环境温度,被排除在外的 EP 分子吸收热量后体积膨胀,从而导致添加 GO、 Fe_3O_4 -GO 的 EP 基复合材料 CTE 变大^[17]。由图 8 还可以看出,与纯 EP 相比, Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在 T_g 上的 CTE 增加的幅度最大,增加了 47.1%。这是 GO 表面负载的 Fe_3O_4 粒子热胀冷缩引起的,从而导致 EP 基体在 T_g 上的 CTE 大幅增加。

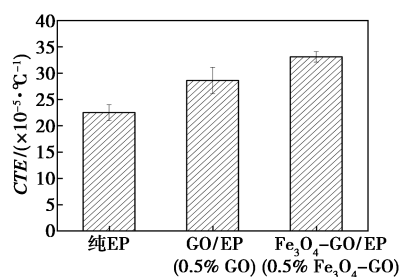


图 8 纯 EP 及 GO/EP、 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在 T_g 上的 CTE 值

3 结论

(1)采用水热法制备了 Fe_3O_4 -GO。

(2)与纯 EP 相比,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料的 T_g 分别为 81.69°C 和 83.72°C ,相对于纯 EP(77.98°C)分别提高了 3.71°C 和 5.74°C 。

(3)与纯 EP 相比,GO/EP 和 Fe_3O_4 -GO/EP 复合材料在 T_g 下的 CTE 分别为 $9.3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $8.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,与纯 EP 的 CTE ($12.2 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 相比,分别降低 23.77% 和 33.61%,但 2 种复合材料在 T_g 上的 CTE 均大于纯 EP。

参考文献

- [1] Swolfs Y, McMeeking R M, Verpoest I, et al. The effect of fiber dispersion on initial failure strain and cluster development in unidirectional carbon/glass hybrid composites[J]. Composites; Part A, 2015, 69: 279-287.
- [2] 赫玉欣, 张丽, 朱伸兵, 等. 碳纳米管的表面改性对环氧树脂低温(77K)冲击性能及热膨胀系数的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 56-62.
- [3] Luo H L, Xiong G Y, Ma C Y, et al. Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets[J]. Mate-

- rials and Design, 2014, 64: 294-300.
- [4] Swolfs Y, McMeeking R M, Verpoest I, et al. Matrix cracks around fibre breaks and their effect on stress redistribution and failure development in unidirectional composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 108: 16-22.
- [5] Kalarikkal S G, Sankar B V, Ifju P G. Effect of cryogenic temperature on the fracture toughness of graphite/epoxy composites[J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2006, 128(2): 151-157.
- [6] 张丽, 赫玉欣, 杨松, 等. 改性氧化碳纳米管对环氧树脂基复合材料热膨胀系数的影响[J]. 塑料科技, 2017, 45(7): 71-76.
- [7] Bechel V T, Camping J D, Kim R Y. Cryogenic/elevated temperature cycling induced leakage paths in PMCs[J]. Composites Part B, 2005, 36: 171-182.
- [8] Bansemir H, Haider O. Fiber composite structures for space applications-recent and future developments[J]. Cryogenics, 1998, 38(1): 51-59.
- [9] Meng Q S, Wu H, Zhao Z H, et al. Free-standing, flexible, electrically conductive epoxy/graphene composite films[J]. Composites: Part A, 2017, 92: 42-50.
- [10] Wei Chenyu, Srivastava Deepak, Cho Kyeongjae. Thermal expansion and diffusion coefficients of carbon nanotube-polymer composites[J]. Nano Letters, 2002, 2(6): 647-650.
- [11] 邓富泉, 张丽, 杨松, 等. 氧化石墨烯有序排列对碳纤维增强环氧树脂复合材料低温性能影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(7): 38-44.
- [12] 赫玉欣, 杨松, 张丽, 等. 碳纳米管有序排列对碳纤维增强环氧树脂基复合材料低温性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 98-108.
- [13] Jiang Y, Sun R H, Zhang H B, et al. Graphene-coated ZnO tetrapod whiskers for thermally and electrically conductive epoxy composites[J]. Composites: Part A, 2017, 94(1): 104-112.
- [14] He Y X, Li Q, Kuila T, et al. Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced thermoplastic modified epoxy composites for cryogenic applications[J]. Composites: Part B, 2013, 44: 533-539.
- [15] Thua T V, Sandhua A. Chemical synthesis of Fe_3O_4 -graphene oxide nanohybrids as building blocks for magnetic and conductive membranes[J]. Materials Science and Engineering B, 2014, 189: 13-20.
- [16] Deosarkara M P, Pawara S M, Bhanvase B A. In situ sonochemical synthesis of Fe_3O_4 -graphene nanocomposite for lithium rechargeable batteries[J]. Chemical Engineering and Processing, 2014, 83(1): 49-55.
- [17] Wang S R, Liang Z Y, Gonnet P, et al. Effect of nanotube functionalization on the coefficient of thermal expansion of nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(1): 87-92.

收稿日期: 2017-09-04

修稿日期: 2018-09-26

(上接第 73 页)

(3) 对不同 pH 下所制备的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 研究发现, 在酸性环境下所得的产品 Y/B 值小于 1, 在中性环境下所得的产品其 Y/B 值略大于 1; 随着 pH 的增大, Y/B 值也随着增大, 在 pH=9 时达到最大; 之后随着 pH 的进一步增大, Y/B 值反而减小。这说明, 随着制备环境的 pH 增大, Dy^{3+} 从占据 LaVO_4 晶体场高位对称逐渐转为低位对称, 主要发射光带也由蓝光转变为黄光。

(4) 无论是对掺杂浓度的调控还是制备酸碱度的调控, 均可达到对 Y/B 值的有效调控; 材料的荧光强度取决于 Dy^{3+} 占据 LaVO_4 晶场的低位对称数, 低位对称数越多, 黄光发射越强, 材料的发光强度也越强。

参考文献

- [1] Wei Qingmin, Lu Jianping, Liu Guocong, et al. Solvothermal synthesis and optical properties of $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanorods[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(12): 3329-3334.
- [2] Dong Hui, Liu Guocong, Liang Dawen, et al. Novel polyhedron $\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ nanocrystals: hydrothermal synthesis and luminescence properties[J]. J. Nanopart Res, 2013, 15(8): 1854-1865.
- [3] Fan Weiliu, Bu Yuxiang, Song Xinyu, et al. Selective synthesis and luminescent properties of monazite- and zircon-type $\text{LaVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{and Dy}$) nanocrystals[J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7(11): 2361-2366.
- [4] Liu Guocong, Duan Xuechen, Li Haibing, et al. Novel polyhedron-like $\text{t-LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanocrystals: hydrothermal synthesis and photoluminescence properties[J]. J. Cryst Growth, 2008, 310(22): 4689-4696.
- [5] Yu Cuicui, Yu Min, Li Chunxia, et al. Spindle-like lanthanide orthovanadate nanoparticles: facile synthesis by ultrasonic irradiation, characterization, and luminescent properties[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(2): 783-791.
- [6] Rambabu U, Amalnerkar D P, Kale B B, et al. Fluorescence spectra of Eu^{3+} -doped LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ and Y) powder phosphors[J]. Mater Res Bull, 2000, 35(6): 929-936.
- [7] Zahedifar M, Chamanzadeh Z, Hosseinpour Mashkani S M. Synthesis of $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ luminescent nanostructure and optimization of its performance as down-converter in dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Luminescence, 2013(135): 66-73.

收稿日期: 2018-05-23