

# 石墨烯/二氧化硅三维杂化材料的制备及其在改性酚醛泡沫中的应用

罗霞 俞科静 钱坤

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

**文 摘** 为了得到结构和力学性能良好的酚醛泡沫, 利用原位生成的方法制备了石墨烯/二氧化硅 (GNPs/SiO<sub>2</sub>) 杂化材料, 并将其用于酚醛泡沫的制备当中。对杂化材料进行了红外光谱分析, 透射电镜以及 X 射线衍射分析, 验证了石墨烯表面 SiO<sub>2</sub> 球体 (粒径在 150 ~ 180 nm) 的存在。对泡沫的结构和压缩性能进行对比分析, 发现三维杂化材料相比二维石墨烯能够更好的改善酚醛泡沫的泡孔结构, 杂化材料为 0.5wt% 时, GNPs/SiO<sub>2</sub> 改性酚醛泡沫的泡孔尺寸更小, 结构更均匀; 同时杂化材料改性酚醛泡沫表现出更优异的力学性能, 其压缩强度和弹性模量分别达到 0.22 和 4.1 MPa, 比纯酚醛泡沫分别提高了 91% 和 86%。

**关键词** 杂化材料, 酚醛泡沫, 泡孔结构, 力学性能

中图分类号: TQ328.2

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.05.003

## Fabrication of GNPs/SiO<sub>2</sub> Hybrids Materials and Their Application in Phenolic Foams Modification

LUO Xia YU Kejing QIAN Kun

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

**Abstract** In order to prepared the phenolic foams with excellent cell structure and mechanical properties, the graphene/silica (GNPs/SiO<sub>2</sub>) hybrid materials were prepared by the method of in situ formation. The graphene and GNPs/SiO<sub>2</sub> hybrid materials were used in the preparation of phenolic foams. The cells structure and compression properties of the phenolic foams were analyzed, and found that hybrid materials can improved the bubbles structure and mechanical properties more effectively. and the Infrared Spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis were conducted and confirmed the silica spheres were formed on the surface of the GNPs. The silica shows a particle size of 150-180nm. The phenolic foams showed more uniform cell structure and small cell size when the content of hybrid materials was 0.5wt%. GNPs/SiO<sub>2</sub> modified phenolic foams showed the excellent mechanical properties than the graphene modified phenolic foams. The compressive strength and modulus of 0.5wt% graphene/SiO<sub>2</sub> modified phenolic foams was 0.22 and 4.11MPa, which has increased by 91% and 86%, respectively, compared to the pure phenolic foams.

**Key words** Hybrid materials, Phenolic foams, Cells structure, Mechanical property

### 0 引言

石墨烯的特殊结构赋予它很多优异的性能, 理论比表面积达到了 2 630 m<sup>2</sup>/g, 强度达到 130 GPa, 热导

率约为 5 300 W/(m·K), 是世界上已知的导热性能最好的材料<sup>[1]</sup>。在石墨烯被成功制备之后, 其优异的力学性质、导电性能被广泛应用于复合材料领域当

收稿日期: 2017-04-27

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (JUSRP51505, JUSRP51718A); 江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目 (BY2015019-33, BY2016022-07); "十三五" 国家重点研发计划项目 (2016YFC-0304301, 2016YFB0303200); 江苏省科技成果转化项目 (BA2016170, BA2016117); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD)

第一作者简介: 罗霞, 1990 年出生, 硕士, 研究方向: 纺织复合材料。E-mail: icey920329@126.com

通信作者简介: 俞科静, 1982 年出生, 副教授。E-mail: yukejing@jiangnan.edu.cn

中<sup>[2]</sup>。然而随着研究的深入,这种单一组分的二维材料已经无法满足人们的需求,杂化材料的出现克服了单一组分的缺点,其优异的电学,热学,光学,力学性能使其受到了广泛的关注<sup>[3]</sup>。杂化材料在提高材料力学性能方面具有良好的效果,江南大学郑余晨制备了石墨烯/碳纳米管杂化材料,并将其用于环氧树脂杂化材料当中,提高了环氧树脂的拉伸性能<sup>[4]</sup>。酚醛泡沫素有“保温材料之王”之称,具有优异的阻燃性能,且价格低廉,但是酚醛泡沫的力学强度低,这也限制了酚醛泡沫的使用<sup>[5-6]</sup>。本文利用石墨烯为原料,采用原位生成的方法,在石墨烯的表面接枝SiO<sub>2</sub>颗粒,并将杂化材料用于酚醛泡沫的增韧改性当中,并探究GNPs/SiO<sub>2</sub>三维杂化材料对酚醛泡沫结构和性能的影响,以期制备出力学性能优良的酚醛泡沫材料,将其用于航空航天领域。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

