

硅烷功能化石墨烯/硅树脂纳米复合材料的制备与表征*

李吉 马文石**

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘要 先用乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)和二甲肼改性并还原氧化石墨烯(GO),制备A-171功能化的石墨烯(FG).研究表明A-171与GO上的羟基发生了反应,以共价键连接到了石墨烯的表面;FG能在四氢呋喃中均匀分散并且剥离成厚度约为0.9 nm的单一片层,其干燥后表面呈褶皱状.然后将FG与双组分硅树脂用溶液共混法制备了FG/硅树脂纳米复合材料.运用X射线衍射、扫描电子显微镜、动态热机械分析、拉伸试验等手段分析了复合材料的形态与性能,结果表明,与未处理过的石墨烯相比,FG在复合材料中有更好的分散和更强的界面作用.含0.5 wt% FG的复合材料的拉伸强度较硅树脂提高了87.7%,玻璃化温度提高了23.9℃,失重5%时的温度也提高了20.1℃.

关键词 功能化石墨烯,硅树脂,复合材料,拉伸强度,热稳定性

自石墨烯在2004年被报道以来,以石墨烯及其衍生物为填料的聚合物复合材料得到了科研工作者的广泛关注.将石墨烯及其衍生物加入到聚甲基丙烯酸甲酯^[1,2]、聚苯乙烯^[3,4]、聚丙烯^[5,6]、聚乙烯醇^[7,8]、环氧树脂^[9,10]等聚合物中,以改善它们的机械性能、热稳定性、导电性、耐磨性等性能.然而,由于石墨烯的高比表面积和片层之间很强的 π - π 作用,使得它难以均匀分散在聚合物基体中.而石墨烯能否在聚合物基体中均匀分散,并与基体之间产生较强的界面作用是影响复合材料性能的关键因素.为克服这一难题,通常对石墨烯表面进行化学修饰以改善它在溶剂和聚合物基体中的分散性,这为溶液共混法制备石墨烯填充的复合材料创造了条件^[4,6,9,10].并且,通过对石墨烯表面进行化学修饰,使其与聚合物基体之间产生化学作用,有助于高性能复合材料的制备^[9,10].

有机硅材料在日常生活中具有广泛的用途,研究有机硅与石墨烯及其衍生物的复合材料有重要意义.Wang等^[11]用氧化石墨烯(GO)与聚二甲基硅烷通过溶液共混法制备GO填充的室温硫化硅橡胶,并研究GO对硅橡胶热稳定性的提高;Verdejo等^[12]也用溶液共混法制备了GO填充的双组分有机硅泡沫材料,研究了复合材料的热稳定性、抗压缩性以及阻尼性能.在这些复合材料体

系中,GO与有机硅材料基体之间只有物理作用并没有化学键连接,作者也没有考查GO对硅橡胶拉伸性能等机械性能的影响;Yang等^[13]用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)改性的GO(f-GO)与APTS原位水解缩合,得到了f-GO增强的有机硅复合材料,尽管这种复合材料的压缩强度增大,但是这种材料太脆,很难有实际应用.

本文研究包括两部分内容,先用乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)和二甲肼改性并还原GO,制备A-171功能化的石墨烯(FG).然后将FG与含 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (A组分)和 $-\text{Si}-\text{H}$ (B组分)结构的2个有机硅组分在溶剂中共混,固化后制备得到FG/硅树脂纳米复合材料.在本复合材料中,FG不仅分散均匀,而且FG表面连接的一 $-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 结构在固化过程中能够与 $-\text{Si}-\text{H}$ 发生化学反应,因此,FG与硅树脂基体界面有很强的化学键结合.并采用紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、动态热机械分析(DMA)、热失重分析(TGA)、拉伸测试等手段分析了FG的组成、结构及FG/硅树脂纳米复合材料的形态、拉伸性能和热稳定性.

* 2012-07-06 收稿,2012-09-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 51072059)和广东省科技计划(项目号 2010A090200035, 2011A081301018)资助.

** 通讯联系人,E-mail:mewshma@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12204

1 实验部分

1.1 原料与试剂

A 组分硅树脂 ($M_w = 7.33 \times 10^4$, 乙烯基摩尔分数 2.15%), B 组分硅树脂 ($M_w = 7.38 \times 10^4$, 活性氢质量分数 0.8%) (自制); A-171 (广州市坚毅化工进出口有限公司); 二甲肼 (天津市博迪化工有限公司); 石墨粉 (上海胶体化工厂); 浓硫酸及高锰酸钾 (广东光华化学有限公司); 硝酸钠 (天津市福晨化学试剂厂); 双氧水 (广州化学试剂厂); *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) (江苏强盛化工有限公司); 四氢呋喃 (THF) (江苏强盛功能化学股份有限公司); 无水乙醇 (天津市富宇精细化工有限公司); 去离子水 (市售)。

