



氧化石墨烯增强水性环氧形状记忆复合材料的制备及其性能

王恩亮, 董余兵, 傅雅琴

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘要: 水性环氧树脂(Water-borne epoxy, WEP)具有优异的形状记忆性能,但其力学性能差、导热系数低。为了改善 WEP 的力学和导热性能,以氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)为填料制备 GO/WEP 形状记忆复合材料,采用原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和 X 射线衍射(XRD)分析和表征 GO 的微观结构和化学性质,利用扫描电镜(SEM)、万能试验机、Hot Disk 导热仪和热机械分析仪(TMA)测定和观察所得 GO/WEP 复合材料的微观形貌、力学性能、导热性能和形状记忆性能。研究结果表明:随 GO 含量的增加,制备所得 GO/WEP 形状记忆复合材料的力学性能与导热系数都得到显著提高;与 WEP 相比,GO 含量为 6 wt% 的 GO/WEP 复合材料的拉伸强度与导热系数分别提高了 80% 和 156%,但所得复合材料的断裂伸长率随 GO 含量的增加逐渐减小。

关键词: 氧化石墨烯;环氧树脂;复合材料;形状记忆效应

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 03-0141-07

Fabrication and properties of graphene oxide/water-borne epoxy shape memory composites

WANG Enliang, DONG Yubing, FU Yaqin

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang
Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Water-borne epoxy (WEP) exhibits excellent shape memory effect. However, the mechanical property of WEP is poor, and the heat conductivity coefficient is low. In order to improve mechanical and heat-conducting properties of WEP, graphene oxide (GO) was used as the filler to prepare GO/WEP shape memory composites. The microstructure and chemical properties of GO were analyzed and characterized via AFM, TEM, XRD and XPS. The microtopography, mechanical property, heat-conducting property and shape memory property of GO/WEP were determined and observed through SEM, universal tester, Hot Disk conductometer and TMA. The results showed that the mechanical properties and thermal conductivity coefficient of the GO/WEP composites significantly improved with the increase of GO content. The thermal conductivity coefficient and tensile strength of 6 wt% GO/WEP composites increased by 156% and 80% respectively, compared with WEP. However, the elongations at break of the composites decreased with increase of GO content.

Key words: graphene oxide; epoxy; composites; shape memory effect

收稿日期: 2018-07-06 网络出版日期: 2018-10-08

基金项目: 国家重点研发计划政府间科技创新合作重点专项(2016YFE0125900);国家自然科学基金项目(51473147,51703204)

作者简介: 王恩亮(1993-),男,河南信阳人,硕士研究生,主要从事形状记忆聚合物复合材料方面研究。

通信作者: 傅雅琴, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

0 引言

形状记忆材料(Shape memory material, SMM)是一种依靠形状改变的刺激响应型智能材料,能够感知外界环境变化(如温度、电、光、磁、溶剂、pH等)的刺激,并对刺激作出响应,由临时形状回复至初始形状^[1-3]。形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)是 SMM 的一个重要分支,近些年受到了学术界和工业界的广泛关注,在智能器件、航空航天、医疗器械和日用包装等领域具有非常广泛的应用前景。与其它的 SMM(如形状记忆合金、形状记忆陶瓷等)相比, SMP 具有形状回复率高、响应温度低、成本低、加工成型性能优异、易于改性等优点,但其力学性能差、形状回复应力小,极大地限制了 SMP 的应用领域^[4-5]。通过添加填料,如 SiO_2 ^[6]、CNT^[7]、石墨烯^[8]及其衍生物^[9]等,可改善 SMP 的力学性能和形状回复应力。

课题组前期研究发现水性环氧树脂(Water-borne epoxy, WEP)具有优异的形状记忆性能,但 WEP 导热系数较小,且相比溶剂型的环氧树脂其力学性能较差^[10]。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)作为一种石墨烯的衍生物,因保留了石墨烯类苯环的六边形结构,仍具有较高的强度与导热系数,是一种优良的功能填料^[11-12]。而且 GO 表面具有较多的极性基团,易于分散在以水为溶剂的 WEP 中,为制备结构均一、性能优异的 GO/WEP 形状记忆复合材料创造了良好的材料环境^[12]。

