

# 不饱和树脂/石墨烯复合材料的制备及性能

石沫, 陈丹青, 陈国华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 采用球磨法制备不饱和聚酯树脂/石墨烯纳米复合材料,并对其力学性能、动态力学性能和导电性能进行研究.结果表明:石墨烯微片经过球磨被剥离成厚度低于 5 层的石墨烯;制备的不饱和聚酯树脂石墨烯复合材料与纯的不饱和聚酯树脂相比,当石墨烯的质量分数为 0.5%时,复合材料的拉伸强度、杨氏模量、弯曲强度均达到最大值,分别提高 44.99%,47.67%和 55.08%;复合材料的冲击性能基本不受石墨烯加入的影响;且复合材料的渗滤阈值为 6%.

**关键词:** 复合材料; 不饱和聚酯树脂; 石墨烯; 球磨; 力学性能

**中图分类号:** TB 332; TQ 323.4

**文献标志码:** A

不饱和聚酯树脂(UPR)是热固性树脂中使用量最多的,也是现代复合材料技术中最早使用的复合物基体.不饱和树脂具有强度高、质量轻、耐腐蚀、耐疲劳、工艺制作简单、价格低廉等优点,被广泛地应用于建筑、交通运输、造船工业、宇航工具等行业.不饱和树脂的高交联度使热固性树脂具有良好性能的同时,也使其具有硬而脆、冲击性差等缺点,严重影响了热固性树脂的应用.由于纳米粒子具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应与宏观量子隧道效应等,从而表现出一系列特殊的物理化学性质,这为解决以上问题提供了可能性<sup>[1-5]</sup>.石墨烯是一种碳原子以  $sp^2$  杂化轨道组成的二维材料,具有许多优异的性能,包括良好的力学性能、高热导率、大的比表面积和优良电子传输特性.这些性能使其广泛地应用于复合材料的改性中<sup>[6-10]</sup>.本文选用球磨法将石墨粉剥离成低于 5 层的石墨烯片,制成复合材料,同时研究了石墨烯质量分数对复合材料的力学性能、硬度、导电性能、动态力学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

912<sup>#</sup> 不饱和聚酯树脂(福建漳州亚邦化学有限公司);石墨烯微片 KNG-180(福建厦门凯纳石墨烯技术有限公司),厚度为 20~100 nm;环烷酸钴(上海国药集团化学试剂有限公司);过氧化丁酮(上海晶纯生化科技股份有限公司).

### 1.2 复合材料的制备

将石墨烯微片置于 90 ℃ 的真空干燥箱中干燥 24 h.取一定量的石墨烯(质量分数为 0.1%~7%)微片与不饱和树脂混合均匀,并将该混合物装入聚四氟乙烯球磨罐中.球磨罐中含有 300 g 的氧化锆球,其直径分别为 20,50  $\mu\text{m}$ ,质量比为 8:2.将 4 个体积为 100 mL 的聚四氟乙烯球磨罐置于球磨机中,连续球磨 2 h.将混合物过滤后,取出.在制得的石墨烯不饱和聚酯树脂混合物中,分别加入促进剂环烷酸钴和固化剂过氧化甲乙酮,快速机械搅拌 2 min,室温下抽真空,倒入硅胶模具中固化成型.

### 1.3 实验方法

1.3.1 力学性能测试 采用 CMT6000 型万能拉力机(深圳三思有限公司)进行拉伸强度和弹性模量

收稿日期: 2014-03-15

通信作者: 陈国华(1964-),男,教授,主要从事石墨的层层剥离、制备石墨烯与石墨烯微片及其复合功能材料的研究. E-mail:hdcgh@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51373059);福建省产学研重大项目(2013H6014)

的测试. 测试的拉伸样品按照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》制备. 在拉伸性能测试过程中, 设定样品的拉伸速度为  $2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

1.3.2 导电性测试 实验前, 用砂纸将样品打磨均匀. 若材料的电阻小于  $2\,000\text{ M}\Omega$ , 采用 UT70A 型数字多用表进行测试; 若材料电阻大于  $2\,000\text{ M}\Omega$ , 则采用 ZC36 型高阻仪进行测试. 用游标卡尺测量样品的长、宽、高, 通过公式换算成电阻率.