1.2 GO 的制备

用 Hummer's^[14] 法制备 GO。首先将 2 g 石墨、1 g NaNO_3 、46 mL 98% 浓硫酸混合置于冰浴中, 搅拌 30 min, 使其充分混合, 称取 6 g KMnO_4 分次加入上述混合液中于 2℃ 以下继续搅拌 2 h 后, 移入 35℃ 温水浴中继续搅拌 30 min; 再缓慢加入蒸馏水 92 mL, 并将反应液控制在 98℃ 保持 15 min, 再加适量 30% H_2O_2 除去过量的氧化剂, 然后加入蒸馏水 140 mL 稀释, 趁热过滤, 依次用 0.01 mol/L HCl、无水乙醇和去离子水洗涤直到滤液中无 SO_4^{2-} 存在为止, 制得 GO。

1.3 FG 的制备

将 200 mg GO 超声分散在 100 mL *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中后移入 250 mL 四口烧瓶中, 通入 N_2 , 先后加入 1.18 g A-171 和 0.3 mL 二甲肼在 80℃ 下反应 24 h。反应完成后, 离心并用无水乙醇洗涤 3 次。最后将产物在 60℃ 下真空干燥 24 h, 得到 FG。

1.4 FG/硅树脂纳米复合材料的制备

将一定量的 FG 超声分散于四氢呋喃 (THF) 中形成稳定的分散液, 然后向该分散液中先后加入等质量的 A 组分和 B 组分硅树脂, 充分搅拌后, 将该混合液移入 60℃ 烘箱内, 直至混合物的质量不再减小, 说明溶剂全部挥发掉。冷却后, 向上述混合物中加入 5×10^{-6} 的催化剂氯铂酸, 搅拌均匀后移入真空箱中, 在真空下排气泡; 然后将混合树脂加入模具内先在 80℃ 下预固化 1 h, 然后在 160℃ 下固化 1 h, 得到 FG/硅树脂纳米复合材料。

1.5 测试表征

FTIR, 美国 Analect 公司的 RFX-65 型傅里叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 压片制样, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$; XPS, 英国 Kratos 公司 Axis Ultra DLD 型多功能 X-射线光电子能谱仪, 单色化的 $\text{AlK}\alpha$ 源 (Mono $\text{AlK}\alpha$), 能量 1486.6 eV, 10 mA \times 15 K, 束斑大小 $700 \times 300 \mu\text{m}$, 扫描模式 CAE, 所得能谱用 XPSPEAK4.1 软件分峰, 进行高斯-洛伦兹混合拟合; UV-Vis, 日本 Hitachi UV3010 紫外分光光度计, 波长范围 $200 \sim 600 \text{ nm}$; XRD, 日本理学 D/A 型 X-射线衍射分析仪, 连续记录扫描, 辐射管电压 40 kV, 管电流 40 mA, $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 扫描速度 $2 (\text{°})/\text{min}$, 扫描范围 $2^\circ \sim 60^\circ$; AFM, 日本 Seiko 仪器公司 SPI3800-SPA-400 型原子力显微镜, 矩形 Si_3N_4 探针, 轻敲模式。制样方法: 将浓度为 0.5 mg/mL 的 FG 的 THF 分散液稀释 10 倍后滴于云母片上, 在真空干燥箱中于 80℃ 下真空干燥 24 h; TEM, 日本 JEOL 公司的 JEM-100CM II 透射电子显微镜, 将浓度为 0.5 mg/mL 的 FG 分散液滴附到铜网上进行观察; TGA, 德国 NETZSCH TG 209 F1 型热分析仪, 氮气 ($40 \text{ mL}/\text{min}$) 氛围, 测试范围 $50 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ K}/\text{min}$; SEM, 荷兰 FEI 公司 Nava Nano SEM 430 超高分辨率场发射电子显微镜, 观察材料拉伸后的断裂面。DMA, 242C 型动态机械分析仪, 德国 NETZSCH 公司, 采用拉伸模式, 升温速率 $5 \text{ K}/\text{min}$, 氮气气氛, 频率为 1 Hz。拉伸测试, 美国 Instron 公司 Instron 5565 型万能材料试验机, 按 GB/T 582-1998 测试试样的拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率 $50 \text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FG 的组成与结构分析

图 1 是 GO 和 FG 分散在 THF 中测得的 UV-Vis 吸收光谱。GO 在波长 230 nm 处出现芳香环上 C—C 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的强吸收峰, 在 300 nm 处有 C=O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁而产生的较弱的吸收峰^[15]。GO 经硅烷功能化并还原后, 230 nm 处的吸收峰红移至 265 nm 处, 这说明了 FG 恢复了石墨烯的 sp^2 杂化结构^[16]。

GO 和 FG 的红外吸收光谱图 (图 2) 进一步反映了 GO 和 FG 之间的结构变化。GO 分别在 3433 和 1395 cm^{-1} 处有 OH 的吸收峰, 在 1730 和