本文以具有优异物理性能(力学强度、导热系数等)和良好水溶性的 GO 为改性填料,以形状记忆性能优异的 WEP 为基体,制备了分散良好的 GO/WEP 形状记忆复合材料,并研究了 GO 对 WEP 力学性能、导热性能及形状记忆性能的影响。

1 实验

1.1 实验主要材料与仪器

1.1.1 实验材料

氧化铬(CrO_3), 盐酸(HCl , 37 wt%), 双氧水(H_2O_2 , 30 wt%), 浓硫酸(H_2SO_4 , 98 wt%), 高锰酸钾(KMnO_4), 无水乙醇等均为分析纯;天然鳞片石墨(100 目)购于阿拉丁试剂公司;水性环氧树脂(固含量为 50%)及固化剂均来源于浙江安邦新材料有限公司。

1.1.2 实验仪器

ZX21 型冷冻干燥机(美国 LABCONCO 公

司), OA2000Plus 型电动搅拌器(欧河科技), XE-100E 型原子力显微镜(韩国 PSIA 公司), JEM-2100 透射式电子显微镜(TEM, 日本电子公司), 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher 公司), PHILIPS PERT MPD PRO 型转靶 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PHILIPS 公司), Instron-3367 型万能材料试验机(美国英斯特朗公司), Hot Disk 型导热仪(瑞典 Hot Disk 公司), TMA Q400EM 型热机械分析仪(美国 TA 公司), Ultra 型扫描电子显微镜(FE-SEM, 德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 GO 的制备

将 1.0 g 天然鳞片石墨与 8.5 g CrO_3 依次加入到装有 7 mL 盐酸(37 wt%)的三口烧瓶中, 常温下磁力搅拌 2 h, 生成插层石墨。合成的插层石墨用去离子水反复洗涤以除去未反应的 CrO_3 , 接着将所得产物于 40 mL 的双氧水(30 wt%)中室温下浸泡 20 h, 然后用去离子水洗涤产物除去残留的双氧水和铬盐, 最后真空干燥得到化学膨胀石墨。将 1.0 g 化学膨胀石墨加至 100 mL 浓 H_2SO_4 中, 冰水浴中持续搅拌 1 h, 然后缓慢分批加入 6.0 g KMnO_4 , 并保持反应温度低于 0°C , 1 h 后移至 35°C 温水浴中保持搅拌 12 h, 随后向反应液中加入冰水混合物得到氧化石墨与酸的混合液(反应期间温度不超过 50°C)。向上述反应物中缓慢滴加 20 mL 的双氧水(30 wt%)直至混合液变为亮黄色且无气泡生成, 置于室温下持续搅拌 30 min 后静置 24 h, 倒掉上层清液, 下层泥浆状产物先用 1 mol/L 的盐酸洗涤 5 次, 然后用去离子水洗涤产物直至其 pH 值大于 6, 将产物浓度调至 10 mg/mL 后超声 10 min 后得到 GO 分散液, 置于 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 的环境中冷藏备用。

1.2.2 GO/WEP 形状记忆复合材料的制备

量取 10 mL、10 mg/mL 的 GO 分散液与 16.0 g 环氧树脂乳液混合, 室温下以 150 r/min 的速度搅拌 30 min, 然后加入固化剂 AB-HGF(环氧树脂与固化剂的质量比为 4:1), 再持续搅拌 10 min 使固化剂均匀分散。接着快速向混合液中倒入液氮使其冷冻完全, 并置于冷冻干燥箱中真空干燥一周得到复合材料粉体, 最后采用平板硫化机在压力为 10 MPa, 温度为 120°C 的条件下热压成型 2 h 后得到 1 wt% GO/WEP 形状记忆复合材料, 按上述步骤继续制备了质量分数为 2 wt%、4 wt% 和 6 wt% 的复合材料, 并分别记为 1 wt% GO/WEP、2 wt% GO/WEP、4 wt% GO/WEP、6 wt% GO/WEP。