1.3.3 硬度测试 取导电性测试中打磨好的样品, 用 IX-D 型邵氏硬度计(广东艾力公司)进行测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯的结构表征

图 1 为将复合材料磨成粉末, 用环氧树脂包埋切片后得到的透射电镜图. 图 2 为将复合材料置于  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  的马弗炉中燃烧  $2\text{ h}$  后, 将粉末进行拉曼测试得到的结果. 由图 1 可以看出: 石墨烯微片被剥离成

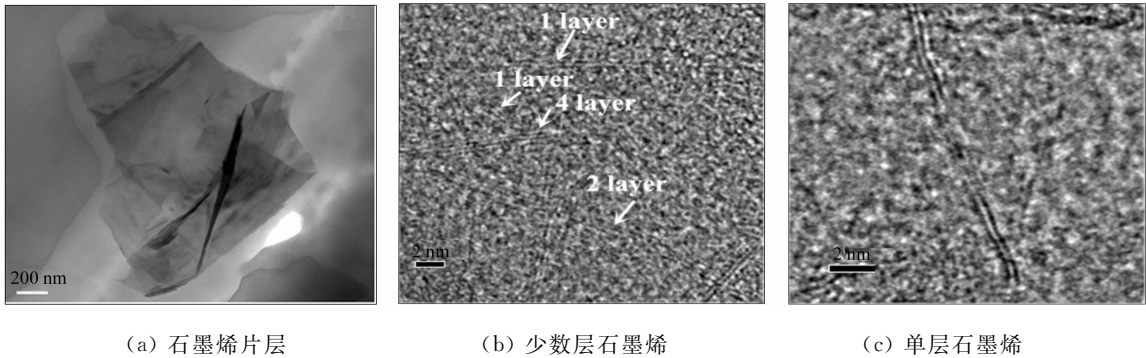


图 1 不饱和树脂/石墨烯纳米复合材料透射电镜图

Fig. 1 TEM image of unsaturated polyester resin/graphene nanocomposite

了褶皱的片状结构; 石墨纳米微片经过球磨过程被剥离成了低于 5 层的石墨烯片, 且均匀分散在基体中; 所得到的片层结构厚度约为  $0.4\text{ nm}$ . 由图 2 可以看出: 石墨烯微片的 D 峰、G 峰和 2D 峰分别为  $1\,348$ ,  $1\,579$  和  $2\,708\text{ cm}^{-1}$ . 由此可知: 球磨以后, D 峰消失, G 峰和 2D 峰红移. 通过对 2D 峰的半峰宽值进行计算, 得到其半峰宽为  $63.4\text{ cm}^{-1}$ . 可知复合材料中的石墨烯约为 4 层<sup>[11]</sup>. 这是由于在球磨过程中, 高速旋转产生的剪切力能够克服石墨层间的范德华力, 使其被机械剥离. 不饱和树脂的存在能很好的包裹住这些被剥离出来的石墨烯片, 防止二次团聚. 在球磨过程中, 石墨烯也均匀地分散在基体中.

