

三维石墨烯/聚氨酯复合材料的制备与特性

赵梁成, 李斌*, 李覃, 武思蕊

(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 以氧化石墨烯 (GO) 为网络骨架的前驱体, 通过水热还原、冷冻干燥制备了石墨烯气凝胶 (GA); 再以聚氨酯 (PU) 为复合材料的填充体, 调节 PU 软硬度与流动性并真空浸渍气凝胶 GA, 两步法制备出互咬型三维石墨烯/聚氨酯 (3DGP) 复合材料。利用 SEM、Raman、FTIR 对 GO、GA、3DGP 的结构与形貌进行了表征, 并采用 TGA-DSC 和自制压阻测试平台分析热稳定性和压阻特性。结果表明: 6 g/L GO 水溶液在还原剂乙二胺 (EDA) 作用下, GO 片层间相互连接形成规整蜂窝状三维网络结构, 其孔径约 0.8 μm, 3DGP 中 PU 与 GA 能很好地咬合; 三维网络骨架的连续性为热运输载体声子提供了良好通道, 使得 3DGP 热稳定性能显著提升, 失重率 5% 时温度较 PU 提升了 45 °C; 具有低迟滞性 (8.7%) 并且在压阻测量区间表现出两种压阻效应。

关键词: 氧化石墨烯; 聚氨酯; 复合材料; 热稳定性; 压阻特性

中图分类号: TQ334.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1848-06

Preparation and Properties of Three-dimensional Graphene/Polyurethane Composites

ZHAO Liang-cheng, LI Bin*, LI Qin, WU Si-rui

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: Three-dimensional graphene/polyurethane (3DGP) composites in cross-bite were prepared through two steps using graphene aerogel (GA) as network framework and polyurethane (PU) as filler. GA was prepared from graphene oxide (GO) by hydrothermal reduction and freeze-drying. Subsequently, the PU with appropriate hardness and fluidity was used to impregnate the obtained GA in a vacuum state. The structure and morphology of GO, GA and 3DGP were characterized and analyzed by SEM, Raman and FTIR. The thermal stability and piezoresistive characteristics were tested by means of TGA-DSC and self-made piezoresistive test platform. The results demonstrated that when GO (6 g/L aqueous solution) was reduced by ethylenediamine (EDA), GO layers interconnected to form a regular honeycomb three-dimensional network with a pore size about 0.8 μm. Thus, PU and GA could be well occluded in 3DGP. Besides, the continuity of the three-dimensional network skeleton provided a good channel for the phonon of heat transport carrier, which remarkably enhanced the thermal stability of 3DGP. The decomposition temperature at 5% weight loss of 3DGP was higher 45 °C than that of PU. Additionally, 3DGP had low hysteresis (8.7%) and showed two piezoresistive effects in piezoresistive measurement range.

Key words: graphene oxide; polyurethane; composites; thermal stability; piezoresistive characteristics

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51167008)

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子键合形成的蜂窝状二维晶体材料^[1], 独特的原子结构让其具有载流子迁移率高、抗拉伸强度大、导热性能好、高比表面

积和高透光率^[2-4]等优势。优异的性能使得石墨烯被认为最具科研前景的新型材料之一, 然而, 二维石墨烯与高分子材料复合过程极易发生团聚和堆叠^[5], 导

致石墨烯良好的导电性和力学性能并未很好展现。因此, 三维结构石墨烯的研究应运而生, 三维结构不仅保持了二维石墨烯优异性能, 同时还具有低密度、高孔隙率和高比表面积等优点, 为石墨烯基功能材料创造了更多可能^[6-8]。