1.3 测试与表征

1.3.1 GO的性能表征与形貌观察

采用原子力显微镜和透射式电子显微镜来观察GO的微观形貌;采用X射线光电子能谱仪对GO的化学组成进行表征;采用X射线衍射仪对GO的晶体结构进行分析,可得到GO组成信息,其中阳极Cu靶($\text{CuK}\alpha$),工作电压为40 kV,电流为30 mA。

1.3.2 GO/WEP形状记忆复合材料的性能表征与形貌观察

采用扫描电子显微镜观察GO/WEP形状记忆复合材料的形貌结构;采用万能材料试验机在恒温恒湿实验室中对复合材料的力学性能进行测试,通过测试软件获得应力-应变曲线,设定试样长15 mm,宽4 mm,测试环境相对湿度为 $(65\pm 2)\%$,环境温度为 $(21\pm 1)^\circ\text{C}$,拉伸速率为5 mm/min,夹头间距为10 mm;采用导热仪测试复合材料的导热性能,设定测试范围为10~1000 K,测试前对测试样品进行干燥处理,圆形样品的直径为4 cm,厚度为0.43 mm,实验数据取3个有效值的平均值;采用热机械分析仪测试样品的形状记忆性能,模式为dynamic TMA,测试过程如下:a) 设定外加应力0.010 MPa确保样品伸直,输入样品尺寸,接着升温至 80°C ,设定升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,恒温保持5 min;b) 施加应力至0.750 MPa,速率为0.250 MPa/min,恒温保持5 min;c) 降温至 25°C ,设定降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;恒温保持5 min;d) 去除外力至0.010 MPa,设定速率为0.250 MPa/min,恒温保持5 min;e) 升温至 80°C ,设定升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,恒温保持20 min;再从b)开始循环5次。

2 结果与讨论

2.1 GO的性能表征与形貌观察

图1(a)和1(b)是GO的XPS图谱,结果显示GO中出现大量的含氧基团,如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 等,这说明石墨得到了有效的氧化,有利于超声时单层氧化石墨烯的剥离。图1(c)是天然石墨和GO的XRD图谱,天然石墨在 $2\theta=26.81^\circ$ 处出现了尖锐的衍射特征峰,而GO的衍射特征峰则出现在 $2\theta=10.24^\circ$ 处,以上结果与现有研究结果基本一致^[13]。由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可计算出天然石墨和GO的层间距分别为0.332 nm和0.863 nm($n=1, \lambda=0.154\text{ nm}$),其中 d 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为X射线的波长, n 为衍射级数。相比

于天然石墨,GO的层间距明显增大,这是由于石墨片层间含氧官能团的生成一定程度上增加了层间距,随后的超声处理又进一步增加了层间距。采用TEM对GO的表面形貌进行观察,如图1(e)所示,可以观察到GO不规则的片层结构,在表面和边缘出现了一些褶皱和折叠,这种褶皱形貌降低了GO的表面能,使GO能够稳定存在^[14]。图1(d)是GO的AFM图像,GO的厚度约为0.8~1.0 nm,与单层GO的厚度相符^[15-16],表明成功制备得到了单层GO。

2.2 GO/WEP形状记忆复合材料的微观形貌

采用SEM对WEP和GO/WEP形状记忆复合材料的断面形貌进行观察,如图2所示。图2(a)中断面平整光滑,为典型的环氧树脂断面形貌图。GO的加入,使GO/WEP的断面变得粗糙(图2(d)为4 wt% GO/WEP的断面形貌图),图中白色标记框标出了复合材料中GO。