### 2.2 力学性能

复合材料的力学性能与石墨烯质量分数之间的关系, 如图 3 所示. 图 3(a)~(d)分别为复合材料的拉伸强度( $R_m$ )和杨氏模量( $E_y$ )、弯曲强度( $R_t$ )和弯曲模量( $E_t$ )、冲击强度( $R_i$ )、硬度(HD)随着石墨烯质量分数( $w$ )变化的示意图. 由图 3(a), (b)可知: 复合材料的拉伸性能和弯曲性能都比纯不饱和聚酯树脂有不同程度的提高, 且呈现先增大后减小的趋势. 当石墨烯的质量分数为  $0.5\%$  时, 复合材料的拉伸强度、杨氏模量、弯曲强度均达到最大值, 分别为  $46.87$ ,  $4\,400.67$  和  $109.30\text{ MPa}$ . 与纯不饱和树脂相比, 复合材料的拉伸强度、杨氏模量、弯曲强度分别提高了  $44.99\%$ ,  $47.67\%$  和  $55.08\%$ . 当石墨烯的质量分数为  $3.0\%$  时, 复合材料的弯曲模量达到最大值为  $4\,377.60\text{ MPa}$ , 与纯不饱和树脂( $2\,768.95\text{ MPa}$ )相比提高了  $58.10\%$ . 随着石墨烯的加入, 复合材料的冲击性能并没有受到多大的影响. 复合材料的硬度随着石墨烯含量的增加呈现先增大后减小的趋势, 但其总体比纯不饱和树脂都有一定程度的增加.

由此可见, 石墨烯的加入能够明显的提高复合材料的力学性能. 这是由于石墨烯本身具有良好的机械性能和较大的比表面积, 能够很好的提高复合材料的力学性能. 球磨过程中, 剪切力  $\delta$  使石墨粉剥离

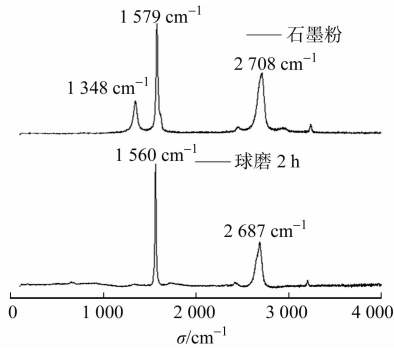


图 2 石墨与球磨 2 h 后复合材料中石墨烯拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of graphite and graphene sheet ball milling for 2 h

成石墨烯片的同时,也使石墨烯很好的分散在不饱和树脂中,不饱和树脂的存在能将形成的石墨烯片包裹住,防止二次团聚,应力分散均匀. 石墨烯与基体紧密的结合也是复合材料力学性能提高的重要原因. 这些因素能使应力从基体向石墨烯片转移. 石墨烯的大比表面积以及本身的褶皱机构,使石墨烯与不饱和聚酯树脂的接触面积增大,有利于最大化的使能力从基体向石墨烯转移. 从而使复合材料的力学性能大幅度提高.