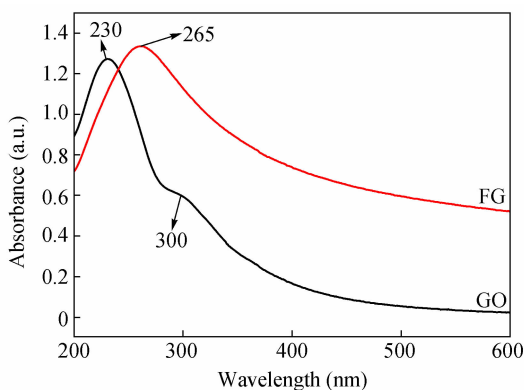


Fig. 1 UV-Vis spectra of FG and GO

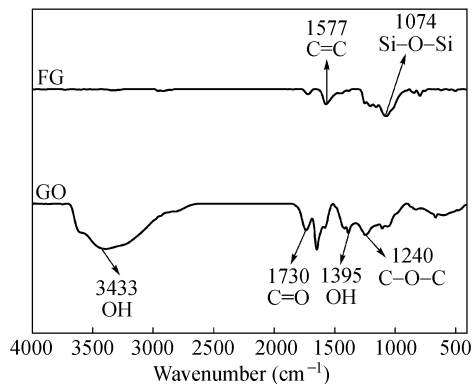


Fig. 2 FTIR spectra of GO and FG

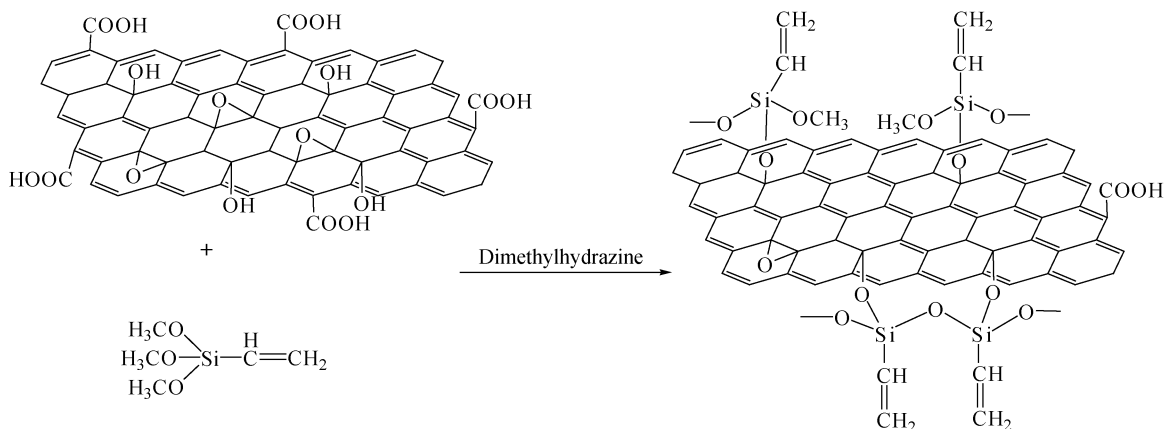


Fig. 3 The reaction approach and the structure of FG

1240 cm^{-1} 处有对应于 COOH 和 C-O-C (环氧基) 的吸收峰^[17-19]. GO 经硅烷功能化并还原后, OH 在 3433 cm^{-1} 附近宽而强的吸收峰基本消失了, 而其它含氧基团对应的吸收峰的强度也均明显减弱了, 这是因为 GO 上的 OH 与 A-171 中的 Si-OCH_3 发生了反应, 并且大部分含氧基团被还原, 恢复了碳原子的 sp^2 杂化结构所导致的. 相应的, FG 在 1577 cm^{-1} 处则出现了 C=C 的吸收峰^[18]. 此外, FG 在 1074 cm^{-1} 附近有强的吸收, 这是部分连在 FG 表面的 A-171 分子之间发生缩合反应生成的 Si-O-Si 结构所产生的. 制备 FG 的反应式如图 3 所示.

GO 和 FG 的 XPS 图谱能提供更精确的化学组成与结构信息. 对比 GO 和 FG 的 $\text{C}1\text{s}$ 能谱图 (图 4(a), 4(b)), FG 中对应 C-O-C , O-C=O 和 C-OH 结合态的峰强度均明显降低, 而结合能为 283.7 eV 和 285.4 eV 处出现了代表 C-Si 和 C-O-Si 结构的新峰^[20]. 图 4(c) 是 FG 的 $\text{Si}2\text{p}$ 能谱图. FG 在 102.0 eV 附近出现明显的

$\text{Si}2\text{p}$ 峰, 并且可分出结合能 101.8 eV 和 103.4 eV 处的 2 个峰, 它们分别代表着 A-171 分子与 FG 间的键合 ($\text{Si-O-C}_{\text{FG}}$) 和 A-171 分子之间的缩合 (Si-O-Si)^[21,22]. XPS 结果与上面红外光谱分析结果相吻合, 表明 FG 是表面上连接有 A-171 结构的石墨烯, 这有利于 FG 在溶剂和聚合物基体中均匀分散. XPS 对 FG 的元素分析结果进一步表明, 硅原子占 FG 中的原子百分比为 5.01% , 数据见表 1.