2.3 GO在GO/WEP形状记忆复合材料中的状态

因GO特征衍射峰的消失可作为GO在复合材料中剥离程度较好的评判依据^[17-18]。为了进一步探讨GO在复合材料中的状态,采用XRD对GO/WEP形状记忆复合材料进行了表征。图3为GO和GO/WEP形状记忆复合材料的XRD衍射图谱,GO的特征衍射峰出现在 $2\theta=10.24^\circ$ 处,WEP在 12.00° 至 26.00° 间出现了较宽的衍射峰,显示了WEP的非晶特性,在GO/WEP形状记忆复合材料中也观察到了极为相似的衍射峰,其中GO特征衍射峰的消失表明GO在WEP基体中达到了良好的剥离效果。

2.4 GO/WEP形状记忆复合材料的力学性能

GO/WEP形状记忆复合材料的应力-应变曲线如图4所示,发现GO的加入显著提高了WEP的拉伸强度,且GO/WEP形状记忆复合材料的拉伸强度随GO含量的增加而增大。因GO表面存在大量的含氧官能团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 等为GO与WEP基体间的界面结合提供了优良的化学环境,良好的界面结合性能又为GO/WEP形状记忆复合材料力学性能的提高创造了条件,从图2也可以得到验证,GO/WEP形状记忆复合材料断面粗糙,意味其在抵抗破坏过程吸收了比纯WEP更多的能量,即具有更高的力学强度^[19]。但GO/WEP形状记忆复合材料断裂伸长率却随GO含量增加而减小,当GO含量达到6 wt%时,表现出明显的刚性,在到达屈服点前就发生了断裂。