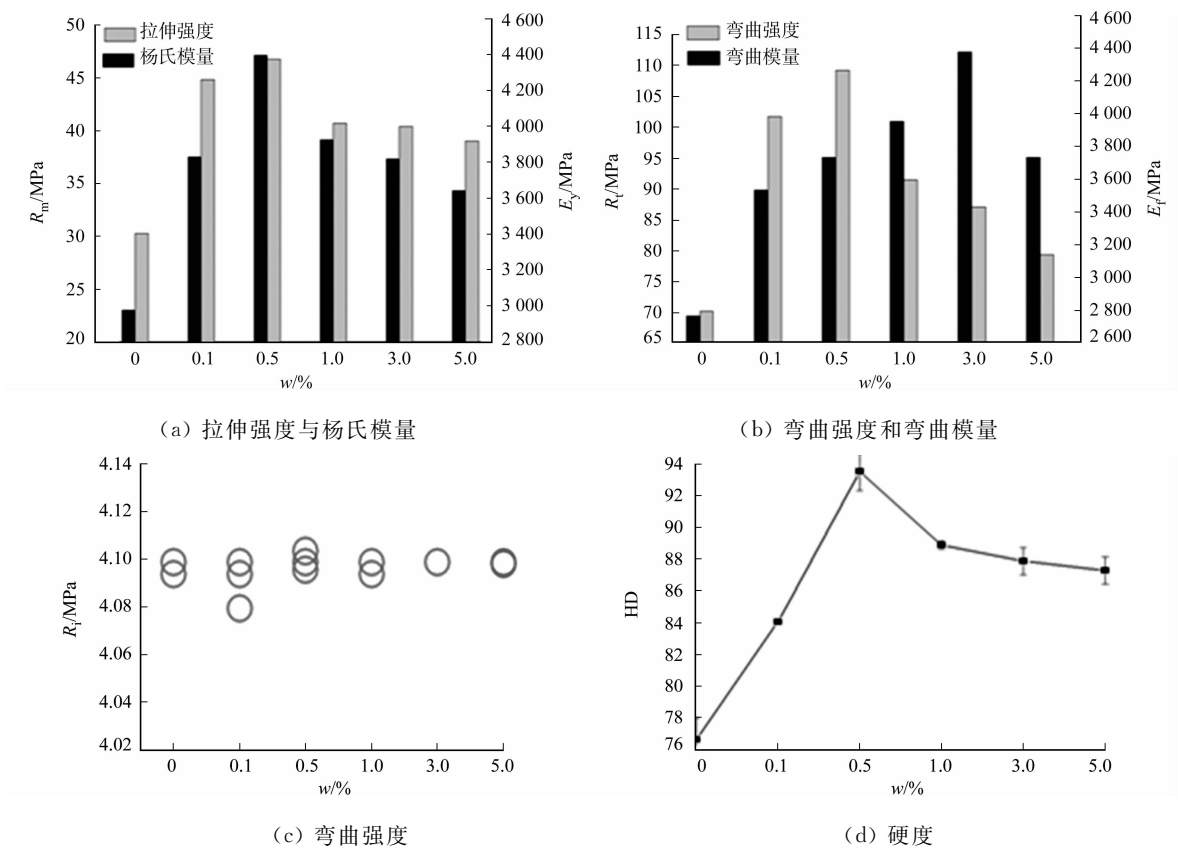


图 3 复合材料的力学性能与石墨烯质量分数之间的关系  
Fig. 3 Mechanical properties of nanocomposites vs filler loading

图 4 为复合材料的拉伸断面扫描电镜图. 由图 4(a)可知:该断面粗糙且有很多具有韧性特征的凹坑,石墨烯均匀的分散在基体中且有部分石墨烯已经被拔出. 由图 4(b)可以看出:石墨烯与复合材料的界面结合很紧密,这些都是复合材料力学性能增强的重要因素. 随着石墨烯含量的增大,力学性能出现减小的趋势,这是因为大量的石墨烯在一定程度上会阻碍不饱和树脂的固化,使树脂的交联度降低,力学性能下降<sup>[12-13]</sup>.

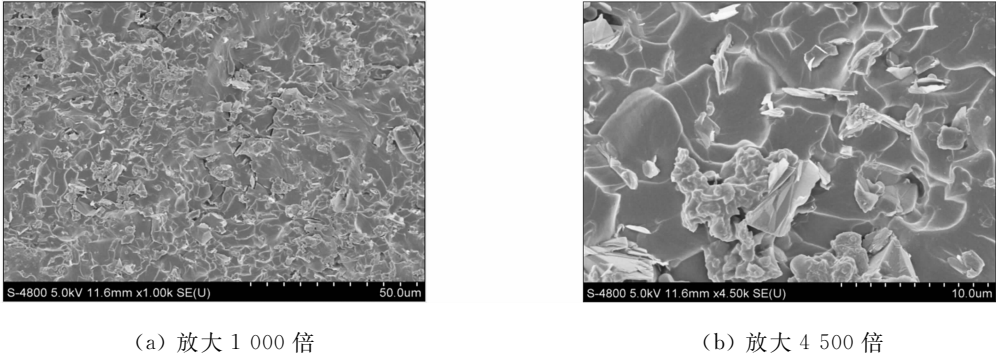


图 4 不饱和树脂/石墨烯纳米复合材料拉伸断面的扫描电镜图  
Fig. 4 SEM image of of tensile fracture of UPR/graphene samples