国内外学者通过还原自组装、聚合物交联、预成型-浸渍法等对三维石墨烯/高分子功能材料的制备及性能进行了大量研究^[9-14]。Jia^[15]等采用环氧树脂真空浸渍化学气相沉积法制备的三维石墨烯, 得到的复合材料具有高导电性 (3 S/cm) 和力学性能。因制造成本高昂, 随后, Wang^[16]等改变工艺采用还原自组装协同真空浸渍法。但其采用的氢碘酸还原效果稍弱, 石墨烯自组装片层连接强度不够, 导致复合材料导电性和力学性能提高程度不够。Zhang^[17]等则改用乙二胺为还原剂, 之后将聚二甲硅氧烷真空自延流到高温热处理过的气凝胶中, 得到高导电性 (1 S/cm) 和导热性 [0.68 W/(m·K)] 以及具有压阻效应的复合材料。但过高温度处理得到的高导电性气凝胶易脆, 导致重复性弱。目前, 三维石墨烯基功能材料的研究仍处于初期阶段, 还面临着三维石墨烯及其复合材料的制备工艺稳定性差、导电性和力学性能弱、无法大规模生产应用等问题^[18]。

为了解决氧化石墨烯 (GO) 在还原自组装过程中片层连接强度弱, 以及三维石墨烯气凝胶与高分子聚合物难以复合等缺点。本文采用乙二胺作为还原剂, 在具有还原性和交联性的对苯二胺协同作用下来提升气凝胶自身的强度, 通过软段聚四氢呋喃与硬段二异氰酸酯的配比调节聚氨酯 (PU) 的软硬度, 利用有机溶剂调节聚氨酯预聚体的流动性, 实现真空浸渍条件下三维石墨烯/聚氨酯互交型导电弹性体的成功制备。通过微观和宏观两个层面对聚氨酯与三维网络骨架互支撑状态、导电弹性体的热稳定性以及压阻特性进行了分析。并为其作为一种柔性力敏材料的研究提供了依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯 (单层率 $\geq 95\%$), 山东新能源科技有限公司; 乙二胺 (EDA)、无水乙醇、二甲苯 (DMB) 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司; 对苯二胺 (PPD), 国药集团化学试剂有限公司; 二丁基锡二月桂酸 (DBTL), 化学纯, 天津精细化工研究所; 聚四氢呋喃 (PTMG), 工业级, 巴斯夫 (中国) 有限公司; 2, 4-二异氰酸苯甲酯 (2-TDI, 分析纯), 山东西亚化学工业有限公司; 3, 3'-二氯-4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA), 分析纯, 苏州市湘园特

种精细化工有限公司; 去离子水, 自制。

Dimension FastScan 型原子力显微镜 (AFM), 布鲁克公司 (GO 水溶液滴到基底云母片表面, 溶剂自然挥发后在 Tapping 模式进行测试); VEGA-3SBH 型扫描电子显微镜 (SEM), 捷克 Tescan 公司 (加速电压为 20 kV, 测试前样品需液氮淬断并表面喷金处理); LabRAM HR Evolution 型拉曼 (Raman) 光谱仪, HORIBA Jobin Yvon 公司 (扫描范围 100~4000 cm^{-1}); TENSOR27 型红外 (FTIR) 光谱仪, 布鲁克公司 (KBr, 扫描范围 4000~500 cm^{-1}); STA449F3 型热重-差热分析仪 (TGA-DSC), METZSCH 公司 (设定氮气流速 20 mL/min, 升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 终止温度 800 $^{\circ}\text{C}$); SH 型山度数显式电子推拉力计, 温州山度仪器有限公司 (加载和卸载过程行程距离 0.4 mm/次); VC9807A+型数字多用表, 深圳市胜利高电子科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 三维石墨烯气凝胶 (GA) 制备

