

对甲苯磺酰异氰酸酯功能化石墨烯的制备与性能研究

刘汗清¹ 李晓萱¹ 黄 波¹ 伍胜利^{1,2*}

(1.合肥工业大学化学工程学院,合肥 230009;2.安徽省食品药品检验研究院,合肥 230051)

摘 要 采用过量的对甲苯磺酰异氰酸酯(TI)处理氧化石墨烯(GO),经化学还原后制备了一种具有优异分散性能的功能化石墨烯 TI-RGO。利用红外光谱、X 射线光电子能谱、原子力显微镜、透射电镜、扫描电镜和 X 射线衍射仪等手段对 TI-RGO 的结构、形貌和分散性进行了表征。结果表明:TI 通过异氰酸酯基团(—NCO)与 GO 的羟基(—OH)等反应形成的共价键连接在石墨烯表面,对其进行有机化修饰,有效地改善了石墨烯在溶剂和聚氨酯(PU)中的分散性。研究发现,TI-RGO 可显著地增强 PU 的拉伸强度,当 TI-RGO 在 PU 中质量含量为 1.0% 时,断裂强度和杨氏模量分别提高了 85% 和 132%,分别达到 43.2MPa 和 5.2MPa。

关键词 对甲苯磺酰异氰酸酯,石墨烯,分散性,聚氨酯

Synthesis and property of *p*-toluenesulfonyl isocyanate functionalized graphene

Liu Hanqing¹ Li Xiaoxuan¹ Huang Bo¹ Wu Shengli^{1,2}

(1.School of Chemical Engineering,Hefei University of Technology,Hefei 230009;

2.Anhui Institute of Food and Drug Control,Hefei 230051)

Abstract A functional graphene TI-RGO with good dispersion was prepared by the reaction of *p*-toluenesulfonyl isocyanate (TI) with graphene oxide (GO) and then reduced by hydrazine hydrate. Infrared spectroscopy(FT-IR),X-ray photoelectron spectroscopy (XPS),atomic force microscope(AFM),transmission electron microscope(TEM),scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were used to characterize its structure,morphology and dispersion.The results showed that the isocyanate groups(—NCO) of TI reacted with the hydroxyl(—OH) and carboxyl(—COOH) of GO and connected to the surface of graphene by covalent bond,which made it had good dispersity and can be fully stripped and dispersed in polar solvents.It was found that TI-RGO had good dispersion in polyurethane (PU),and can significantly enhance the mechanical strength of PU.The tensile strength and Young's modulus of the TI-RGO/PU were increased by 85% and 132%,reached up to 43.2MPa and 5.2MPa, respectively,with the addition of 1.0wt% TI-RGO.

Key words *p*-toluenesulfonyl isocyanate,graphene,dispersibility,polyurethane

石墨烯是完全由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的二维平面材料,仅有一个碳原子厚度,是目前发现的最薄的材料,具有优异的导电、导热和力学性能,在传感器、太阳能电池、超级电容器和复合材料等诸多领域具有重要的潜在应用价值^[1-5]。石墨烯容易聚集和重叠,阻碍其特殊性能的表现,对其进行表面修饰,不仅可改善其分散性,同时可赋予其新的功能,拓展其应用范围^[6-7]。根据修饰分子与石墨烯结合

方式的不同,可分为共价键修饰和非共价键修饰两种形式。其中共价键修饰是指修饰分子与石墨烯之间存在共价键。石墨烯的共价功能化以共价键的方式对石墨烯边缘或者缺陷处进行化学修饰,从而提高石墨烯的液相可加工性,这种方法不仅能够保持石墨烯材料的稳定性和本征属性而且能够赋予其新的性能。石墨烯结构稳定化学惰性强,氧化石墨烯(GO)表面有大量的含氧基团,通常以 GO 为前驱

基金项目:国家自然科学基金(21571047)