2.3 动态力学性能

图 5(a),(b)分别为当石墨烯质量分数不同时,复合材料的储能模量( $E'$ )与损耗因子( $\tan \delta$ ). 由图 5

(a)可以看出:当室温石墨烯质量分数为 0.3%时,储能模量最大为 2.36 GPa,比纯不饱和聚酯树脂树脂

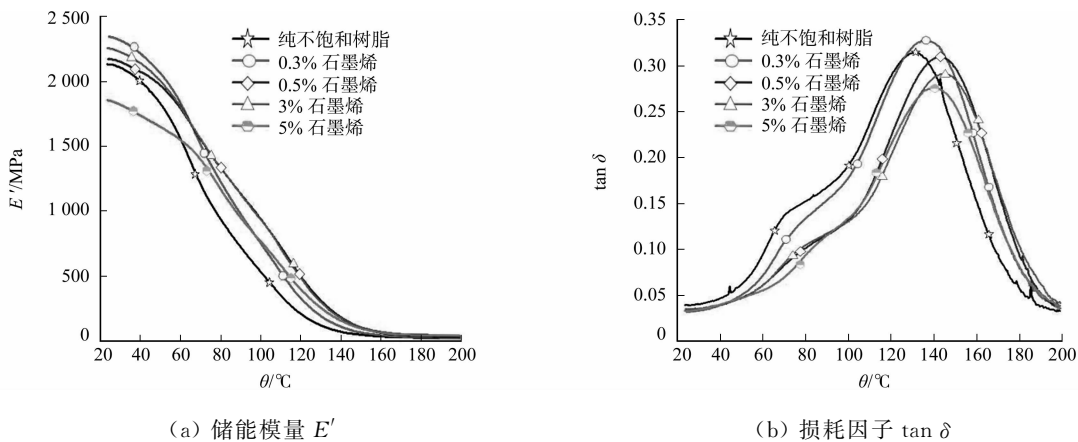


图 5 不饱和树脂/石墨烯纳米复合材料的动态力学性能

Fig. 5 Dynamic mechanical property curves of UPR/graphene nanocomposites

(2.12 GPa)提高了 11.3%;随着石墨烯的继续加入,储能模量开始减小;当石墨烯质量分数为 5%时,储能模量降到 1.86 GPa. 这可能是因为过量的石墨烯虽然使接触面积增大,但同时也不利于不饱和聚酯树脂的固化,使复合材料的交联度降低,从而降低复合材料的力学性能. 随着温度的上升,储能模量开始下降. 这是因为复合材料从玻璃态向橡胶态转变时,出现了储能耗散. 玻璃化转变温度( $\theta$ )是损耗因子的峰值. 从图 5(b)可以看出:纯不饱和聚酯树脂的玻璃化转变温度为 131 °C,石墨烯的加入使复合材料的玻璃化转变温度升高.

2.4 电学性能

不饱和聚酯树脂/石墨烯复合材料的电阻率( $\rho$ )与石墨烯质量分数( $w$ )之间的关系,如图 6 所示. 从图 6 可以看出:当石墨烯的质量分数低于 5%时,电阻率保持不变;当石墨烯的质量分数为 5%~8%时,电阻率迅速下降;当石墨烯质量分数大于 8%时,电阻率基本不随石墨烯含量的变化而变化. 这是由于石墨烯含量低时,石墨烯在树脂中是孤立存在的;当石墨烯质量分数达到 5%时,导电网络形成;当石墨烯质量分数为 6%时,电阻率迅速下降,此时达到渗滤阈值.