石墨烯(GNPs,厚度<5 nm,粒径5~20 μm)厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司;可发性酚醛树脂,苏州美克思科技发展有限公司;二环己基碳二亚胺(DCC, 99%), Tween 80,阿拉丁试剂有限公司;聚丙烯酸(PAA),天津大茂化学试剂厂;硅烷偶联剂(KH550),上海耀华化工有限公司;浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98wt%),浓硝酸(HNO<sub>3</sub>, 68wt%),氨水,四氢呋喃,正硅酸乙酯(TEOS),正戊烷、硅油、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;苯酚磺酸,南京大唐化工有限责任公司。

### 1.2 主要仪器与设备

电热鼓风干燥箱, W1A-4S型,南京沃环科技实业有限公司;万能材料试验机, 3385H型,美国Instron公司;扫描电子显微镜(SEM):SU1510型,日本Hitachi公司;全自动比表面积及孔隙度分析仪:Tri Star II 3020,美国麦克默瑞提克仪器公司;傅里叶红外光谱测试(FT-IR):NICOLET-10,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

### 1.3 GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料的制备

GNPs/SiO<sub>2</sub>采用原位生成的方法合成,先将石墨烯用混酸处理(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>=3:1),再将100 mg酸化后的石墨烯加入100 mL四氢呋喃溶液中,再加入100 mg的DCC,加入2.5 mL KH550,超声振荡2 h后,在氮气氛围下在60℃条件下反应24 h,得到硅烷偶联剂接枝的石墨烯,将100 mg硅烷偶联剂接枝的石墨烯加入20 mL的去离子水中水解12 h,再向其中加入100 mL的乙醇,0.3 g正硅酸乙酯,1.8 g氨水,在室温下反应8 h得到GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料。

### 1.4 杂化材料改性酚醛泡沫的制备

将GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料以0.2wt%、0.5wt%、1wt%的比例加入酚醛树脂(100 g)中,以3 000 r/min的速度搅拌均匀,在树脂中加入固化剂(苯酚磺酸, 14 g),发泡剂(正戊烷, 7 g),匀泡剂(Tween 80, 2 g),表面活性剂(硅油, 5 g)搅拌均匀后,放入模具中,75℃发泡2 h制备出GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料改性的酚醛泡沫;作为对比,制备出0.2wt%、0.5wt%、1wt%石墨烯改性酚醛泡沫。

## 1.5 测试方法

杂化材料的红外光谱分析:利用赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产的NICOLET-10型傅里叶红外变换光谱仪对实验产物进行表征,分析杂化材料的特征吸收峰,确定产物类型以及产物官能团。

杂化材料的透射电镜分析:利用日本日立公司生产的H-800-1型透射电子显微镜对杂化材料的表观形貌进行表征,观察GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料的形貌变化。

杂化材料的X射线衍射分析:为了进一步探究石墨烯以及GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料的晶体结构,利用德国布鲁克AXS有限公司的D8 X射线衍射仪对石墨烯以及杂化材料的结构进行分析,探究处理前后纳米材料晶体的变化。

杂化材料改性酚醛泡沫的泡孔结构分析:使用日本日立公司SU 1510型扫描电子显微镜观察杂化材料增强酚醛泡沫的截面,观察泡孔的分布、孔径、闭合情况等,通过对泡孔直径的大小和分布情况的分析,探究加入杂化材料对酚醛泡沫结构的影响。并将之与纯石墨烯改性酚醛泡沫的结构进行对比分析。

杂化材料改性酚醛泡沫的压缩性能分析:根据ASTM D1621-2010,使用万能材料试验机对GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料改性酚醛泡沫进行压缩性能测试,压缩速率为2.5 mm/min,试样尺寸为50.8 mm×50.8 mm×25.4 mm。每个样品准备五个试样进行测试。