作者简介:刘汗清(1993-),男,硕士研究生,主要从事水性聚氨酯和石墨烯复合材料的研究。

联系人:伍胜利(1979-),男,博士,主要从事聚氨酯与石墨烯复合材料的研究。

体,共价键功能化主要围绕着这些活性位点展开^[8-10]。异氰酸酯单体具有较强的反应活性,可以与 GO 表面的羟基(—OH)、羧基(—COOH)等反应,经常用于石墨烯的表面修饰。Sadasivuni 等^[11]采用二基甲烷二异氰酸酯(MDI)对 GO 进行改性,显著地改善了 GO 在聚氨酯(PU)中的分散性,当异氰酸酯改性氧化石墨烯(iGO)质量分数为 0.3%时,复合材料的导电率为 0.39S/m,比纯 PU 导电率提高了 5.5×10^{10} 倍。Wu 等^[12]使用甲苯二异氰酸酯(TDI)修饰 GO,制备了表面含伯氨基的,可在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中稳定分散得到功能化石墨烯 $\text{NH}_2\text{-RGO}$,与 PU 预聚体反应后制备了水性 PU/石墨烯复合材料,当功能化石墨烯的含量为 1%时,复合材料膜的拉伸强度和储能模量分别提升了 73%和 973%,导热率可达到 0.68W/(m·K)。严红革等^[13]将苯基异氰酸酯修饰的 GO 部分替代异氰酸酯与聚醚或聚酯二元醇原位聚合制备了 iGO/热塑性 PU 纳米复合材料,研究发现,该复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均随 GO 含量的增加先增大后减小,当 iGO 质量分数为 1%时,GO-PU 的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 4.25MPa 和 500%,比纯 PU 提高了 127%和 27%。

本课题组利用对甲苯磺酰异氰酸酯(TI)修饰 GO,通过 TI 的异氰酸酯基团(—NCO)和 GO 的羟基(—OH)和羧基(—COOH)反应,水合肼充分还原后,得到一种在有机溶剂和聚氨酯中均有良好分散性的功能化石墨烯 TI-RGO,这种方法从根本上解决了石墨烯的分散问题。研究了 TI-RGO 在 PU 中的分散性,分析了不同含量的 TI-RGO 对复合材料力学性能的影响,以及不同材料导电率的变化。

1 实验部分

1.1 主要原料

天然鳞片石墨粉,青岛天盛达石墨有限公司;浓硫酸、高锰酸钾,上海振企化学试剂有限公司;双氧水,江苏强盛功能化学股份有限公司;水合肼,天津市大茂化学试剂厂;硝酸钠(NaNO_3),天津市化学试剂批发公司;浓盐酸、丙酮、二氯甲烷、对甲苯磺酰异氰酸酯(TI)、1,4-丁二醇(1,4-BG)、二丁基锡二月桂酸酯(DBT),国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),天津市华东试剂厂;聚己二酸丁二醇酯二醇(PBA, $M_w = 2000$),青岛宇田化工有限公司;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),烟台万华化学股份有限公司。

1.2 氧化石墨烯(GO)分散液的制备

在干燥的烧杯中加入 230mL 质量分数 98%的浓硫酸和 5g 硝酸钠,冰水浴下冷却,当体系温度低于 5℃时,搅拌加入 10g 鳞片石墨,混合均匀后缓慢加入 30g KMnO_4 ,控制反应温度为 10~15℃,反应 2h 后将烧杯置于 35℃的恒温水浴中,继续搅拌反应 2h,采用连续加水的方式加入去离子水 460mL,控制反应液温度在 98℃,继续搅拌 30min,加入 1.4L 去离子水终止反应,再加入 25mL 质量分数 30%的双氧水,这时溶液从棕黑色变为鲜亮的黄色。趁热过滤,并用稀盐酸(1:10 体积比)对产物进行洗涤至滤液中无 SO_4^{2-} (BaCl_2 溶液检测无沉淀),再用去离子水洗涤至中性,即得到氧化石墨。将上述氧化石墨溶液用去离子水稀释至 1.0mg/mL,然后超声处理 15min,10000r/min 离心 10min 去除未被氧化的石墨以及层数较多的氧化石墨,最终得到 GO 的水溶液^[14]。

1.3 TI-RGO 的制备

将 GO 水溶液充分干燥后研磨过 300 目网筛。取 0.1g 加 10mL 除水干燥过的 DMF,超声 15min 后加入 1.5g TI,密封,在 40℃反应 72h。加入 50mL 丙酮,静置分层后弃去上层液,重复操作直至上层为清液。随后加入 100mL 的 DMF 超声 15min 后加入 2mL 水合肼,在 80℃反应 6h,减压脱除过量的水合肼,最后得到浓度为 1.0mg/mL 的 TI-RGO 的 DMF 分散液。

1.4 聚氨酯(PU)树脂的制备

准确称取 100g PBA,升温至 120℃,减压至 $-0.1\text{MPa}\cdot\text{s}$ 脱水处理 2h,降温,加入 50g MDI、0.1g DBT 和 360g DMF,85℃反应 3h,然后加入 4.5g 1,4-BG,85℃继续反应 3h,最终得到固含量为 30%的 PU 溶液。