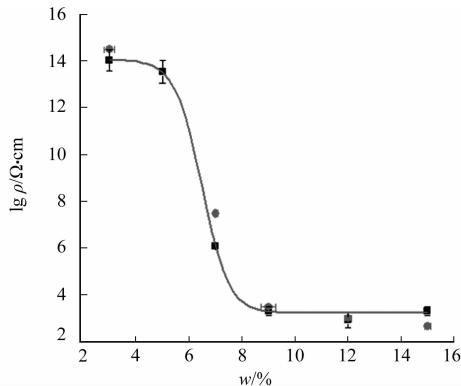


图 6 不饱和树脂/石墨烯  
纳米复合材料的体积电阻

Fig. 6 Volume resistivity of  
UPR/graphene nanocomposites

3 结论

采用球磨法能够将石墨烯微片剥离成石墨烯片,从而制备不饱和聚酯树脂/石墨烯纳米复合材料. 与纯不饱和聚酯树脂相比,制备的不饱和聚酯树脂/石墨烯纳米复合材料的拉伸强度提高了 44.99%,杨氏模量提高了 47.67%. 当石墨烯的质量分数为 0.5%时,复合材料的弯曲强度达到最大;当石墨烯质量分数为 3.0%时,复合材料的弹性模量达到最大. 这是因为球磨的作用使石墨烯均匀的分散在基体中,石墨烯微片与基体的接触良好,且石墨烯的褶皱结构增加了石墨烯与基体的接触面积. 不饱和聚酯树脂/石墨烯纳米复合材料的渗滤阈值为 6%,具有较好的导电性.

参考文献:

[1] BLEDZKI A K, GASSAN J. Composites reinforced with cellulose base fibers[J]. Prog Polym Sci, 1999, 24(2): 221-274.  
[2] DHAKAL H N, ZHANG Z, RICHARDSON M. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites[J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(6/7): 1674-1683.  
[3] ZHANG M, SINGH R P. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles[J]. Materials

Lett,2004,58(3/4):408-412.

[4] KORNMAN X,BERGLUND L A,STERTE A J. Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester[J]. Polym Eng Sci,1998,38(8):1351-1358.

[5] SINGH R P,ZHANG M,CHAN D. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction[J]. J Mater Sci,2002,37(4):781-788.

[6] NOVOSELOV K S,GEIM A K,MOROZOV S K,et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science,2004,306(5696):666-669.

[7] LEE C,WEI X D,KYSAR J W,et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science,2008,321(5887):385-388.

[8] STOLLER M D,PARK S,ZHU Yan-wu,et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Lett,2008,10(8):3498-3502.

[9] BALANDIN A A,GHOSH S,BAO W,et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett,2008,8(3):902-907.

[10] SENGUPTA R,BHATTACHARYA M,BANDYOPADHYAY S,et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites[J]. Prog Polym Sci,2011,36(5):638-670.

[11] HAO Yu-feng,WANG Ying-ying,WANG Lei,et al. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by raman spectroscopy[J]. Small,2010,6(2):195-200.

[12] KIM K S,JEON I Y,AHN S N,et al. Edge-functionalized graphene-like platelets as a co-curing agent and a nanoscale additive to epoxy resin[J]. J Mater Chem,2011,21(20):7337-7342.

[13] BAO Chen-lu,GUO Yu-qiang,SONG Lei,et al. In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements[J]. J Mater Chem,2011,21(35):13290-13298.

# Preparation and Properties of Unsaturated Polyester Resin/Graphene Composite

SHI Mo, CHEN Dan-qing, CHEN Guo-hua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Unsaturated polyester resin (UPR)/graphene nanocomposite was prepared by ball milling in this paper. The mechanical, conductivity properties and the dynamic mechanical properties of the composites were studied. It was found that the graphene in the composite was fewer than 5 layers. When the mass fraction of graphene is 0.5%, the tensile strength, the Young's modulus and flexural intensity of the composite material reached the maximum, respectively improved 44.99%, 47.67% and 55.08%. Their impact strength was not affected by the loading of graphene. The percolation threshold of the nanocomposite was 6%.

**Keywords:** composite material; unsaturated polyester resin; graphene; ball milling; mechanical property

(责任编辑: 黄晓楠      英文审校: 熊兴泉)