Table 1 Atomic percentages of GO and FG determined from XPS

Sample	C (atom%)	O (atom%)	Si (atom%)
GO	70.44	29.56	—
FG	86.00	8.99	5.01

2.2 FG 在溶剂中的分散状况

图 5(a) 是 GO 和 FG 浓度为 0.5 mg/mL 的 THF 分散液. GO 反应前后从亮黄色变为深黑色, 这也从侧面预示着 GO 发生了脱氧还原反应生成了 FG. FG 的 THF 分散液已经保存 2 个月, 仍没

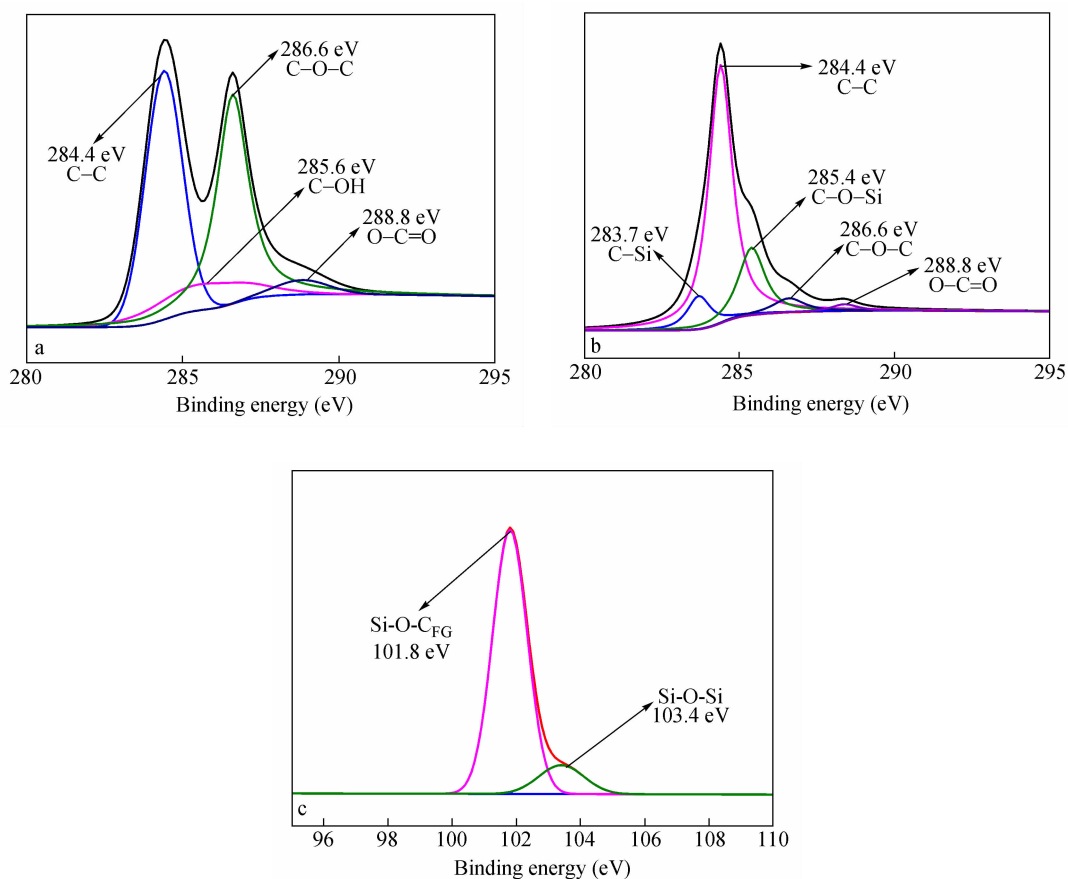


Fig. 4 C1s and Si2p XPS of GO and FG; (a) C1s of GO, (b) C1s of FG and (c) Si2p of FG