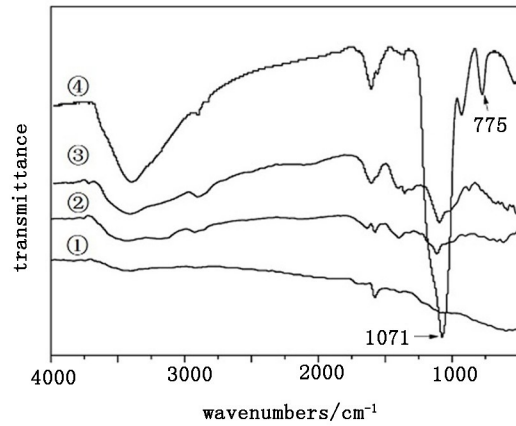
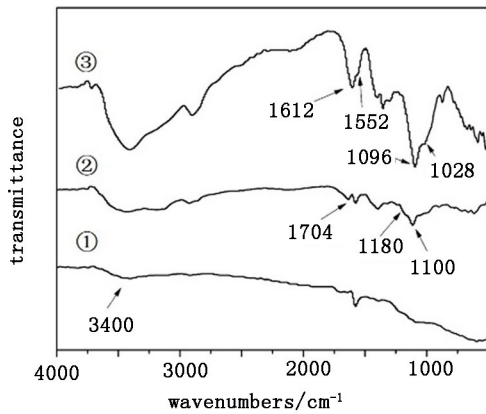
## 2 结果分析

### 2.1 杂化材料红外光谱分析结果

图1为杂化材料的红外光谱表征,从曲线①可以看出在经过酸化处理之后,石墨烯表面接枝了大量的羟基和羧基。从曲线②可以看出经过聚丙烯酸接枝之后,石墨烯上出现1 100和1 240 cm<sup>-1</sup>C—O—C的吸收峰,在曲线③中出现1 552和2 935 cm<sup>-1</sup>处分别出现N—H基团的弯曲振动和伸缩振动峰,1 612 cm<sup>-1</sup>处是酰胺中的C=O基团的吸收峰,同时,1 096和1 028 cm<sup>-1</sup>处分别是硅氧烷中Si—O基团和C—O基团的吸收峰,且2 935 cm<sup>-1</sup>处是由烷基的C—H基团伸缩振动引起的,这些都证明硅烷偶联剂已经接枝到石墨烯表面。在曲线④中出现1 071和795 cm<sup>-1</sup>分

别出现 Si—O—Si 的吸收峰和对称伸缩振动峰。曲

线④证明石墨烯表面已成功生长出 SiO<sub>2</sub>颗粒<sup>[7]</sup>。



① 官能化石墨烯; ② 聚丙烯酸接枝石墨烯;  
③ 硅氧烷接枝石墨烯; ④ 石墨烯/二氧化硅杂化材料

(a) 中间产物

(b) GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料

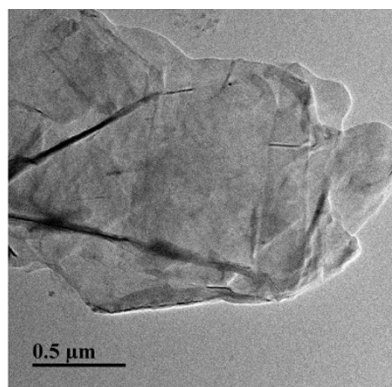
图 1 红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra

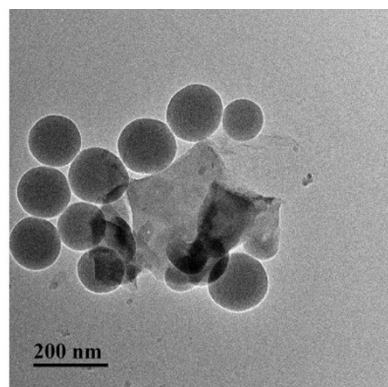
## 2.2 GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的微观形貌分析

石墨烯以及 GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的透射电镜图片如图 2 所示,从中可以看出原石墨烯呈片状,没有经过处理时,表面相对光滑,片层之间有相互堆叠的

现象。石墨烯片层经过反应过程中的超声及搅拌处理,已经剥离成单层石墨烯,且石墨烯片层上已经成功生长出 SiO<sub>2</sub> 颗粒,且 SiO<sub>2</sub> 呈相对均匀的球体,粒径约为 150 ~ 180 nm。