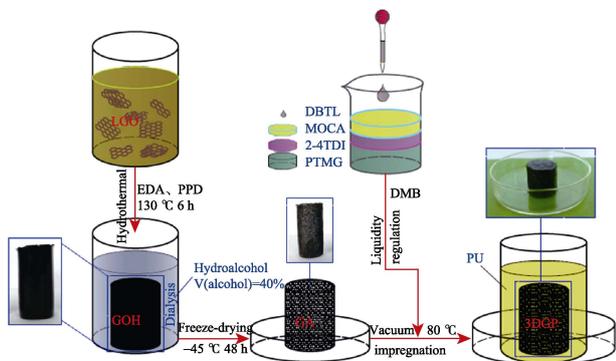
通过超声分散配制 6 g/L 氧化石墨烯水溶液 (LGO), 再将 20 mL 的 LGO 前驱体与还原剂 EDA 按 [$m(\text{GO}) : m(\text{EDA}) = 1 : 5$] 比例制备混合液, 随后加入 PPD [$m(\text{GO}) : m(\text{PPD}) = 1 : 1$] 作为交联剂, 再次超声分散后置于水热反应釜中, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静置反应 6 h 得到黑色圆柱形状的氧化石墨烯水凝胶 (GOH)。待反应结束温度冷却至室温后, 取出置于体积分数 (以水溶液为基准) 为 40% 的乙醇水溶液和去离子水中依次进行透析处理, 去除多余 EDA、PPD 分子及杂质。透析处理后的 GOH 进行液氮预冷冻后再转移至 -45 $^{\circ}\text{C}$ 的冷冻干燥机进行冷冻干燥 48 h, 随后在真空环境下 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h 得到三维石墨烯气凝胶 (GA)。

1.2.2 三维石墨烯/聚氨酯 (3DGP) 弹性体制备

为了将聚氨酯软硬度控制在 60 邵尔度 (HA) 左右, 需要通过二正丁胺法^[19]测量配制—NCO 质量分数 (以预聚体总质量为基准) 为 3.5% 的聚氨酯预聚体。先称取 20 g PTMG 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空脱泡, 再称取 3.5 g 2-TDI 倒入 PTMG 中, 之后加入 1 滴 DBTL, 并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下机械搅拌 1 h, 形成聚氨酯预聚体。为后期的硫化成型预先倒入 120 $^{\circ}\text{C}$ 下热化真空脱气后的 2 g MOCA, 并为了使预聚体具有更好的流动性, 将 5 g DMB 按 [$m(\text{PTMG}) : m(\text{DMB}) = 4 : 1$] 比例倒入预聚体中混合搅拌 5 min, 形成具有一定流动性的 PU。最后, 将其倒入盛有 GA 的容器中, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下进行真空浸渍直到无气泡溢出为止, 过程类似混凝土注入到钢筋框架, 使聚氨酯材料能完全浸渍到三维骨架中。之后取出, 将其在干燥箱中 110 $^{\circ}\text{C}$ 下高温静置初硫化 30 min, 此时聚氨酯预聚

体在 MOCA 作用下发生扩链反应硫化预成型, 最后在 90 °C 下二次硫化 12 h, 形成三维石墨烯/聚氨酯 (3DGP) 复合弹性体。

实验流程及实物图如下所示:



2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

通过 AFM 和 SEM 考察 GO 片层在特定条件下自组装形成高孔隙率气凝胶的网络骨架, 以及聚氨酯材料真空浸渍气凝胶形成复合材料的微观结构形貌, 如图 1 所示。

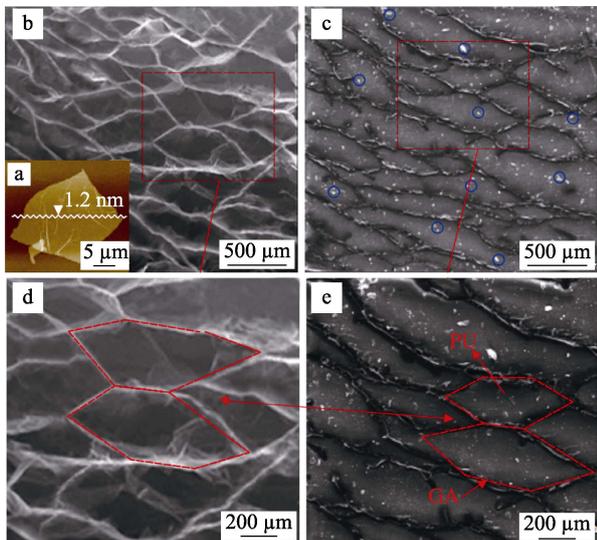


图 1 GO 的 AFM 形貌图(a), GA 的 SEM(b)及其局部放大图 (d), 3DGP 截面的 SEM(c)及其局部放大图(e)
Fig. 1 AFM topography of GO (a), SEM(b) images of GA and its partial enlargement (d), SEM(c) images of 3DGP section and its partial enlargement (e)