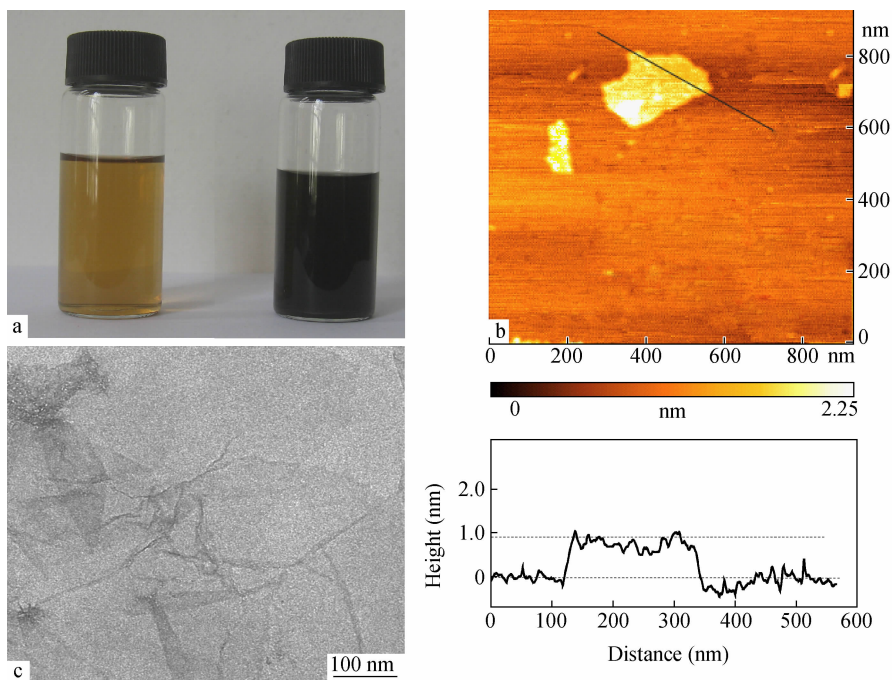


Fig. 5 (a) Dispersions of GO (left) and FG (right) in THF; (b) AFM image of FG and its height profile; (c) TEM image of FG

有产生沉淀,说明该 FG 在 THF 中有很好的分散性.将 FG 的 THF 分散液滴在铜网上,干燥后用

TEM 观察 FG 的形貌,得到图 5(c),表明 FG 片层干燥后呈褶皱形态. FG 的 AFM 图(图 5(b))进一

步表明,FG 在 THF 中完全剥离成单一片层,其平均厚度约为 0.9 nm,比 GO 在水中的 0.6 nm 和用水合肼还原 GO 得到的石墨烯在 9:1 的 DMF/H₂O 混合溶液中的 0.7 ~ 0.8 nm 略大^[23],这可能是 FG 的表面上连接有 A-171 官能团造成的. FG 在 THF 中能以单层状态稳定分散为下一步通过分散液共混制备 FG/硅树脂纳米复合材料创造了有利条件.

2.3 FG 在复合材料中的分散性

图 6 中不同材料断面的 SEM 图可以反映出 FG 在硅树脂中的分散性. 硅树脂(图 6(a))的断面非常平整,添加 0.5 wt% FG 后的复合材料的断面也较为平整(图 6(c)),基本观察不到 FG 填料的团聚或者被拖曳出来,其高放大倍数照片

(图 6(d))进一步表明 FG 片层在硅树脂中均匀分散,图中箭头所指的应该就是分散在基体中的 FG 片层. 为了进行对比,用同样的方法制备了未改性而直接用二甲肼还原 GO 得到的还原石墨烯(RGO)^[24]填充的复合材料(图 6(b)),从图中可以看到 RGO 明显的团聚,说明 RGO 在硅树脂中没有很好分散. FG 之所以比 RGO 分散得好,是因为 FG 表面上连接有 A-171 活性官能团,一方面,提高了 FG 在 THF 中均匀分散性及其与硅树脂之间的相容性;另一方面,复合材料在加热固化过程中,FG 表面的 Si—CH=CH₂ 官能团能与硅树脂中的 Si—H 发生加成反应,形成化学键结合,更加有利于 FG 在硅树脂基体中的均匀分散和稳定.

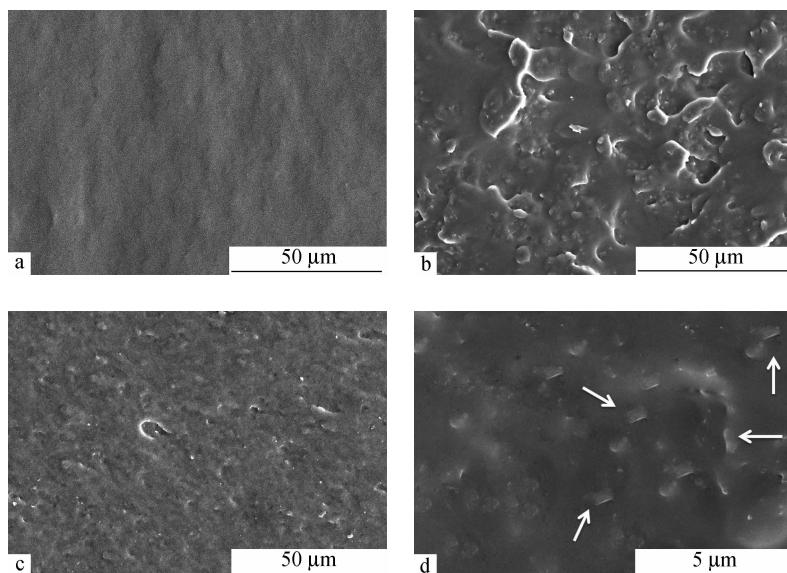


Fig. 6 SEM images of fractured sections of (a) silicone, (b) 0.5 wt% RGO/silicone, (c) 0.5 wt% FG/silicone at lower magnification and (d) 0.5 wt% FG/silicone at higher magnification