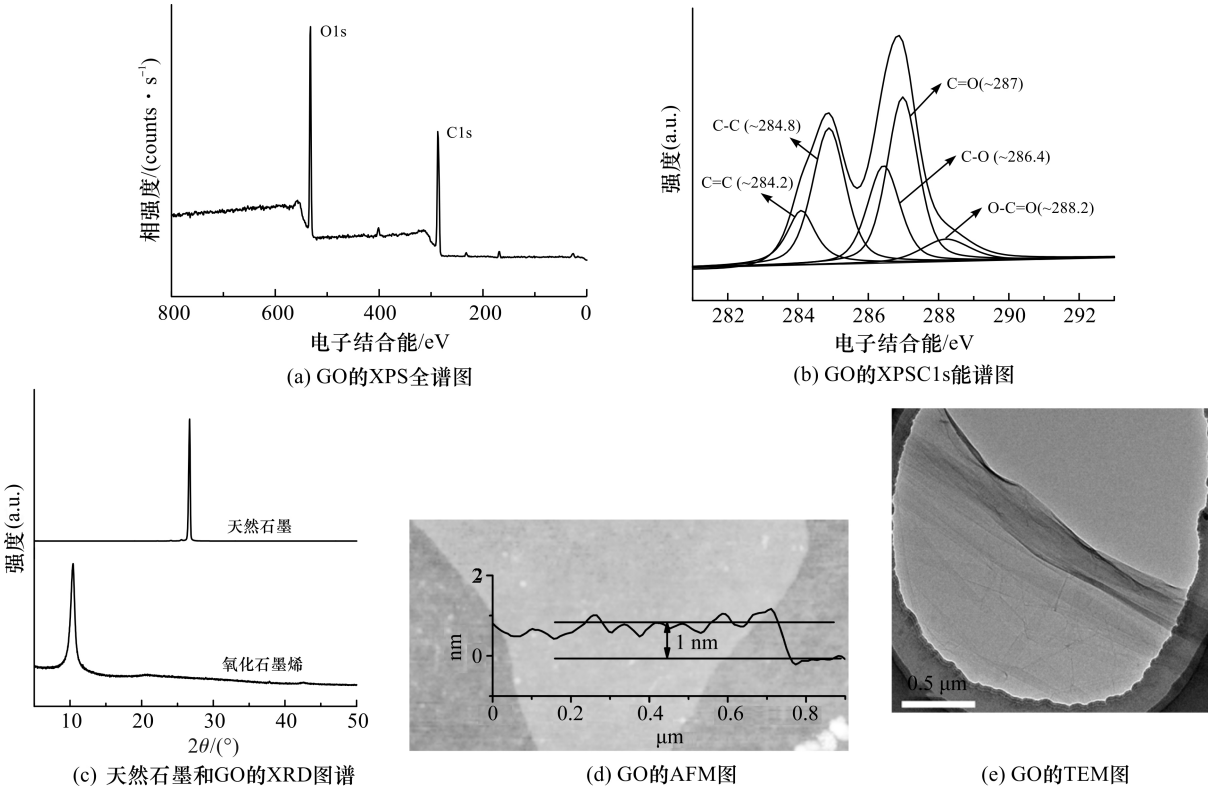


图1 GO的XPS谱图、XRD谱图、AFM图和TEM图

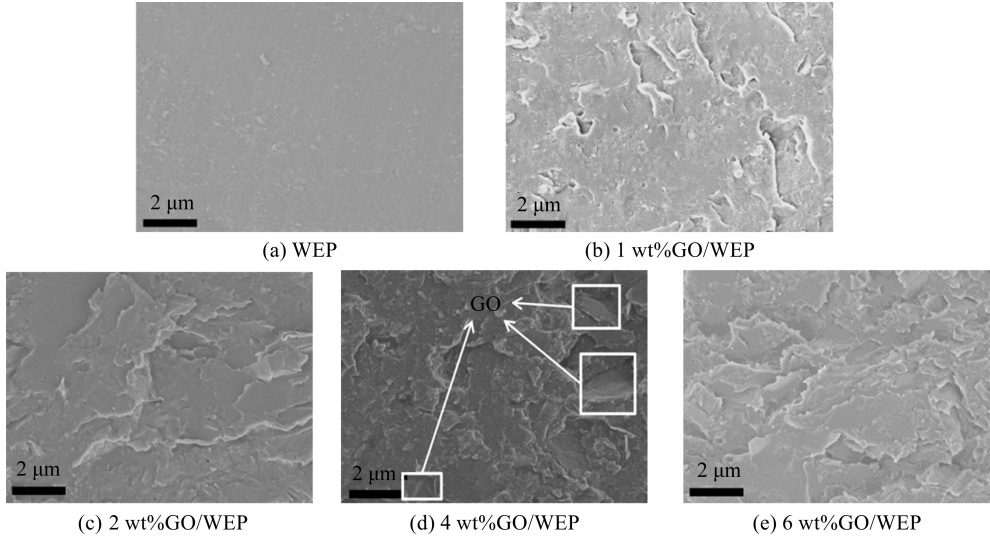


图2 WEP与GO/WEP形状记忆复合材料的SEM图

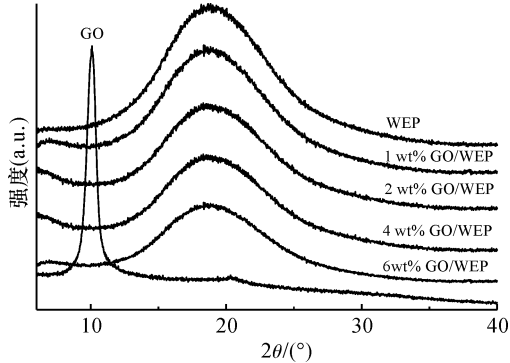


图3 GO、WEP和GO/WEP形状记忆复合材料的XRD图谱

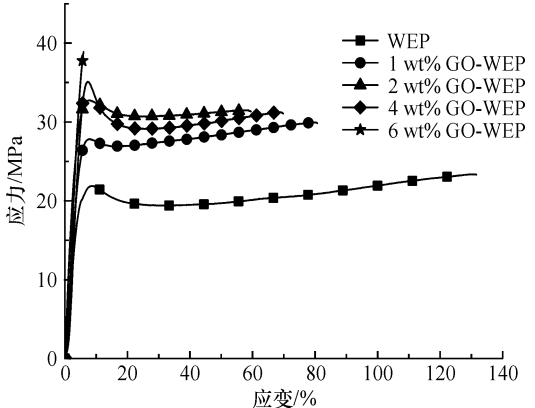


图4 GO/WEP形状记忆复合材料应力-应变曲线

2.5 GO/WEP 形状记忆复合材料的导热性能

GO/WEP 复合材料的导热系数如图 5 所示,其中误差棒的数据计算采用“平均值±标准差”,结果表明:GO/WEP 形状记忆复合材料的导热系数明显高于 WEP,且随着 GO 含量的增加而增加,但增速放缓,特别是当 GO 的含量位于 4~6 wt%之间时,GO/WEP 复合材料的导热系数随 GO 含量的增加只有极小幅度的提高。相比于 WEP,添加 1 wt%、2 wt%、4 wt%、6 wt%的 GO/WEP 形状记忆复合材料的导热系数分别提高了 52.6%、113.5%、151.1%和 156.3%。这是因为 GO 中仍保留部分未被破坏的六元碳环结构,因此仍保留了石墨烯的部分导热性能,而且 GO 表面具有较多的极性基团,使得 GO 能够均匀分散在以水为溶剂的 WEP 中,WEP 中均匀分散的 GO 构造了一种优良的导热通路,为热量的传递提供了有效的路径,从而极大地改善了 WEP 的导热性能。