(a) 石墨烯



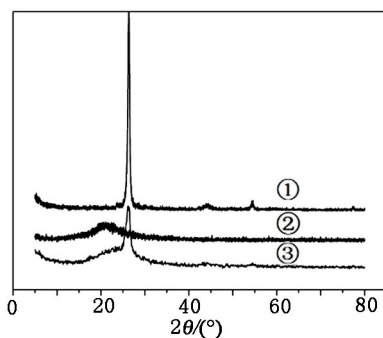
(b) 石墨烯/二氧化硅杂化材料

图 2 透射电镜图

Fig. 2 TEM images

## 2.3 杂化材料的 X 射线衍射分析

石墨烯、SiO<sub>2</sub> 与 GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 X 射线衍射图像如图 3 所示。



① 石墨烯; ② 二氧化硅; ③ 石墨烯/二氧化硅杂化材料。

图 3 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns

可以看出,石墨烯中仅在 26.5° 的位置处含有一个特征峰,该特征衍射峰表示的是石墨烯晶体(002)的特征衍射。从曲线③可以看出,由于反应过程中强酸的作用,GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料中石墨烯的晶体结构中特征衍射峰减弱,但是在 20° 附近出现了新的 SiO<sub>2</sub> 的较宽和较弱的特征峰,说明石墨烯上已经有 SiO<sub>2</sub> 的存在,且 GNPs/SiO<sub>2</sub> 中的 SiO<sub>2</sub> 呈无定形态,这种无定形 SiO<sub>2</sub> 具有多孔、高比表面积、分散性好的特点,可以较好的解决石墨烯在基体中团聚、难以分散等问题。

## 2.4 杂化材料改性酚醛泡沫的泡孔结构分析

图 4 为酚醛泡沫的泡孔结构扫描电镜图片,可以看出纯酚醛泡沫的泡孔分布不均匀,泡孔直径分布大致在 200 ~ 300 μm。图 4(b) ~ (d) 可见,当石墨烯

的含量在一定范围内时,随着石墨烯的加入,泡沫的泡孔分布越来越均匀,且平均直径呈现下降的趋势,泡孔的形状由椭圆形向圆形发展。但是随着石墨烯含量的增加,当加入量超过一定值后,泡孔的分布又开始变得不均匀,平均直径开始增大,泡孔尺寸开始向极端发展。当石墨烯的加入量为 0.5wt% 时,酚醛泡沫的孔径变得最小且最均匀。产生这种现象的原因是当粒子含量较少时,粒子在基体中能够较好的分散,作为异相成核剂,减小泡孔形成所需的自由能,从而形成更多更小且均匀的泡孔,当粒子含量大于一定值时,由于酚醛树脂黏度较大,较多的粒子容易在树脂中团聚,分散不匀,致使部分区域发泡不良,泡孔直径分布不均匀,甚至有极大或者极小的泡孔出现。

从图 4(e) ~ (g) 可以看出,GNPs/SiO<sub>2</sub> 改性酚醛泡沫和石墨烯改性酚醛泡沫具有相同的变化趋势,在添加量较小时,泡孔尺寸逐渐变得均匀,当添加量增加时,泡孔分布出现两个极端。对比石墨烯改性酚醛泡沫以及 GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料改性酚醛泡沫的泡孔

结构示意图,可以看出当粒子的加入量相同时,三维杂化材料改性酚醛泡沫的泡孔结构分布的更加均匀,泡孔的平均直径也更小。根据 Leung 提出在泡沫中<sup>[8]</sup>:

$$N_b(t) = \int_0^t J_{\text{hom}}(t') + A_{\text{het}}(t') J_{\text{het}}(t') dt'$$

$$\approx \int_0^t A_{\text{het}}(t') J_{\text{het}}(t') dt'$$

式中,  $N_b(t)$  表示异相成核形成的泡孔数量,  $A_{\text{het}}$  表示粒子的比表面积,  $J_{\text{het}}$  表示成核速率。从中可以得出:随着粒子比表面积的增加,异相成核形成的泡孔数量将增加。将石墨烯进行处理之后,在石墨烯表面生成 SiO<sub>2</sub>,形成三维杂化材料,材料的表面积大大增加,从而使发泡过程中形成的泡孔数量增加,同时 SiO<sub>2</sub> 这种亲水材料的存在解决了石墨烯在酚醛树脂中难以分散的难题,杂化材料在树脂中的分散性能更好,所以对泡孔结构的改善效果更佳明显<sup>[9]</sup>。