1.5 石墨烯/聚氨酯复合材料(TI-RGO/PU)的制备

准确称取 20g 上述 PU 溶液,按不同质量比加入 TI-RGO 的 DMF 分散液,具体组成见表 1。然后在 65℃搅拌 6h 后减压脱泡,倒入槽形四氟乙烯模具中室温自然干燥 24h,置于 60℃烘箱继续充分干

表 1 制备不同 TI-RGO/PU 复合材料的方法

样品	PU 的 DMF 溶液/g	TI-RGO 的 DMF 分散液/mL	TI-RGO 含量/%
TI-RGO/PU-1	20	6	0.1
TI-RGO/PU-2	20	18	0.3
TI-RGO/PU-3	20	30	0.5
TI-RGO/PU-4	20	60	1.0

燥 24h, 制成 TI-RGO/PU 膜。

1.6 测试与分析

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 380 型, 美国热电公司) 对试样进行分析, KBr 压片法, 扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次, 分辨率 4.0cm^{-1} ; 采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Axis Ultra DLD 型, 采用英国 Kratos 公司) 对试样进行分析, 单色 $\text{Al}/\text{K}\alpha (h\nu = 1486.6\text{eV})$ 激发源, 工作电压 15kV, 发射电流 10mA, 功率 150W; 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku RAD-3C 型, 日本理学公司) 对试样进行分析, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射 (40kV, 20mA), 波长 0.154nm , 扫描速度 $1.2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5\sim 60^\circ$; 采用冷场发射扫描电镜 (FE-SEM, Hitachi SU8020 型, 日本日立公司) 对试样进行分析, TI-RGO 的 DMF 分散液滴到铜片上自然晾干, 样品在 10kV 加速电压下表面喷金处理 60s 后进行观察; 采用场发射高分辨透射电镜 (TEM, JEOL 2100F 型, 日本电子株式会社) 对试样进行分析, 加速电压 200kV, TI-RGO 样品的制备方法: 将其水溶液滴到铜网上, 干燥后进行观察, TI-RGO/PU 复合胶膜通过莱卡 UC6 冷冻超薄切片机在 -160°C 液氮中进行切片, 切片厚度小于 100nm , 然后将切片用铜网固定后进行观察; 采用原子力显微镜 (AFM, Multimode Nanoscope IIIa 型, 德国 Bruker 公司) 对试样进行分析, 扫描范围 $170\mu\text{m}\times 170\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, 纵向分辨率 0.03nm , 横向分辨率小于 1nm ; 采用显微共焦激光拉曼光谱仪 (RL, Evolution 型, HORIBA JOBIN YVON 公司) 对试样进行分析, 633nm 激光, 光谱范围从 $50\sim 6000\text{cm}^{-1}$; 采用万能材料试验机 (3365 型, 美国英斯特朗公司) 对试样进行力学性能分析, 将 TI-RGO/PU 膜用裁刀裁剪成哑铃型样条, 其有效部位长 40mm , 宽 15mm , 拉伸速度 $5\text{mm}/\text{min}$ 。测试环境温度 22°C , 相对湿度 60% , 样品在此环境下平衡 48h 后测定。

2 结果与讨论

2.1 TI-RGO 的分散性分析

将 TI-RGO 与不同的有机溶剂充分混合, 超声 30min 后静置 1 周后观察并记录, 结果见图 1。由图可见, TI-RGO 在丙酮、二氯甲烷和 DMF 中均可形成均匀稳定的黑色分散液, 这是由于 RGO 表面接入 TI 分子, 阻碍了石墨烯片层的 $\pi-\pi$ 堆叠, 防止了团聚的缘故。对比发现, 没有经过 TI 处理, 直接将 GO 进行化学还原得到的化学还原氧化石墨烯