图 1a 为 GO 的 AFM 形貌图, 片径约为 20 μm、单片层厚度约为 1.2 nm。GO 片层上因具有丰富的含氧官能团和超高宽厚比的二维共轭大分子, 在还原剂 EDA 和水热还原作用下发生 π-π 键自发连接^[20], 形成六边形结构的较规整蜂窝状三维结构, 其网络骨架 SEM 图如图 1b 所示, 形成的孔径约 0.8 mm,

超高孔径为 PU 材料提供了良好的孔隙通道。图 1c 为 PU 真空条件下浸渍三维 GA 制备的 3DGP 的 SEM 图, 二甲苯调节 PU 流动性后, 既能保持网络骨架不被破坏又能良好浸渍, 但因为自组装的接枝末梢有连接强度不够的小片径, PU 浸渍流动过程中会带动其凌乱分散, 如图 1c 中小圆圈部分所示。由图 1d、e 可以看到, 对比红色“吕”字型的骨架部分, 骨架形貌能保持一致, 浸渍了 PU 的图 1e 只能看到截面网络结构, 而图 1d 仍能观测到内部网络骨架。

2.2 光谱特征分析

Raman 和 FTIR 测试是三维石墨烯分子结构缺陷程度与表面官能团的有力表征手段^[21-22], 因此将其用作于 GO、GOH、GA 分子结构和表面官能团表征分析, Raman 和 FTIR 分析结果分别如图 2、3 所示。

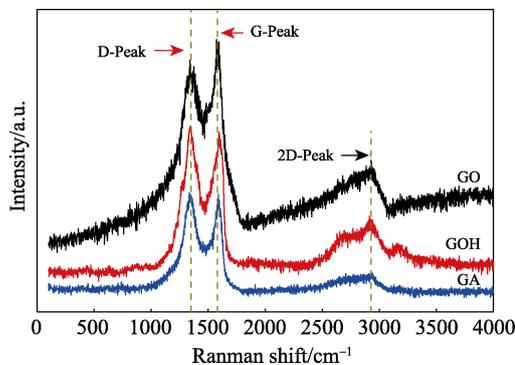


图 2 GO、GOH、GA 的 Raman 光谱图
Fig. 2 Raman spectra of GO, GOH and GA

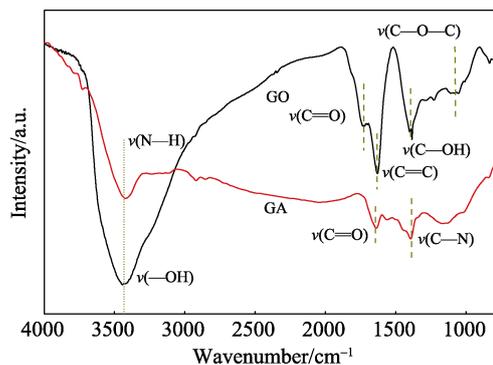


图 3 GO、GA 的 FTIR 光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of GO and GA

从图 2 可看出, GA 在 1347 和 1589 cm^{-1} 分别出现了拉曼特征峰 D 和 G 带, 与 GO 相比, G 带峰值向左位移 (-5 cm^{-1}), 说明片层上的含氧官能团被去除, 恢复了 sp^2 电子轨道杂化共轭域。此外, 常用 D 带与 G 带峰值之比 (I_D/I_G) 来判断结构缺陷程度, GO、GOH、GA 对应的比值分别为 0.91、1.07、1.11, 缺陷密度出现增加趋势, 其主要原因是还原剂作用下, GO 进行接枝自组装缩合脱水形成 GOH 的过程中破坏了 GO 片层上原本的结构, 并且因为冷冻时