此外,GO 表面大量含氧官能团的存在有利于 GO 与 WEP 间的界面结合,从而有效地减少两者间的接触热阻^[20]。

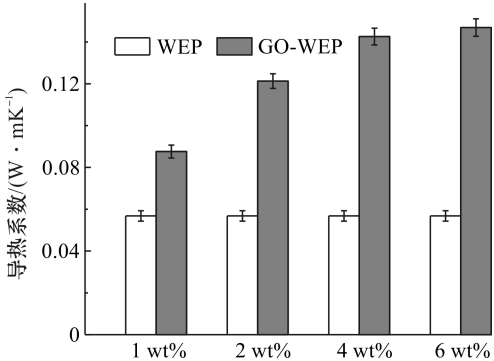


图 5 GO/WEP 形状记忆复合材料导热系数

2.6 GO/WEP 复合材料的形状记忆性能

WEP 与 4 wt% GO/WEP 复合材料在 80 ℃ 的热水中 5 s 可完成形状回复,为了便于观察,用黑色记号笔标记无色透明的 WEP,如图 6 所示。在形状回复初期,4 wt% GO/WEP 复合材料的形状回复要稍快于 WEP,这是由于 GO 的添加改善了 WEP 的导热性能,有利于热量的传递,GO/WEP 形状记忆复合材料中的分子链被迅速激活实现形状回复。

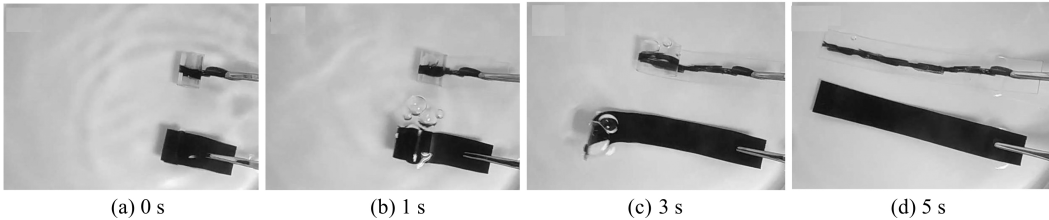


图 6 WEP 与 4 wt% GO/WEP 复合材料在 80 ℃ 热水中不同时间下的形状回复状态

GO/WEP 复合材料的形状记忆性能通过 TMA 测试和分析,结果如图 7 所示。在初始状态,WEP 分子链无外界干扰,链段随机排列,此时体系能量最大,样品处于热力学稳定状态^[21];当样品所处温度升至玻璃化温度(T_g)以上时,此时向样品施加应力,分子链运动,宏观表现为从初始形状向临时