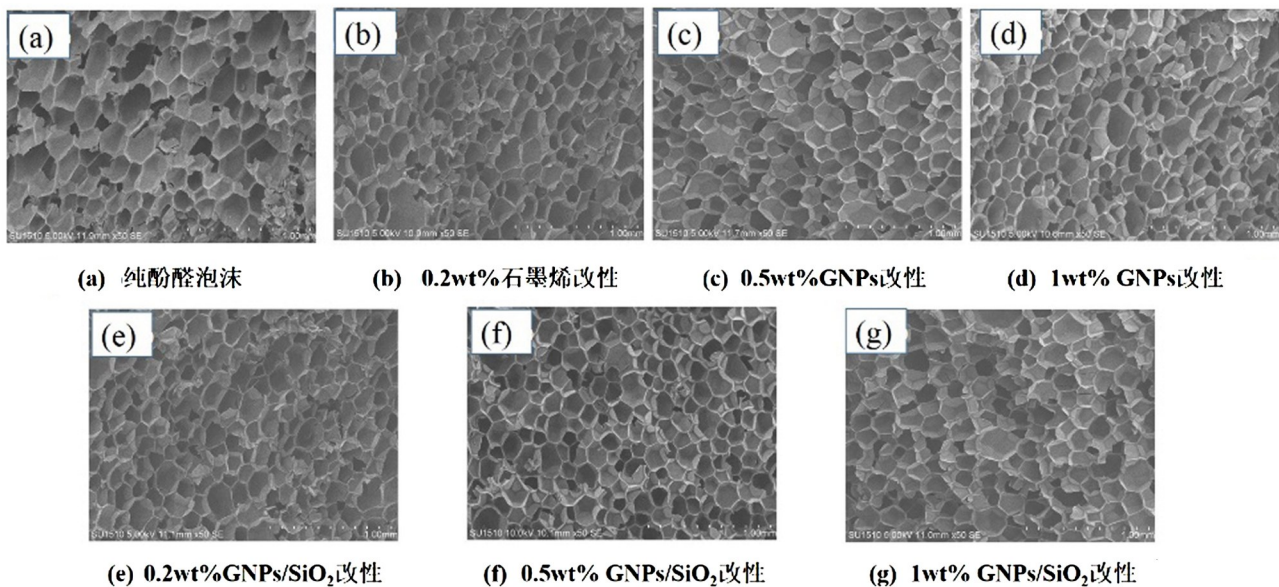


图 4 酚醛泡沫扫描电镜图

Fig.4 SEM images of phenolic foams

## 2.5 杂化材料改性酚醛泡沫的压缩性能分析

石墨烯改性酚醛泡沫以及 GNPs/SiO<sub>2</sub> 改性酚醛泡沫的压缩性能如图 5 所示,可以看出,当粒子加入量在 0.2wt% ~ 1wt%,随着粒子含量的增加,材料的压缩强度和弹性模量都呈现先增大后减小的趋势,这是因为在酚醛泡沫之中,承力的主要部分在于泡孔的棱柱部分,在施加压缩载荷时,泡孔棱柱用于抵抗材料的压缩变形,当加入粒子时,粒子作为异相成核剂在泡沫中起异相成核的作用,减小了成核自由能,使泡沫的泡孔数量增加,承力骨架变多,所以压缩性能

增强<sup>[10]</sup>。当 GNPs/SiO<sub>2</sub> 杂化材料的含量为 0.5wt% 时,酚醛泡沫的泡孔结构达到小且均匀的状态。杂化材料可以明显提高酚醛泡沫的压缩性能,当杂化材料的含量为 0.5wt% 时,酚醛泡沫的压缩强度和模量分别达到了 0.22 和 4.1 MPa,比纯酚醛泡沫分别提高了 91% 和 86%。当粒子的含量高于一定值时,粒子在树脂中不易分散均匀,且容易在树脂中团聚,导致部分区域泡沫成型不良,泡孔分布不匀,形成局部应力集中点,导致泡沫的压缩性能下降。

对比图 5 中石墨烯改性酚醛泡沫以及 GNPs/

SiO<sub>2</sub>杂化材料改性酚醛泡沫的压缩性能分析,可以看出,前者高于后者。这是因为杂化材料具有较大的比表面积,形成的泡沫泡孔尺寸更小,大小更均匀,同时GNPs/SiO<sub>2</sub>相比于石墨烯具有更好的亲水性,在树脂