冰晶的长大导致 GA 的缺陷密度进一步增大。而对应的 2D 峰形变宽、强度变小, 说明了片层数也随之增多。

由图 3 可看出, GO 在 3444、1734、1629、1384、1081 cm^{-1} 附近分别出现了强烈的—OH、C=O、C=C、C—OH、C—O—C 特征吸收峰的伸缩振动, 表明 GO 片层上具有丰富的含氧官能团。而经过水热还原后的 GA 在 3419 cm^{-1} 处出现了对应 N—H 基团的强烈伸缩振动, 以及 1629 cm^{-1} 处氨基接枝到羧酸中的 C=O 键伸缩振动和 1384 cm^{-1} 处的 C—N 伸缩振动峰。还原后的 GO 特征基团发生变化其伸缩振动峰强度也明显趋于平缓, 说明了在 EDA 还原剂作用下 GO 片层上的大量含氧官能团已被氨基所取代, 形成了含氧量少的氮掺杂型三维石墨烯。

2.3 特性研究

2.3.1 热稳定性分析

石墨烯基二元复合材料的热导率研究中, 声子作为热运输的主要载体, 导热填料在聚合物中的分散程度以及形成的结构对界面接触热阻率都有很大影响。通过 Shahil^[23]等提出的石墨烯基复合材料热导率模型, 表达式为:

$$K = K_p \left[\frac{3K_m + 2f(K_p - K_m)}{(3-f)K_p + K_m f + \frac{R_B K_m K_p f}{H}} \right] \quad (1)$$

式中: f 为填料的体积分数, %; R_B 为导热填料/聚合物界面热阻, W/K; K , K_p , K_m 分别为复合材料、导热填料、聚合物的热导率, W/(m·K); H 为导热填料的厚度, m。使用 TGA-DSC 分析仪对 3DGP 复合材料与 GA 与 PU 的热稳定性进行测定, 结果如图 4 所示。

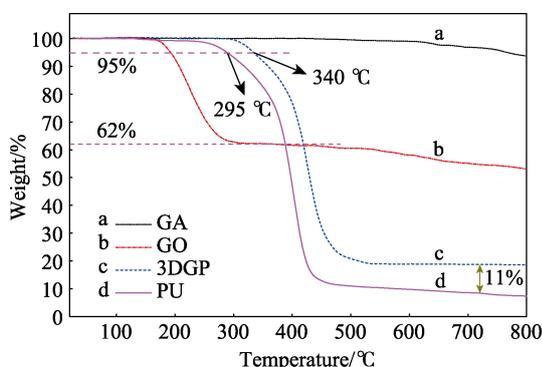


图 4 GO、GA、PU、3DGP 的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of GO, GA, PU and 3DGP

由图 4 可以看出, GO 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右质量开始变化, 失重区主要在 170~280 $^{\circ}\text{C}$, 失重率为 38%, 表现出来的热不稳定性主要是因为 GO 片层上很多

含氧官能团在高温条件下, 以 H_2O 、 CO_2 等形式挥发, 使其质量降低。GA 的 TGA 曲线相对保持不变, 高温碳化分解在 600 $^{\circ}\text{C}$ 后, 开始出现质量下降趋势, 由于含氧官能团被去除, GA 的热稳定性也明显增强。此外, PU 与 3DGP 的 TGA 对比分析可以看出, 在 260 $^{\circ}\text{C}$ 前两者没有发生明显的变化, PU 的失重主要区在 270~445 $^{\circ}\text{C}$, 3DGP 的失重主要区在 320~502 $^{\circ}\text{C}$ 。将热失重 5% 时的温度定义为材料的热分解温度, 对比 PU (295 $^{\circ}\text{C}$), 3DGP 为 340 $^{\circ}\text{C}$, 提升了 45 $^{\circ}\text{C}$, 并且在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时 3DGP 的余重较前者高约 11%。说明 GA 对 PU 材料的热稳定性具有明显改善, 这归因于 GA 的连续性三维网络骨架为热运输介质的声子提供了良好的快速通道。