形状的转变,相应地产生应变(此过程为赋形);当环境温度降低至 T_g 以下,高分子链段被冻结,运动受限,体系处于热力学亚稳态,撤去应力后这种应变仍然能够保留(此过程称为形状固定),当温度重新升高至 T_g 以上时 WEP 分子链的运动能力被激活,样品可以回复到其初始状态(此过程称为形状回复)^[22]。

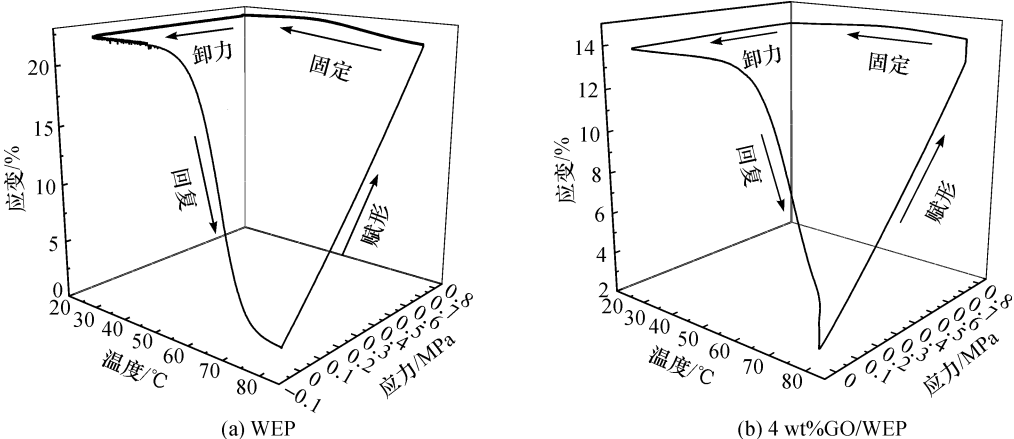


图 7 WEP 和 4 wt% GO/WEP 复合材料的形状记忆曲线

形状固定率(R_f)与形状回复率(R_r)是对 SMP 形状记忆性能进行定量表征的两个重要参数^[23],采用下列公式进行计算:

$$R_f/\%=\frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m}\times100$$

(1)

$$R_r/\%=\frac{\epsilon_m-\epsilon_p(N)}{\epsilon_m-\epsilon_p(N-1)}\times100$$

(2)

其中: ϵ_m 为撤去应力前样品的应变, ϵ_u 为撤去应力后样品的应变, ϵ_p 表示样品的永久形变, N 代表热

表 1 不同质量分数 GO 组成的 GO/WEP 形状记忆复合材料的形状固定率和回复率

热机械 循环次数	形状固定率/%					形状回复率/%				
	0 wt%	1 wt%	2 wt%	4 wt%	6 wt%	0 wt%	1 wt%	2 wt%	4 wt%	6 wt%
1	95.3	96.8	97.4	98.1	98.3	98.8	98.5	97.5	96.6	95.3
2	95.1	96.7	97.2	98.0	98.2	99.5	99.5	99.3	99.4	99.5
3	95.4	96.7	97.4	98.2	98.5	99.7	99.6	99.5	99.7	99.7
4	95.2	96.5	97.4	98.1	98.1	99.8	99.5	99.5	99.7	99.7
5	95.2	96.6	97.4	98.2	98.3	99.7	99.8	99.6	99.8	99.9

3 结 论

石墨经化学膨胀后可快速、高效地制备性能优良的单层 GO,GO 与 WEP 经过简单的机械混合,冷冻干燥和热压成型后即可制备结构均匀的 GO/WEP 形状记忆复合材料,主要研究结论如下:

- a) 拥有较高强度和导热系数的 GO 能够均匀分散在 GO/WEP 形状记忆复合材料中,且 GO 在 WEP 基质中表现出良好的剥离状态。
- b) 添加 GO 显著改善了 WEP 的力学性能和导热系数,且随 GO 含量的增加而增加,对 WEP 的形状记忆性能也无明显破坏。

参考文献:

[1] Liu T, Zhou T, Yao Y, et al. Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2017,100(31):20-30.