(RGO) 在 DMF 中出现明显的分层和沉淀。该结果表明经过 TI 处理的石墨烯在有机溶剂中的分散性得到显著改善。

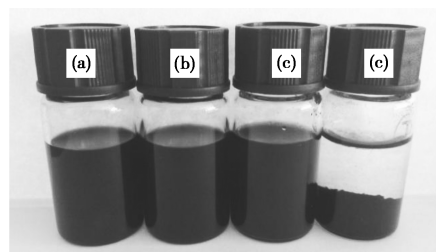


图 1 TI-RGO 分别在丙酮(a)、二氯甲烷(b)、DMF(c)和 RGO(d)中的分散实物示意图

图 2 为天然鳞片石墨、GO、RGO 和 TI-RGO 的 XRD 谱图。由图可见, 天然鳞片石墨在 26.5° 处出现强衍射峰, 通过布拉格方程计算得出石墨烯的层间距为 0.34nm 。天然石墨经氧化后得到 GO 在该处的衍射峰消失, 在 10.8° 处出现新的衍射峰, GO 层间距为 0.82nm , GO 表面的含氧基团是导致石墨烯层间距增大的主要因素。GO 被化学还原后得到的 ORGO 在 25.2° 处出现衍射峰, 峰形较宽且强度较弱, 层间距为 0.35nm , 说明还原后 GO 表面含氧基团被去除后, 石墨烯重新叠加, 但由于石墨烯经过分散-重新聚集的过程, 规整结构受到破坏。TI-RGO 的 XRD 谱图没有任何明显的衍射峰, 表现出完全无规的聚集态, 说明经 TI 修饰后的 RGO 有效地阻碍了石墨烯的重新堆积, 有利于改善石墨烯的分散性。

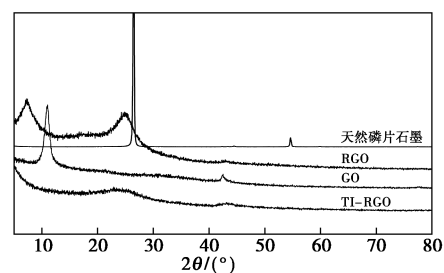


图 2 天然鳞片石墨、GO、RGO 和 TI-RGO 的 XRD 谱图

2.2 结构分析

图 3 为 GO、TI 和 TI-RGO 的 FT-IR 谱图。由图可见, GO 在 3396cm^{-1} 和 1375cm^{-1} 处分别是羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩和变形振动吸收峰, 1730cm^{-1} 和 1618cm^{-1} 处分别为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 的伸缩振动吸收峰, 1078cm^{-1} 处为环氧基 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 特征吸收峰, 上述均为 GO 的特征吸收峰。TI 在 2237cm^{-1} 处为异氰酸酯基团 ($-\text{NCO}$) 的特征吸收峰, 1596cm^{-1} 和 1480cm^{-1} 为苯环的特征吸收

峰。TI-RGO 在 2237cm^{-1} 处的 —NCO 特征峰消失, 3420cm^{-1} 和 1630cm^{-1} 处分别为氨基甲酸酯基 (—NH—COO—) 的 N—H 和 C=O 的伸缩振动峰, 1375cm^{-1} 处的 —OH 吸收峰消失, 上述情况表明 TI 的 —NCO 与 GO 的 —OH 发生了化学反应。

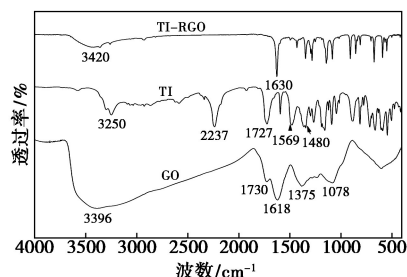


图 3 GO、TI 和 TI-RGO 的 FT-IR 谱图

图 4 为 TI-RGO 的 XPS 谱图。由图可见, C1s 谱图在 285.5eV 和 287.1eV 处分别为 C—N 和 HN—C=O 的吸收峰, 说明 TI-RGO 表面氨基甲酸酯键的存在; TI-RGO 的 N1s 谱图在 398.6eV 和 400.4eV 处分别为氨基甲酸酯键 (—NH—COO—) 和脲基甲酸酯键 (—NH—CO—) 上 C—N 的特征吸收峰, 由 TI 的 —NCO 分别与 GO 的 —OH 和 —COOH 反应形成。

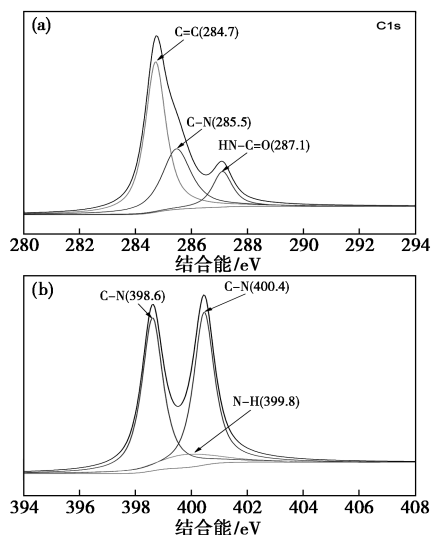


图 4 TI-RGO 的 XPS 谱图

[(a) C1s 谱图; (b) N1s 谱图]