根据 Shahil 提出的热导率模型表达式 (1), 对比 Cai^[24]等与 Strankowski^[25]等通过共混法制备的石墨烯聚氨酯复合材料, 在热失重为 5% 时的提升温度分别为 2 $^{\circ}\text{C}$ 和 7 $^{\circ}\text{C}$, 发现同样的导电填料与基体材料制备的复合材料, 其热导率会因导电填料在基体材料中形成的厚度而不同, 石墨烯堆砌而成的尺寸为微米级别, 三维网络骨架石墨烯的尺寸为毫米级别, 这让三维网络骨架的复合材料拥有更高的热导率, 使得 3DGP 复合材料的热稳定性显著提升, 也使其具有更加宽范围的适用性。

2.3.2 压阻特性分析

共混型高分子导电复合材料在不同程度上均存在压阻特性, 而三维网络骨架连续的复合材料其压阻特性成了最新关注点。压阻特性是聚合物中分散的导电填料, 由于施加压力让其相互接触的点或面发生了变化, 从而改变了导电通路使得复合材料的电阻值随之发生变化^[26-27]。因为聚合物本身具备黏弹性, 在循环压阻测试中迟滞性的大小为能否作为力敏基底材料的重要判定^[28], 迟滞性是正反行程中输入输出特性曲线不重合现象, 可根据式 (2) 进行判定。

$$\gamma_R / \% = \frac{\Delta R_{\max}}{R_{\max} - R_{\min}} \times 100 \quad (2)$$

式中: γ_R 为迟滞性系数; ΔR_{\max} 为正反行程中相同压力下电阻的最大变化值, k Ω ; R_{\max} 为电阻最大值, k Ω ; R_{\min} 为电阻最小值, k Ω ; $R_{\max} - R_{\min}$ 为代替理论满量程的输出值, k Ω 。

使用数显式电子推拉力计和数字多用表来搭建压阻特性测试平台, 示意图见图 5。

试样样品裁成直径 (12 \pm 0.5) mm、高度 (25 \pm 0.5) mm 的圆柱体 (满足 ASTM D695-10^[29]标准的刚性塑料压缩实验), GA 与 3DGP 的压力测量区间分别为 0~3 N、0~300 N, 在压阻性能测量过程中, 缓慢施压, 待数字多用表数字显示稳定时读取该压

力下电阻值，记录并处理得到数据如图 6 所示，并记录卸载过程中对应的电阻值，再与加载所记录的电阻值进行对比得到迟滞性曲线，如图 6a、b 中内插图所示。

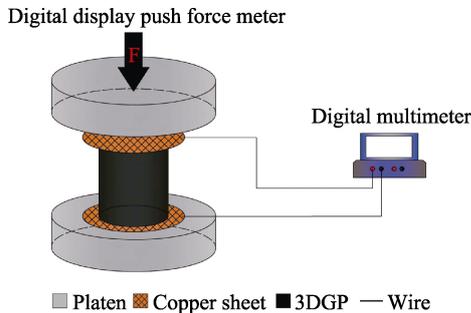


图 5 压阻特性实验平台示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the piezoresistive characteristic test platform