复合材料的 XRD 能进一步说明 FG 在基体中均匀分散. 图 7 中分别是 GO、FG、硅树脂及 FG/硅树脂的 XRD 图. 与 GO 相比,FG 的衍射峰出现在更高角度处($2\theta = 21.5^\circ$),这是由于 GO 表面含氧基团的脱除造成的,表明 FG 恢复了石墨烯结构. 硅树脂在 $2\theta = 12.2^\circ$ 处有一钝化的非晶衍射峰,这是由于硅树脂中存在局部规整结构而产生的. 0.1 wt% FG/硅树脂和 0.5 wt% FG/硅树脂的各个衍射峰与硅树脂的基本相似,且都没有出现 FG 的衍射峰,说明 FG 在硅树脂基体中的确是均匀分散的,没有产生团聚^[25]. 然而,含 FG 的复合材料的衍射峰与硅树脂的相比,向小角度偏

移了,这是因为 FG 进入了硅树脂分子链之间,造成分子链之间间隙增大了,说明 FG 与硅树脂间存在较强的作用力^[11].

2.4 复合材料的 DMA 和 TGA 分析

图 8 是硅树脂、0.5 wt% RGO/硅树脂及 0.5 wt% FG/硅树脂的正切角($\tan\delta$)随温度的变化曲线. 从曲线的顶峰所对应的温度可以得出材料的玻璃化温度(T_g). 从图中可以看出,0.5 wt% 的 RGO 和 FG 的加入分别使得硅树脂的 T_g 从 16.6℃ 提高到了 21.9℃ 和 40.5℃,FG 提高的幅度明显比 RGO 的大,这得益于 FG 在硅树脂基体中良好的分散及 FG 与基体间的化学作用.

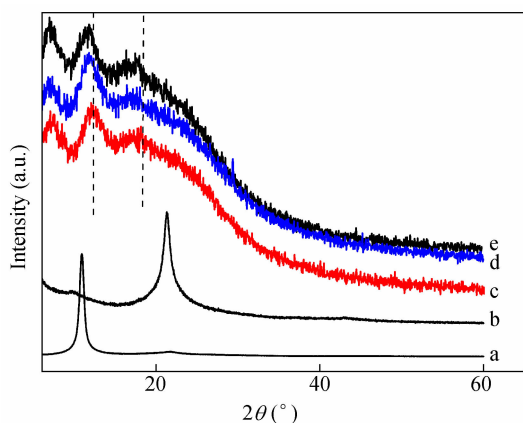


Fig. 7 XRD patterns of GO (a), FG (b), silicone (c), 0.1 wt% FG/silicone (d) and 0.5 wt% FG/silicone (e)

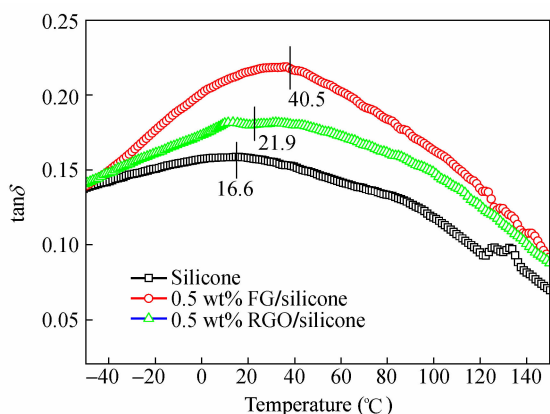


Fig. 8 DMA measurements of silicone, 0.5 wt% FG/silicone and 0.5 wt% RGO/silicone

图 9 是硅树脂、0.5 wt% RGO/硅树脂、0.5 wt% FG/硅树脂的 TGA 曲线. 加入 0.5 wt% RGO 或 FG 均能增加硅树脂的热稳定性, 失重 5 wt% 时的温度分别提高了 13.3°C 和 20.1°C. 一方面, RGO 和 FG 分散在硅树脂中阻碍了硅树脂分子链段的运动和热裂解; 另一方面, RGO 和 FG 都是具有高比表面积的片层结构, 有利于在硅树脂的表面形成炭层. 这些都有利于材料热稳定性的提高^[10, 26]. 相比较而言, FG 比 RGO 提高得更多, 这是由于 FG 比 RGO 在树脂中有更好的分散, 并且还和树脂分子间存在共价键作用. 这与前面 DMA 分析的结论一致.