[2] Wang W, Liu Y, Leng J. Recent developments in shape memory polymer nanocomposites: Actuation methods and mechanisms[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2016,320(28):38-52.

[3] 王恩亮,董余兵.形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报,2018,39(1):31-36.

[4] Chan B Q Y, Low Z W K, Heng S J W, et al. Recent advances in shape memory soft materials for biomedical applications[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016,8(16):10070-10087.

[5] 胡金莲.形状记忆聚合物在生物医学领域的研究进展

机械测试循环的次数。

表 1 是 GO/WEP 形状记忆复合材料形状固定率和回复率,从中可以看出:GO 的添加使得 WEP 的 R_r 有小幅提高,而回复率则出现了微小的降低,此外,WEP 和 GO/WEP 复合材料的形状回复率从第二个热机械循环开始均高于 99%,明显高于第一个循环,一般将这种 R_r 随热机械循环增加而逐渐趋于 100%的现象称为“训练效应”^[24]。总体而言,GO 的添加对 WEP 的形状记忆性能并无显著影响。

[J].中国材料进展,2015,25(3):191-203.

[6] Dong Y, Ni Q Q, Fu Y. Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2015,72(15):1-10.

[7] Raja M, Ryu S H, Shanmugaraj A M. Thermal, mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly (lactic acid) (PLA)/CNT nanocomposites[J]. European Polymer Journal,2013,49 (11):3492-3500.

[8] Yoonessi M, Shi Y, Scheiman D A, et al. Graphene polyimide nanocomposites; thermal, mechanical, and high-temperature shape memory effects[J]. ACS Nano, 2012,6(9):7644-7655.

[9] Wan Y J, Gong L X, Tang L C, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2014,64(7):79-89.

[10] Dong Y, Ni Q Q, Li L, et al. Novel vapor-grown carbon nanofiber/epoxy shape memory nanocomposites prepared via latex technology [J]. Materials Letters,2014,132(34):206-209.

[11] Choi J T, Dao T D, Oh K M, et al. Shape memory polyurethane nanocomposites with functionalized graphene [J]. Smart Materials and Structures,2012,21(7):1-9.

[12] Tan L, Gan L, Hu J, et al. Functional shape memory composite nanofibers with graphene oxide filler[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015,76(21):115-123.

[13] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications [J].

- Advanced Materials, 2010, 22(35):3906-3924.
- [14] Kim J, Cote L J, Kim F, et al. Graphene oxide sheets at interfaces[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(23):8180-8186.
- [15] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8):4806-4814.
- [16] Dong L, Chen Z, Lin S, et al. Reactivity-controlled preparation of ultralarge graphene oxide by chemical expansion of graphite[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(2):564-572.
- [17] Wan Y J, Gong L X, Tang L C, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 64(6):79-89.
- [18] Zaman I, Kuan H C, Meng Q, et al. A facile approach to chemically modified graphene and its polymer nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(13):2735-2743.
- [19] Chandrasekaran S, Sato N, Tölle F, et al. Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2014, 97(8):90-99.
- [20] Song S H, Park K H, Kim B H, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization[J]. Advanced Materials, 2013, 25(5):732-737.
- [21] Karger-Kocsis J, Kéki S. Recent advances in shape memory epoxy resins and composites[J]. 2015, 21(14):822-841.
- [22] Xie T. Recent advances in polymer shape memory[J]. Polymer, 2011, 52(22):4985-5000.
- [23] Dong Y, Ni Q Q. Effect of vapor-grown carbon nanofibers and in situ hydrolyzed silica on the mechanical and shape memory properties of water-borne epoxy composites[J]. Polymer Composites, 2015, 36(9):1712-1720.
- [24] Ni Q Q, Zhang C, Fu Y, et al. Shape memory effect and mechanical properties of carbon nanotube/shape memory polymer nanocomposites[J]. Composite Structures, 2007, 81(2):176-184.

(责任编辑: 刘国金)