FT-IR 和 XPS 分析结果表明 TI 通过与 GO 表面 —OH 和 —COOH 基团反应形成的化学键接入到石墨烯表面。

2.3 微观形貌分析

分别采用 SEM 和 TEM 直接观察 TI-RGO 的微观形貌, 结果见图 5。由图可见, SEM 结果显示分散的石墨烯薄纱呈现出铺展状态, 存在非常明显

的褶皱结构; TEM 结果显示, TI-RGO 呈透明薄片状态, 边缘出现明显的卷曲结构。因此, TI-RGO 具有良好的分散性, 这是因为石墨烯表面接入的 TI 分子有效地阻碍了石墨烯片层间的 $\pi\text{—}\pi$ 堆叠, 由于石墨烯倾向于由二维向三维转变, 过程中为了减弱其表面能, 发生褶皱和出现边缘卷曲结构。

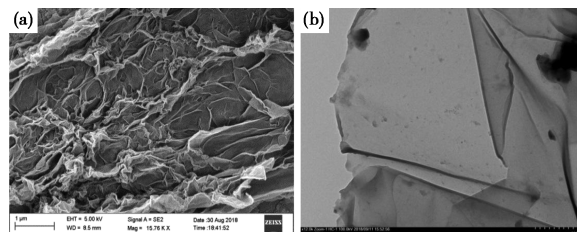


图 5 TI-RGO 的 SEM(a) 和 TEM(b) 图

AFM 不仅可用于测量石墨烯厚度, 同时还可以直观表征石墨烯的分散性和剥离状态。RGO 和 TI-RGO 的 AFM 图及其高度分析曲线见图 6。由图可见, RGO 的厚度为 1nm 左右, 而 TI-RGO 的厚度为 3nm 左右。另外, 比较发现 RGO 表面相对干净平整, 而 TI-RGO 的表面存在较多的亮斑条纹, 高度曲线显示其表面粗糙性更明显。上述情况说明 TI 分子接入到石墨烯表面, 不仅增加了石墨烯的厚度, 同时改变了石墨烯的表面形貌。

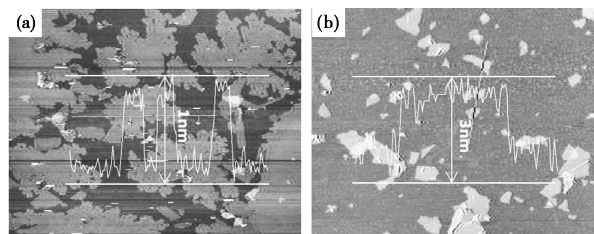


图 6 RGO(a) 和 TI-RGO(b) 的 AFM 图 and 高度剖面图

2.4 TI-RGO/PU 复合材料的表征分析

石墨烯具有优异的力学强度和巨大的比表面积, 在很少添加量的情况下就可以达到改善聚合物材料力学性能的效果, 是石墨烯应用研究的一个重要方向。与其他无机纳米材料情况相同, 石墨烯在聚合物基体中的分散性及两相界面相容性对增强效应产生重要影响。图 7(a) 为 TI-RGO/PU-2 复合材料膜的实物图。由图可见, 其外观为黑色透明均匀膜, 表面光滑, 具有良好的柔韧性。将 TI-RGO/PU 膜在液氮下超薄切片进行 TEM 分析, 直接观察 TI-RGO 在 PU 中的分散性, 结果见图 7(b)。由图可见, 黑色的石墨烯均以薄纱状均匀地分散在 PU 基体中, 表明 TI/RGO 在 PU 中具有较好的分散性, 未发生明显的团聚现象。另外, 观察发现 TI-RGO

和 PU 之间界面模糊,无明显可见两相分离现象,说明相互间具有较好的相容性,这与石墨烯表面进行了含氨基键的有机化修饰有直接关系。

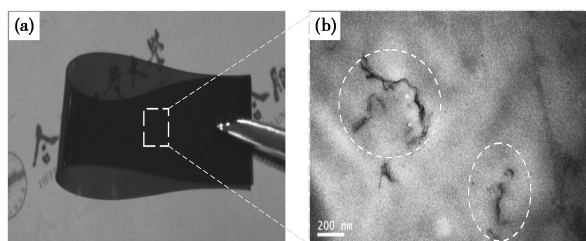


图7 TI-RGO/PU 的实物图(a)和 TEM 图(b)