2.5 复合材料的拉伸性能分析

从上面的分析可以看出, RGO 在硅树脂基体中分散困难, 形成较明显的团聚 (图 6(b)), 在复合材料中形成应力集中点, 对复合材料的机械性能起到破坏的作用. 如图 10 所示, RGO 的加入降低了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率, 当 RGO

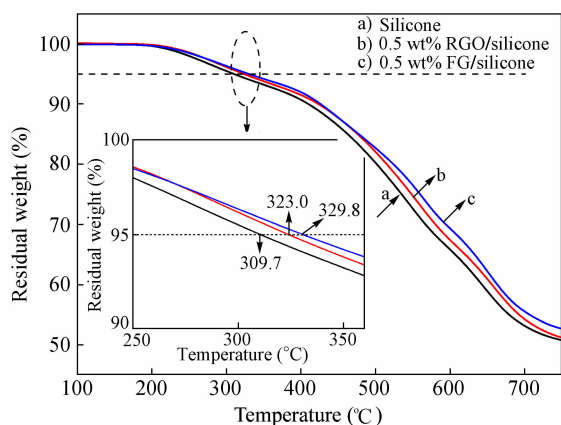


Fig. 9 TGA curves of silicone, 0.5 wt% FG/silicone and 0.5 wt% RGO/silicone

的添加量为 0.5 wt% 时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率仅有 0.4 MPa 和 7.0%, 较硅树脂的降低了 84.1% 和 79.4%, 基本失去了应用价值. 而 FG 与硅树脂基体有更好的相容性和更强的相互作用, 这对 FG 填充硅树脂改善其拉伸性能极为有利. 从图 10 中可以看出, 复合材料的拉伸强度随着 FG 含量的增加而增大, 当 FG 含量为 0.5 wt% 时, 复合材料的拉伸强度为 4.73 MPa, 比硅树脂提高了 87.7%. 复合材料的断裂伸长率则随

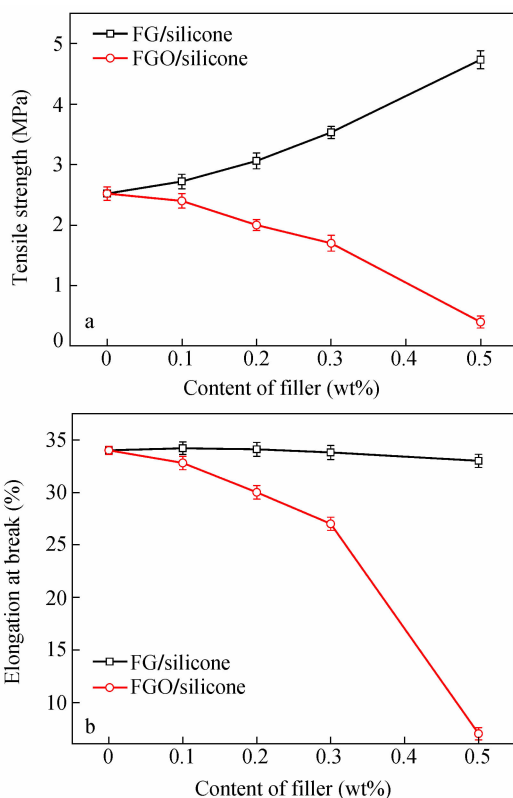


Fig. 10 Relationships of tensile strength and elongation at break with various FG and RGO concentrations

FG 含量的增大,先略有增加后下降,但是下降的幅度很小. FG 含量为 0.5 wt% 时的断裂伸长率比硅树脂的只降低了 3.0%,说明 FG 有效地提高了硅树脂的拉伸强度,并且对其延展性的破坏很小,改善了其综合力学性能. 造成复合材料断裂伸长率变化的原因是因为 FG 分散在硅树脂中相当于硅树脂的交联剂,增加了交联密度,阻碍硅树脂分子链段的运动.

3 结论

利用 A-171 与 GO 上羟基之间的反应,制备

了 A-171 功能化的石墨烯(FG). 由于 A-171 分子的引入,FG 能在 THF 中稳定分散,并且可以完全剥离,其平均厚度约为 0.9 nm. FG 经干燥后呈褶皱状的片层. FG 在双组分硅树脂中有良好的分散性能,并能与基体树脂之间形成共价键结合. 含 0.5 wt% FG 的复合材料比硅树脂的拉伸强度提高了 87.7%,玻璃化转变温度提高了 23.9℃,失重 5% 时的温度也提高了 20.1℃,表明添加少量的 FG 能有效提高硅树脂的拉伸强度和热稳定性.