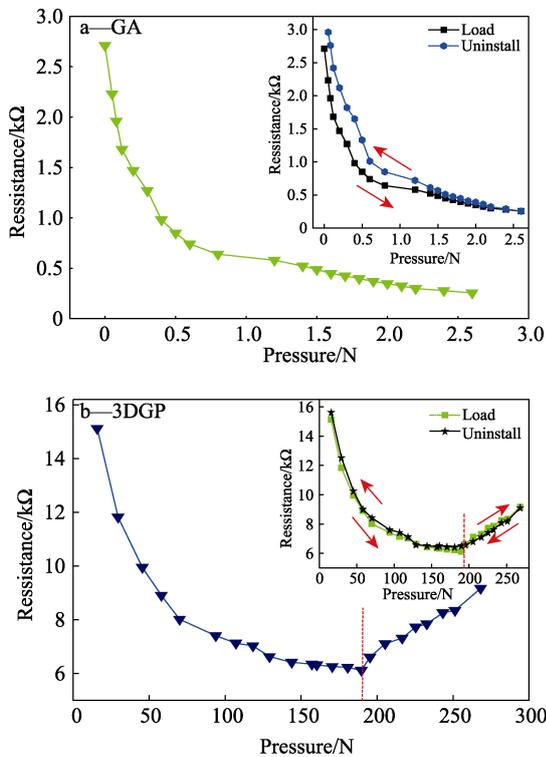


图 6 样品的压阻特性曲线

Fig. 6 Piezoresistive characteristic curves of samples

从图 6a 中看出，GA 表现出负压阻效应并具有超低压力敏感性，压力敏感区间在 0~0.75 N，且在 0.1~0.5 N 内具有良好线性度，根据图 6a 中内插图的加载和卸载过程得到 GA 的迟滞性系数为 24.5%。而由图 6b 可知，3DGP 材料表现出两种压阻效应，负压阻效应压力敏感区间 0~130 N，且在 20~70 N 内具有良好线性度，而超过 190 N 后区间又表现出正压阻效应，其压力敏感区间 190~270 N，在 220~250 N 内具有良好线性度，根据图 6b 中内插图得到 3DGP 的迟滞性系数为 8.7%。

与 GA 相比较，3DGP 同时具备了两种压阻效应，压力敏感区间存在差别并且迟滞性系数值降低了 15.8%。其主要原因是自组装形成完整连续三维网络结构时 GO 片层的堆砌会存在微孔隙，0~190 N 压缩时孔隙变小让导电网络骨架接触点增多，为电子迁移提供了更多路径，此压力区间表现出负压阻效应；而 190 N 之后表现的正压阻效应是因为纵向压缩中 PU 材料横向膨胀，导致六边形单元网络骨架向两边延伸，会出现导电网络骨架不连续性和连接面积减小，降低了电子迁移时的有效通道。PU 填充三维网络骨架后改善了片层连接点的脆弱性，因此，3DGP 具有更小的迟滞性系数。

3 结论

(1) 通过调节 PU 的软硬度改变黏度并改善流动性，促使 PU 在真空浸渍条件下良好浸渍冷冻干燥协同水热还原法制备的气凝胶，并通过 SEM 微观结构形貌表征，表明成功地得到三维石墨烯网络结构与聚氨酯互咬合型复合弹性体。

(2) 结合 Raman、FTIR 光谱分析，可知 GO 在 EDA 的作用下片层上含氧官能团活化缩合脱水 $\pi-\pi$ 键重组，自组装形成六边形结构的规整蜂窝状三维网络骨架结构，其孔径约 0.8 mm，并且根据 GA 与 3DGP 的 SEM 图可知两者咬合状态良好。

(3) 热稳定性研究中失重为 5%时，3DGP 较 PU 热分解温度提升了 45 °C，与文献[24]、[25]中石墨烯基复合材料相比，其热稳定性明显增强；压阻效应测试中 GA 具备超低压力 (0.1~0.5 N) 敏感性，但因片层间连接点较脆弱导致迟滞性 (24.5%) 较大，而 3DGP 因基体材料的黏弹性迟滞性低至 8.7%，并且因独特的网络骨架和间隙让其在 0~190 N、190~270 N 区间表现出不同压阻效应，将其作为力敏检测装置的柔性基底材料具有很大应用前景。

参考文献:

- [1] Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I. Intrinsic ripples in graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(11): 858-861.
- [2] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, Few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 30-35.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [4] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [5] Liu Xiaping (刘霞平), Wang Huicai (王会才), Sun Qiang (孙强), et al. Research progress of graphene and 3D graphene composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2018, 37(1): 168-174.