通过机械拉伸方法研究了 TI-RGO 添加量对 PU 断裂强度和杨氏模量的影响,结果见图 8。由图可见,添加了 TI-RGO 的 PU 断裂强度和杨氏模量均显著提高,当 TI-RGO 在 PU 中质量含量为 1.0% 时,断裂强度和杨氏模量分别可达 43.2 MPa 和 5.2 MPa,相比于 PU,分别增加了 85% 和 132%。另外,在 TI-RGO 含量较低的情况下,石墨烯对力学强度的提升幅度更加明显,随着 TI-RGO 在 PU 中含量的增加,断裂强度和杨氏模量增加的幅度逐步下降。上述结果表明, TI-RGO 显著地提高了 PU 的拉伸强度,这主要是因为 TI-RGO 在 PU 中具有良好的分散性和界面相容性,当复合材料受到载荷后,PU 基体树脂将载荷传递给石墨烯,表现出更好的力学强度。

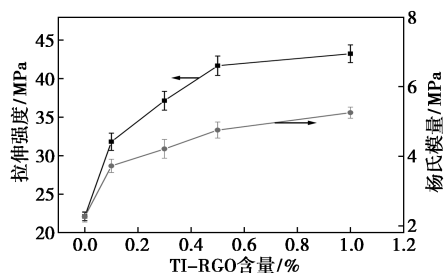


图8 TI-RGO 含量对 TI-RGO/PU 拉伸强度和杨氏模量的影响

3 结论

用过量的 TI 处理 GO,利用 TI 的—NCO 与 GO 的—OH 或—COOH 的反应将其通过化学键接入到 GO 表面,经水合肼还原处理后得到功能化石墨烯 TI-RGO。研究发现 TI-RGO 在有机溶剂和 PU 中均具有良好的分散性。采用 TI-RGO 制备的 PU/石墨烯复合材料中,石墨烯在 PU 基体中不仅可均匀分散且两者之间具有良好的界面相容性,当 TI-RGO 质量含量为 1.0% 时, TI-RGO/PU 复合材

料的断裂强度和杨氏模量比单纯 PU 材料提高了 85% 和 132%。

参考文献

- [1] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: past, present and future[J]. Prog Mater Sci, 2011, 56: 1178-1271.
- [2] Lan Y, Liu H, Cao X H, et al. Electrically conductive thermoplastic polyurethane/polypropylene nanocomposites with selectively distributed graphene[J]. Polymer, 2016, 97 (5): 11-19.
- [3] Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3(8): 491-495.
- [4] Ding Y J, Zhu J Q, Wang C H, et al. Multifunctional three-dimensional graphene nanoribbons composite sponge[J]. Carbon, 104(2016): 133-140.
- [5] Bandyopadhyay P, Park W B, Layek R K, et al. Hexylamine functionalized reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposite-coated nylon for enhanced hydrogen gas barrier film[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 500 (15): 106-114.
- [6] Santosh K Y, Jae W C. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites[J]. Appl Surf Sci, 2013, 266: 360-367.
- [7] Kim J, Yim B S, Kim J. The effects of functionalized graphene nanosheets on the thermal and mechanical properties of epoxy composites for anisotropic conductive adhesives[J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52: 595-602.
- [8] 于运歌, 欧耀明, 沈国康, 等. 石墨烯-聚氨酯复合材料的研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2018, 33(3): 1-4.
- [9] Shan C, Yang H, Han D, et al. Water soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine[J]. Langmuir, 2009, 25(20): 12030-12033.
- [10] Nguyen D A, Lee Y R, Raghu A V, et al. Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet[J]. Polym Int, 2009, 58 (4): 412-417.
- [11] Sadasivuni K K, Ponnammma D, Kumar B, et al. Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology[J]. Composites Science and Technology, 2014(4): 18-25.
- [12] Wu S L, Shi T J, Zhang L Y. Preparation and properties of amine-functionalized reduced graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites[J]. High Performance Polymers, 2016, 28(4): 453-465.
- [13] 严红革, 曾跃辉, 陈宪宏. 石墨烯/聚氨酯纳米复合材料的制备及力学性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2018, 45 (6): 45-50.
- [14] Wang G, Hu Y, Song L, et al. In-situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 4222-4227.

收稿日期: 2018-12-26

修稿日期: 2019-12-19