REFERENCES

- 1 Ramanathan T, Stankovich S, Dikin D A, Liu H, Shen H, Nguyen S T, Brinson L C. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2007, 45(15): 2097 ~ 2112
- 2 Li Y, Kuan C, Chen C, Kuan H, Yip M, Chiu S, Chiang C. *Mater Chem Phys*, 2012, 134(2-3): 677 ~ 685
- 3 Eda G, Chhowalla M. *Nano Lett*, 2009, 9(2): 814 ~ 818
- 4 Ma H, Zhang H, Hu Q, Li W, Jiang Z, Yu Z, Dasari A. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012, 4(4): 1948 ~ 1953
- 5 Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal L. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(10): 2045 ~ 2051
- 6 Cao Y, Feng J, Wu P. *Carbon*, 2010, 48(5): 1683 ~ 1685
- 7 Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, Chen Y. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(14): 2297 ~ 2302
- 8 Zhao X, Zhang Q, Chen D. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357 ~ 2363
- 9 Bao C, Guo Y, Song L, Kan Y, Qian X, Hu Y. *J Mater Chem*, 2011, 21(35): 13290 ~ 13298
- 10 Wang X, Xing W, Zhang P, Song L, Yang H, Hu Y. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(6): 737 ~ 743
- 11 Wang X, Dou W. *Thermochim Acta*, 2012, 529: 25 ~ 28
- 12 Verdejo R, Barroso-Bujans F, Rodriguez-Perez M A, de Saja J A, Lopez-Manchado M A. *J Mater Chem*, 2008, 18(19): 2221 ~ 2226
- 13 Yang H, Li F, Shan C, Han D, Zhang Q, Niu L, Ivaska A. *J Mater Chem*, 2009, 19(26): 4632 ~ 4638
- 14 Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339 ~ 1339
- 15 Pham V H, Cuong T V, Hur S H, Oh E, Kim E J, Shin E W, Chung J S. *J Mater Chem*, 2011, 21(10): 3371 ~ 3377
- 16 Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3: 101 ~ 105
- 17 Ma Wenshi (马文石), Zhou Junwen (周俊文). *Chem J Chin Univ (高等学校化学学报)*, 2010, 31(10): 1982 ~ 1986
- 18 Liu J, Jeong H, Liu J, Lee K, Park J, Ahn Y H, Lee S. *Carbon*, 2010, 48(8): 2282 ~ 2289
- 19 Ma Wenshi (马文石), Zhou Junwen (周俊文), Lin Xiaodan (林晓丹). *Acta Chim Sinica (化学学报)*, 2011, 69(12): 1463 ~ 1468
- 20 Zarrin H, Higginst D, Jun Y, Chen Z, Fowler M. *J Phys Chem C*, 2011, 115(42): 20774 ~ 20781
- 21 Hou S, Su S, Kasner M L, Shah P, Patel K, Madarang C J. *Chem Phys Lett*, 2010, 501(1-3): 68 ~ 74
- 22 Vast L, Mekhalif Z, Fonseca A, Nagy J B, Delhalle J. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(5): 880 ~ 889
- 23 Zhu Y, Stoller M D, Cai W, Velamakanni A, Piner R D, Chen D, Ruoff R S. *ACS Nano*, 2010, 4(2): 1227 ~ 1233
- 24 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, 2006, 444: 282 ~ 286
- 25 Wang Z, Tang X, Yu Z, Guo P, Song H, Du X. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(3): 368 ~ 376
- 26 Cai D, Song M. *J Mater Chem*, 2010, 20(37): 7906 ~ 7915

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILANE FUNCTIONALIZED GRAPHENE/SILICONE NANOCOMPOSITES

Ji Li, Wen-shi Ma

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Functionalized graphene (FG) was firstly synthesized by reacting graphene oxide (GO) nanosheets with vinyl trimethoxy silane (A-171) and simultaneously reducing by dimethylhydrazine in dimethylformamide (DMF) solvent. Investigation results confirmed that the A-171 molecules were attached on the surface of FG sheets by Si—O—C, meanwhile most of residual oxygen-containing functional groups of GO were reduced and the sp^2 -hybridized structure of graphene was restored. The introduction of A-171 molecules led to an excellent dispersibility and completely exfoliation of FG with a thickness of about 0.9 nm in the tetrahydrofuran (THF) solvent. Subsequently, FG/silicone composites were prepared *via* solution blending method. Finally, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dynamic mechanical analysis, thermogravimetric analysis and tensile test were performed to measure the morphology and properties of the FG/silicone composites. Results showed that compared with untreated graphene, FG had a better dispersion in the composites, as well as a stronger interfacial adhesion with silicone matrix. The tensile strength of the composites increased with increasing FG content. When the content of FG reached 0.5 wt%, the composite showed a tensile strength of 4.73 MPa, which is 87.7% higher than that of neat silicone. The 5% weight loss temperature and the glass transition temperature of the composite exhibited a 20.1 K and 23.9 K increase by addition of 0.5 wt% FG.

Keywords Functionalized graphene, Silicone, Composites, Tensile strength, Thermal stability