中具有泡沫中承力骨架变多,所以三维杂化材料改性酚醛泡沫的压缩性能高于二维石墨烯改性酚醛泡沫<sup>[11]</sup>。

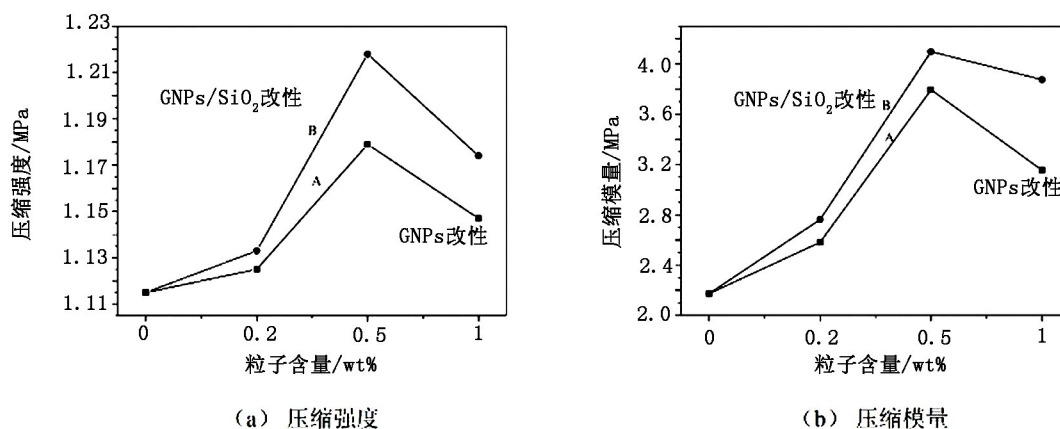


图5 压缩性能对比分析

Fig. 5 Comparison analysis of compressive property

### 3 结论

(1) 通过原位生成法成功在石墨烯表面生成SiO<sub>2</sub>颗粒,通过红外和X射线衍射可以观察到C—O—Si键和SiO<sub>2</sub>基团的存在,通过TEM可以观测到SiO<sub>2</sub>在石墨烯表面呈球形,且生成的SiO<sub>2</sub>的粒径在150~180 nm之间。

(2) 对比石墨烯和杂化材料改性酚醛泡沫的泡孔结构,发现杂化材料改性酚醛泡沫具有更均匀的泡孔结构,泡孔结构随着杂化材料的添加逐渐变得均匀,当杂化材料含量超过一定值后,泡孔尺寸开始向两极化发展,当GNPs/SiO<sub>2</sub>杂化材料的含量为0.5 wt%时,酚醛泡沫的泡孔结构达到小且均匀的状态。

(3) 杂化材料可以明显提高酚醛泡沫的压缩性能,当杂化材料的含量增加时,酚醛泡沫的力学性能呈现先增加后下降的趋势,当杂化材料的含量为0.5 wt%时,酚醛泡沫的压缩强度和模量分别达到了0.22和4.1 MPa,比纯酚醛泡沫分别提高了91%和86%。

#### 参考文献

[1] 胡耀娟,金娟,张卉,等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2073-2086.

[2] 匡达,胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 235-246.

[3] 吴俊青,俞科静,钱坤,等. 碳纳米管/石墨烯杂化材料改性环氧树脂力学性能研究[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 82-85.

[4] 郑余晨,俞科静,钱坤,等. 碳纳米管/酸化石墨烯杂化材料及其环氧树脂复合材料拉伸力学性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(2): 69-73.

[5] 李少堂,葛东彪,王书忠,等. 酚醛泡沫的增韧改性研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004(4): 39-42.

[6] 殷锦捷,戴英华. 增韧酚醛泡沫塑料的制备及填料对其性能的影响[J]. 上海塑料, 2010(2): 37-40.

[7] RAMEZANZADEH B, HAERI Z, RAMEZANZADEH M. A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO<sub>2</sub>-GO); fabrication of SiO<sub>2</sub>-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 303: 511-528.

[8] LEUNG S N, WONG A, WANG L C, et al. Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2012, 63: 187-198.

[9] SONG S A, CHUNG Y S, KIM S S. The mechanical and thermal characteristics of phenolic foams reinforced with carbon nanoparticles [J]. Composites Science and Technology, 2014, 103: 85-93.

[10] YANG S, LIU J, PAN F, et al. Fabrication of self-healing and hydrophilic coatings from liquid-like graphene@ SiO<sub>2</sub> hybrids[J]. Composites Science and Technology, 2016, 136: 133-144.

[11] YANG Z J, YUAN L L, GU Y Z, et al. Improvement in mechanical and thermal properties of phenolic foam reinforced with multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3): 1479-1488.